

Studii asupra performanțelor pilelor de combustie metanol/aer(oxigen)și borohidrură/aer(oxigen) echipate cu electrolit polimer solid

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor inginer
la
Universitatea "Politehnica" din Timișoara
în domeniul INGINERIE CHIMICĂ
de către

Chim. Narcis Mihai Duțeanu

Conducător științific:	Prof.dr.ing. Nicolae Vaszilcsin
Referenți științifici:	Prof.dr.ing. Ciprian Radovan CP1.dr.ing. Nicolae Mirica Prof.dr.ing. Corneliu Mircea Davidescu

Ziua susținerii tezei: 16.03.2007

BUPT

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|------------------------|---|
| 1. Automatică | 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații |
| 2. Chimie | 8. Inginerie Industrială |
| 3. Energetică | 9. Inginerie Mecanică |
| 4. Ingineria Chimică | 10. Știința Calculatoarelor |
| 5. Inginerie Civilă | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 6. Inginerie Electrică | |

Universitatea „Politehnica” din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2007

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității „Politehnica” din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221
e-mail: editura@edipol.upt.ro

Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată în urma cercetărilor desfășurate în *Departamentul de Chimie Aplicată și Ingineria Compușilor Anorganici și a Mediului* din Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului a Universității „Politehnica” din Timișoara, *Laboratorul de Electrochimie, Coroziune și Ingineria Proceselor Electrochimice* între anii 2001 și 2006. O parte din determinările experimentale au fost efectuate în cadrul centrului de cercetare *Fuel Cells and Energy Systems* din Universitatea Newcastle upon Tyne între aprilie și august 2006.

Tema abordată în cadrul tezei de doctorat – pile de combustie cu metanol și borohidruură de sodiu – este circumscrisă preocupărilor generale de protecție a mediului înconjurător prin reducerea emisiilor toxice la generarea energiei. În decursul evoluției societății umane au fost dezvoltate numeroase modalități de producere a energiei primare. Astăzi putem afirma că sunt deja cunoscute limitările mijloacelor clasice de producere a energiei primare. Cu actuala viteză de consum a energiei, zăcămintele de combustibili fosili (cărbune, gaze, petrol) vor fi epuizate într-un viitor nu prea îndepărtat. Majoritatea procedeele clasice de producere a energiei au la bază arderea combustibililor fosili, ceea ce are ca efect eliminarea de CO_2 , NO_x , respectiv SO_x în mediul înconjurător. Acumularea acestor produși secundari în mediu înconjurător duce la apariția unor grave dezechilibre în ecosistem. Pe lângă apariția ploilor acide, a smogului, s-a constatat și apariția efectului de seră, care afectează în mod nedorit viața pe pământ.

Pilele de combustie permit transformarea energiei chimice direct în energie electrică fără a trece printr-o etapă intermediară, ceea ce are ca efect o creștere considerabilă a randamentului de producere a energiei electrice. Cercetările efectuate în acest domeniu au ca obiectiv reducerea prețului de cost al ansamblurilor electrod – membrană, astfel încât, pilele de combustie să reprezinte o alternativă viabilă de producere a energiei.

Timișoara, ianuarie 2007

Chim. Narcis – Mihai Duțeanu

BUPT

Mulțumiri deosebite se cuvin conducătorului de doctorat Prof.univ.dr.ing. Nicolae Vaszilcsin, pentru competența cu care m-a îndrumat pe întreaga durată a elaborării tezei, Prof.univ.dr. Keith Scott pentru șansa de a lucra în cadrul colectivului de cercetare din „School of Chemical Engineering and Advanced Materials” – Newcastle upon Tyne University, colegilor din laboratorul de Electrochimie.

Multe mulțumiri familiei pentru susținerea oferită.

Duțeanu , Narcis Mihai

Studii asupra performanțelor pilelor de combustie metanol/aer (oxigen) și borohidruură/aer (oxigen) echipate cu electrolit polimer solid

Teze de doctorat ale UPT, Seria 4 Nr. 2, Editura Politehnica, 2007, 217 pagini, 107 figuri, 40 tabele.

ISSN: 1842-8223

ISBN: 978-973-625-437-6

Cuvinte cheie:

Pile de combustie, pila de combustie directă cu metanol – DMFC, pila alcalină de combustie directă cu metanol – DAMFC, borohidruură de sodiu, pila de combustie directă cu borohidruură de sodiu – DBFC.

Rezumat,

Lucrarea abordează un domeniu de interes și actualitate reprezentat de obținerea unor noi surse de energie nepoluante și cu randamente ridicate. Au fost efectuate cercetări în privința optimizării ansamblurilor electrod membrană utilizate în pilele de combustie directă cu metanol. Ulterior a fost studiată influența parametrilor de operare asupra performanțelor pilelor de combustie directă cu metanol, pilelor alcaline de combustie directă cu metanol și a pilelor de combustie directă cu borohidruură de sodiu. Astfel a fost stabilită compoziția optimă a ansamblului electrod - membrană cât și condițiile optime de funcționare a pilelor de combustie studiate.

BUPT

Cuprins

BUPT

Introducere	9
Capitolul 1 – Considerații teoretice asupra pilelor de combustie	11
1.1. – Scurt istoric al pilelor de combustie	11
1.2. – Principiul de funcționare a pilelor de combustie	18
1.3. – Clasificarea pilelor de combustie	26
1.4. – Stadiul actual al cunoașterii în domeniu	29
1.4.1. – Pila de combustie cu electrolit alcalin	29
1.4.2. – Pila de combustie cu membrană schimbătoare de protoni	32
1.4.3. – Pila de combustie cu electrolit acid fosforic	35
1.4.4. – Pila de combustie cu electrolit din carbonați topiți	35
1.4.5. – Pila de combustie directă cu metanol	36
1.4.6. – Pila alcalină de combustie directă cu metanol	48
1.4.7. – Pila de combustie directă cu borohidruură de sodiu	49
1.5. – Materiale folosite la fabricarea electrozilor pilelor de combustie	52
Capitolul 2 – Construcția pilelor de combustie, rezultate preliminare	54
2.1. – Construcția pilei de combustie	56
2.2. – Materiale utilizate în construcția pilei de combustie	62
2.2.1. – Stratul gaz difuziv	63
2.2.2. – Stratul microporos	65
2.2.3. – Stratul de catalizator	67
2.2.4. – Electrolitul polimer solid	70
2.2.5. – Obținerea ansamblului electrod-membrană – MEA	75
2.3. – Modul de testare a pilelor de combustie	78
2.4. – Condiționarea pilelor de combustie și rezultatele preliminare	80
obținute	80
Capitolul 3 – Studii asupra pilei de combustie directă cu metanol (DMFC)	85
3.1. – Optimizarea ansamblului electrod-membrană	85
3.1.1. – Studii întreprinse	85
3.1.2. – Concluzii	96
3.2. – Influența parametrilor de lucru asupra performanțelor (DMFC)	98
3.2.1. – Influența temperaturii asupra performanțelor DMFC	98
3.2.2. – Influența concentrației MeOH folosit asupra	

6 Cuprins

performanțelor DMFC	106
3.2.3. – Influența debitului oxidantului asupra performanțelor	106
DMFC	116
3.2.4. – Influența debitului MeOH asupra performanțelor	116
DMFC	120
3.2.5. – Concluzii	126
Capitolul 4. – Studii asupra pilei alcaline de combustie directă cu metanol (DAMFC)	128
4.1. – Pila de combustie convențională	128
4.1.1. – Construcția pilei de combustie	128
4.1.2. – Materii prime și materiale	129
4.1.3. – Modul de lucru	131
4.1.4. – Rezultate și discuții	132
4.1.4.1. – Influența naturii catodului asupra tensiunii pilei	132
4.1.4.2. – Influența concentrației metanolului asupra tensiunii pilei	139
4.1.4.3. – Influența temperaturii asupra tensiunii pilei	142
4.1.4.4. – Concluzii	143
4.2. – Pila alcalină de combustie directă cu metanol	144
4.2.1. – Pila de combustie alcalină directă cu metanol echipată cu membrană cation schimbătoare – Nafion 117	146
4.2.2. – Pila de combustie alcalină directă cu metanol echipată cu membrană anion schimbătoare – ADP Morgan	151
4.2.2.1. – Influența temperaturii asupra performanțelor DAMFC	152
4.2.2.2. – Influența concentrației MeOH utilizat	155
4.2.2.3. – Influența debitului combustibilului utilizat asupra performanțelor DAMFC	161
4.2.3. – Concluzii	166
Capitolul 5.- Studii asupra pilei de combustie directă cu borohidruă de sodiu (DBFC)	167
5.1. – Pila de combustie echipată cu membrană de tip ADP	168
5.1.1. – Influența temperaturii asupra performanțelor	168

sistemului	168
5.1.2. – Influența concentrației borohidruirii de sodiu	174
5.1.3. – Influența concentrației NaOH	180
5.1.4. – Influența debitului borohidruirii de sodiu	185
5.1.5. – Stabilitatea DBFC	187
5.1.6. – Concluzii	188
5.2. – Pila de combustie echipată cu membrană de tip Nafion	190
5.2.1. – Influența temperaturii asupra performanțelor DBFC	190
5.2.2. – Influența concentrației borohidruirii de sodiu	196
5.2.3. – Concluzii	201
Capitolul 6. – Concluzii generale	204
Bibliografie	213

Listă simboluri și prescurtări:

BUPT

ADP – Morgane – membrană schimbătoare de anioni produsă de către Solvay SA Franța;

AFC – pilă de combustie alcalină;

CL – strat catalitic;

DAMFC – pilă alcalină de combustie directă cu metanol;

DBFC – pilă de combustie directă cu borohidruură de sodiu;

DMFC – pilă de combustie directă cu metanol;

GDE – electrod gaz difuziv;

GDL – strat gaz difuziv;

IPA – alcool izopropilic;

MCFC – pilă de combustie cu electrolit pe bază de carbonați topiți;

MEA – ansamblu electrod – membrană;

MPL – strat microporos;

MeOH – alcool metilic, metanol;

N117 – Nafion 117;

NaBH₄ – borohidruură de sodiu;

NaOH – hidroxid de sodiu;

PAFC – pilă de combustie cu electrolit acid fosforic;

PEM – membrană schimbătoare de protoni;

PEMFC – pilă de combustie cu membrană schimbătoare de protoni;

PFSA – acid perfluorosulfonic;

PTFE – politetrafluoretilenă;

SEM – microscopie electronică de scaning;

SOFC – pilă de combustie cu electroliți pe bază de oxizi solizi;

SPE – electrolit polimer solid;

TEM – microscopie electronică în transmisie

Introducere

BUPT

Simultan cu evoluția, omul a încercat să-și amelioreze condițiile de viață, astfel că, pentru a avea o viață cât mai confortabilă, omul începe să utilizeze energia artificială. Continua creștere a necesităților energetice - problema societății moderne - provocată de creșterea numărului consumatorilor (dezvoltarea industrială, creșterea numărului de consumatori casnici) reprezintă o problemă foarte delicată și de o deosebită importanță. Încă din cele mai vechi timpuri oamenii au fost preocupați de găsirea unor noi surse de energie.

În decursul evoluției societății umane au fost dezvoltate numeroase modalități de producere a energiei primare. Astăzi putem afirma că sunt deja cunoscute limitările mijloacelor clasice de producere a energiei primare. Cu actuala viteză de consum a energiei, zăcămintele de combustibili fosili (cărbune, gaze, petrol) vor fi epuizate într-un viitor nu prea îndepărtat [1]. Majoritatea procedeele clasice de producere a energiei au la bază arderea combustibililor fosili, ceea ce are ca efect eliminarea de CO_2 , NO_x , respectiv SO_x în mediul înconjurător [2]. Acumularea acestor produși secundari în mediu înconjurător duce la apariția unor grave dezechilibre în ecosistem. Pe lângă apariția ploilor acide, a smogului, s-a constatat și apariția efectului de seră, care afectează în mod nedorit viața pe pământ.

Până în prezent aceste lucruri nu au fost luate în calcul cu seriozitate sau nu au fost îndeajuns studiate. Astfel, paralel cu dezvoltarea dispozitivelor clasice, poluante, de producere a energiei primare, au fost întreprinse cercetări pentru dezvoltarea de surse energetice "prietenoase" cu mediul înconjurător. Spre exemplu, dispozitivele de producere a energiei pot funcționa pe baza: utilizării energiei solare, eoliene, a mareelor, utilizarea biomasei pentru producerea de energie, dar cea mai indicată modalitate de producere a energiei curate este reprezentată de pilele de combustie.

Pilele de combustie permit transformarea energiei chimice direct în energie electrică fără a trece printr-o etapă intermediară consumatoare de energie, ceea ce are ca efect o creștere considerabilă a randamentului de producere a energiei electrice.

Din punct de vedere funcțional pilele de combustie pot fi comparate cu acumulatorii, cu deosebirea că, în timp ce în cazul acumulatorilor energia chimică

este stocată în interiorul acestora sub forma diferitelor substanțe, în cazul pilelor de combustie reactivul este alimentat continuu. Această modalitate de producere a energiei, pe lângă faptul că este practic nepoluantă, are și randamente ridicate de transformare a energiei chimice în energie electrică [3].

Tema tezei de doctorat a fost axată pe studierea a trei tipuri diferite de pile de combustie (pila de combustie directă cu metanol, pila de combustie alcalină cu metanol și pila de combustie directă cu borohidru de sodiu) având ca scop optimizarea ansamblului electrod-membrană și în același timp determinarea parametrilor optimi de funcționare.

CAPITOLUL 1

CONSIDERAȚII TEORETICE ASUPRA PILELOR DE COMBUSTIE

1.1. Scurt istoric al pilelor de combustie

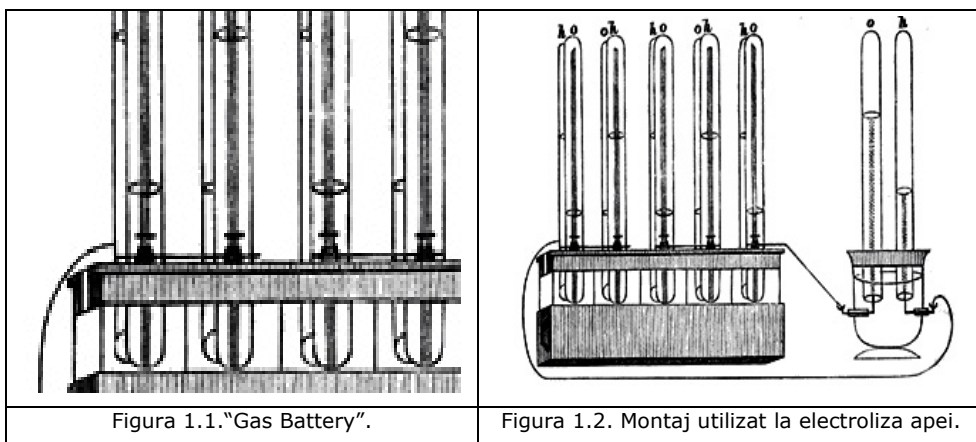
Chiar dacă pilele de combustie par să fie dispozitive "high tech", parcă desprinse din cărțile science-fiction, trebuie să precizăm că acestea au o istorie bogată fiind cunoscute de mai bine de 150 de ani. Aceste sisteme de conversie a energiei au apărut la începutul secolului XIX, când erau privite ca o curiozitate [1-3]. Astfel, între 1790 și 1840, încercarea de a explica modul de producere a energiei electrice a condus la divizarea oamenilor de știință în două tabere. Prima dintre tabere apăra teoria lui Volta, potrivit căreia generarea de energie se datora forței de contact (de natură fizică, ceea ce implica un contact fizic între materiale), în timp ce celălalt grup de cercetători considera că producerea de energie putea fi mai bine explicată în termeni chimici. Această controversă a fost puternic influențată de descoperirea principiului conservării energiei, a celei de-a doua legi a termodinamicii, a electronului, cât și a teoriei disociației electrolitice [5]. Astăzi este unanim acceptat faptul că o pilă de combustie este un dispozitiv de conversie electrochimică a energiei care folosește un combustibil (ex: hidrogenul, metanolul) pentru a produce energie electrică, apă și căldură [1].

Ideea pilei de combustie se leagă de numele lui H. Davy, un eminent electrochimist, care în 1807 a propus o teorie hibridă, în care procesele chimice aveau un rol important, dar care includea și noțiunile lui Volta potrivit cărora forța de contact era responsabilă de apariția fluxului electric [5].

Posibilitatea realizării acestor sisteme a fost demonstrată în 1839 de către W.R. Grove. Plecând de la faptul că în 1800 W. Nicholson și A. Carlisle au obținut H_2 și O_2 prin electroliza apei, Grove afirmă că cel mai important pas făcut până atunci ar fi transformarea hidrogenului și oxigenului în energie și apă [4]. Astfel, el a

12 Considerații teoretice asupra pilelor de combustie - 1

realizat prima pilă de combustie – "gas battery" [4]; aceasta folosea drept combustibil hidrogenul care era oxidat cu oxigen [1]. Efectuând electroliza acidului sulfuric cu electrozi de platină el observă că gazele rezultate (hidrogenul și oxigenul) erau active electrochimic și asigurau o diferență de potențial de aproximativ 1 V între cei doi electrozi. Astfel, prin introducerea unui capăt al electrozilor în acid sulfuric, în timp ce celălalt capăt se afla în contact cu gazul combustibil, respectiv oxidant, între aceștia se induce curent electric. "Bateria cu gaz" (prima pilă de combustie) realizată de către Grove este reprezentată în figura 1.1., iar dispozitivul utilizat la electroliza apei în figura 1.2 [4].



În 1843 Grove publică în "Philosophical Magazine and Journal of Science" un răspuns la scrisoarea lui Christian F. Schönbein care considera că în "bateria cu gaz" oxigenul nu participă la producerea energiei electrice și că aceasta este rezultatul combinării hidrogenului cu apa. În paginile revistei este publicată schema montajului și a pilei utilizate de el pentru electroliza apei, cât și rezultate obținute. Acest experiment a pus în evidență faptul că pentru producerea energiei electrice este necesară prezența atât a hidrogenului cât și a oxigenului [6].

Cercetările au fost continuate, iar în 1889 L. Mond și C. Langer utilizau electrozi confecționați din film de Pt perforată într-o celulă de combustie hidrogen - oxigen. Cu acest sistem ei au obținut o densitate de curent de 6 amperi / 900 cm² la o tensiune de 0,73 volți [7]. Încă de atunci, ei au semnalat faptul că se constată o scădere a reactivității negrului de platină în contact cu electrolitii. De asemenea, ei au întâmpinat dificultăți în utilizarea electrolitilor lichizi, dar au reușit să

prelungescă viața pilelor de combustie prin utilizarea unor materiale poroase îmbibate cu electrolit [1,6].

BUPT

În același timp cercetătorii din diferitele colțuri ale lumii (ca de exemplu Charles R. Alder Wright, C. Thompson, Louis Paul Cailletton, Louis Joseph Colardeau) încercau să dezvolte un dispozitiv similar. În urma cercetărilor întreprinse, au ajuns la concluzia că astfel de dispozitive de producere a energiei nu sunt rentabile, deoarece necesitau electrozi cu suprafață mare, care trebuiau să fie confecționați din metale prețioase [4].

Către sfârșitul secolului XIX interesul pentru producerea și comercializarea pilelor de combustie scade foarte mult datorită exploatării tot mai intense a combustibililor fosili, cât și dezvoltării foarte rapide a motoarelor cu combustie internă. Aceste lucruri fac ca pilele de combustie să rămână doar o curiozitate științifică [7,8].

Chiar și în aceste condiții, cercetările au fost continuate în vederea reducerii costurilor de producție, iar în 1913, K. Siegl a reușit pentru prima dată să scadă cantitatea de platină folosită la confecționarea pilelor prin depunerea acesteia pe cărbune [1].

În decursul timpului numeroși cercetători și-au îndreptat atenția înspre utilizarea electrolitelor topiți în pilele de combustie. Becquerel și Iablokov au folosit pentru prima dată electrolitii topiți într-o pilă de combustie [1]. De asemenea, la sfârșitul secolului XIX, Ostwald a reușit să înțeleagă rolul tuturor componentelor unei pile de combustie [4] și a demonstrat, pe baza considerațiilor termodinamice, că un astfel de sistem electrochimic de producere a energiei are o eficiență sporită. În urma cercetărilor efectuate el propune ca mașinile termice să fie înlocuite cu pile de combustie, în care să se realizeze oxidarea carbonului la CO_2 , simultan cu reducerea oxigenului [1]. Avantajele unui astfel de sistem au fost rapid recunoscute, Haber și Nernst continuând cercetările în acest domeniu.

În jurul anului 1930, E. Baur și H. Preis construiesc și experimentează o pilă de combustie cu electrolit solid, întâmpinând însă numeroase probleme (conductivitate electrică nesatisfăcătoare, apariția unor reacții nedorite între electrolit și numeroasele gaze) [1,4].

Au urmat apoi cercetările lui Müller asupra oxidării anodice a combustibililor organici lichizi în soluții apoase, pe diferite metale. Deoarece în această perioadă se formează ideea că electrooxidarea combustibililor organici nu poate primi o

rezolvare practică, scade din nou interesul în ceea ce privește pilele de combustie [1].

BUPT

În perioada următoare, savantul rus O.K. Davtyan continuă cercetările în domeniul electroliților solizi utilizați în pilele de combustie fierbinți alimentate cu hidrocarburi, cât și în vederea obținerii de pile hidrogen – oxigen alcaline. Sfârșitul celui de al doilea război mondial permite publicarea rezultatelor cercetărilor desfășurate de către O.K. Davtyan, ceea ce conduce la creșterea interesului pentru obținerea unor pile de combustie din ce în ce mai performante [1,4].

Apariția, după cel de al doilea război mondial, a celor două blocuri militare, implicit apariția cursei înarmărilor, conduce la creșterea cererilor de generatori electrici cu masă redusă care să aibă aplicații în diverse domenii, în special în construcția sateliților, dând astfel un nou impuls cercetărilor în domeniul pilelor de combustie [1].

Plecând de la rezultatele obținute de către Baur, cercetătorul englez F.T. Bacon, începe cercetările în vederea obținerii unei pile de combustie hidrogen – oxigen cu electrolit alcalin, care să funcționeze în domeniul temperaturilor și presiunilor ridicate, dar spre deosebire de Mond și Langer utilizează nichelul drept catalizator [1,4,9]. În 1939, el reușește să construiască o celulă de combustie care avea electrozi din pânză de nichel (electrozi difuzivi gazoși), cu electrolit alcalin (KOH) și care funcționa la presiune ridicată (3000 psi). În timpul celui de al doilea război mondial, el încearcă utilizarea celulelor de combustie în vederea propulsării submarinelor armatei britanice [4]. Bacon a continuat cercetările în domeniul pilelor de combustie și după sfârșitul războiului și, în 1958, face prima demonstrație publică cu o celulă de combustie cu electrolit alcalin, având o putere de 5 kW. Un an mai târziu este prezentat de către H.K. Ihring și "Allis-Chalmers Manufacturing Company" un tractor cu puterea de 20 CP, echipat cu 1008 celule de combustie (figura 1.3) [4,9,10].

Introducerea electrozilor gaz - difuzivi (combustibilul gazos este alimentat de o parte, în timp ce cealaltă parte se găsește în contact cu electrolitul apos), a jucat un rol hotărâtor în progresul înregistrat de electrozii DSK (catalizatori dublu scheleți), realizați de E. Justi, A.Winsel ș.a (nichel Raney într-un schelet de nichel sinterizat servește drept electrocatalizator pentru oxidarea hidrogenului și argint Raney pentru reducerea oxigenului, în pilele reci cu electrolit alcalin) [1]. Pe acest

lucru s-a bazat și dezvoltarea electrozilor de hidrogen și oxigen de la Varta și Siemens [1].

BUPT

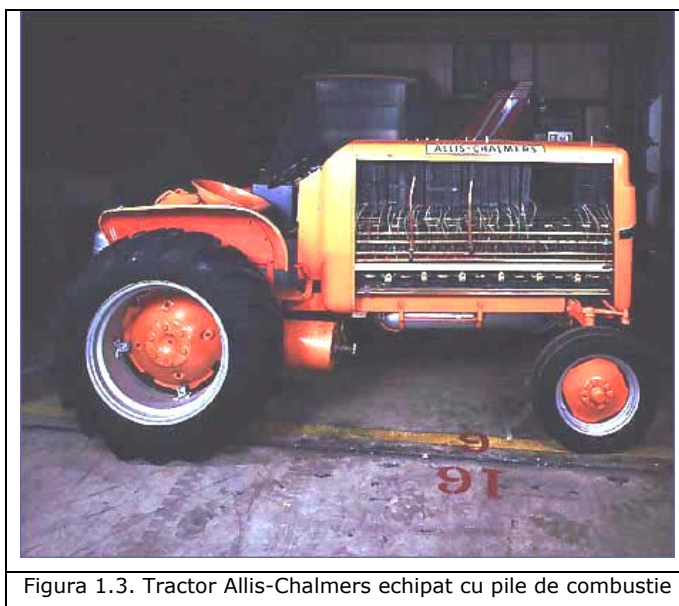


Figura 1.3. Tractor Allis-Chalmers echipat cu pile de combustie

La finele anilor '50, cercetătorii germani G.H.J. Broers și J.A.A. Ketelaar își concentrează atenția asupra pilelor cu electroliți pe bază de carbonați topiți (datorită limitărilor întâlnite în cazul pilelor cu oxizi solizi). În 1960, ei comunică funcționarea pentru o perioadă de șase luni a unei pile de combustie cu electrolit format din carbonat de litiu, sodiu și potasiu impregnat într-o matrice poroasă obținută prin sinterizarea oxidului de magneziu. Trebuie precizat că, în aceeași perioadă, F.T. Bacon desfășoară cercetări în vederea obținerii de pile de combustie cu electrolit topit. În cele din urmă, cercetările sunt axate pe utilizarea electrozilor gaz – difuzivi și a electrolitului semisolid sau pastă [4].

Între 1950 - 1960, Union Carbide (SUA) demonstrează posibilitatea echipării cu celule de combustie a radarelor mobile. Acestea erau echipate cu pile de combustie cu electrolit alcalin și cu electrozi gaz – difuzivi pe bază de cărbune [4].

În aceeași perioadă, se observă o creștere a interesului pentru pilele de combustie, în principal datorită lansării competiției pentru cucerirea spațiului cosmic. Utilizarea celulelor de combustie apare ca o alternativă pentru NASA, întrucât pilele solare erau foarte scumpe, iar folosirea energiei nucleare era destul de riscantă

[11]. Pentru astfel de misiuni, cel mai bine se pretează utilizarea pilelor de combustie hidrogen – oxigen alcaline; acest lucru se datorează densității mari de energie, eficienței ridicate (aproximativ 70 %), cât și faptului că se obține apă pură ce poate fi utilizată ca rezervă de apă pentru echipaj [4,11].

În 1960, Pratt & Whitney din SUA, pornind de la pila de combustie alcalină dezvoltată de către Bacon, construiesc pentru NASA o pilă de combustie alcalină. Atunci au fost produse două ansamble de celule de combustie. Unul dintre acestea a furnizat electricitatea pentru modulele de comandă și serviciu ale misiunii Apollo VI, iar cel de al doilea a echipat modulul lunar. Pe lângă asigurarea energiei necesare, sistemul a furnizat și apa pentru consumul astronautilor [4,11,12].

Încheierea programului spațial Apollo nu a condus la întreruperea cercetărilor în domeniul pilelor de combustie. Punerea la punct a programului spațial Gemini a fost făcută plecând de la experiența dobândită în cadrul programului Apollo. Deși pilele de combustie au fost utilizate și anterior în programul spațial (Apollo), în proiectul spațial Gemini acestea sunt folosite ca sursă principală de energie în cadrul zborului (înlocuind astfel acumulatorii clasici). Pentru echiparea rachetelor din programul spațial Gemini, au fost puse la punct de către General Electric pile de combustie cu membrană schimbătoare de protoni. Schematic, pila de combustie utilizată în cadrul misiunii Gemini este reprezentată în figura 1.4 [13].

Cercetările nu se opresc aici și la începutul anilor '70, odată cu apariția crizei petroliere, a fost pus la punct un program de cercetare în domeniul pilelor de combustie, acesta având ca efect o creștere simțitoare a investițiilor în dezvoltarea pilelor de combustie. Începând cu 1970, au fost dezvoltate diverse prototipuri de automobile care funcționau pe baza pilelor de combustie. Astfel, Dr. Karl Kordesch a echipat un automobil Austin A40 cu o baterie de pile de combustie, care a fost utilizat în Ohio timp de trei ani (o încărcătură de combustibil era suficientă pentru parcurgerea a circa 300 km) [14,21]. Anterior, acesta echipase o motocicletă cu o pilă de combustie hidrazină – aer, reușind să parcurgă cu un galon de hidrazină circa 400 de km, ceea ce demonstrează că, pe lângă aplicațiile militare, pilele de combustie își găsesc o largă aplicabilitate în viața de zi cu zi.

În anii '80, acest program de cercetare s-a dezvoltat în foarte multe țări, urmărindu-se îmbunătățirea performanțelor pilelor de combustie corelată cu scăderea prețului de cost al acestora, creșterea timpului de funcționare, cât și cu micșorarea dimensiunilor acestor dispozitive. Începând cu 1994 au fost reechipate

mașinile cu pile de combustie, acestea primind numele de NECAR (New Electric CAR). **BUPT**

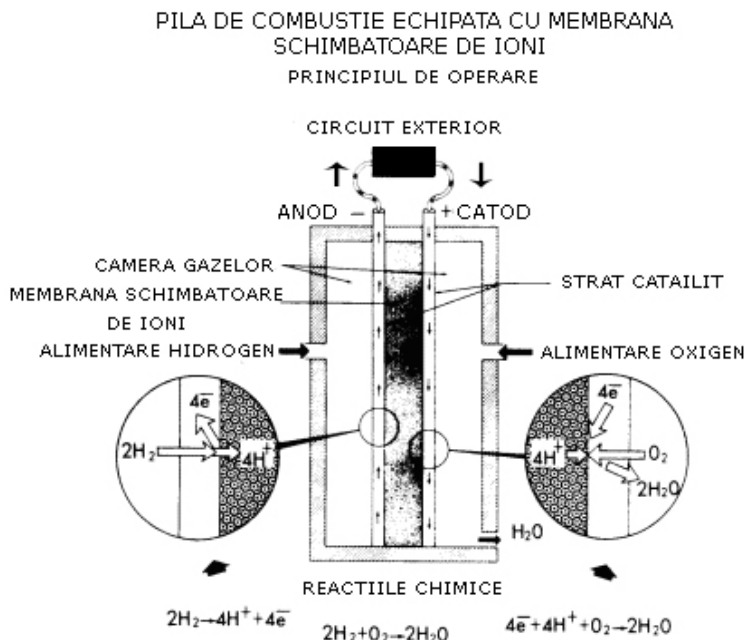


Figura 1.4. Pila de combustie utilizată în misiunea Gemini [13]

Toate marile firme producătoare de automobile desfășoară cercetări intense în vederea echipării mașinilor cu motoare electrice acționate de pile de combustie; între aceste prototipuri de mașini se pot aminti: NECAR (actualmente s-a ajuns la varianta 5 – produsă de către Daimler Chrysler și echipată cu o pilă de combustie ce utilizează drept combustibil metanolul [14], Lada Antel – 2 (prototip ce folosește drept combustibil hidrogenul comprimat [14]), Volkswagen Bora Hy-Power (prototip testat în 2002 [14,15]), Toyota MTRC (prototip prezentat la Geneva Motor Show în martie 2004, acest vehicul este propulsat de către sistemul Toyota's zero emission Fuel Cell Hybrid Vehicle – FCHV [14-16]). Pe lângă producerea de automobile propulsate de sisteme hibride cu pile de combustie, în ultima perioadă au fost produse și mijloace de transport în comun care funcționează cu astfel de sisteme hibride, practic aproape în toate marile orașe ale lumii există la ora actuală astfel de mijloace de transport în comun [17-19].

Pe lângă numeroasele aplicații civile, pilele de combustie tind să intre și în domeniul aplicațiilor speciale pentru armată. Încă din anii '60 au fost făcute cercetări în vederea echipării submarinelor cu pile de combustie. Cercetări în domeniul aplicațiilor militare au fost desfășurate atât în SUA cât și în Europa [18,20]. Avantajul utilizării acestor sisteme de producere a energiei electrice se datorează atât randamentului ridicat, cât și faptului că au o amprentă termică foarte scăzută, ceea ce face ca aceste sisteme să fie foarte greu localizabile.

Cercetările din ultimii ani au avut ca scop creșterea puterii acestor dispozitive cuplată cu reducerea cantității de materiale catalitice utilizate. Se recomandă producerea de pile de combustie capabile să furnizeze suficientă energie pentru a asigura funcționarea laptop-urilor, a telefoanelor celulare, a camerelor foto și a altor aparate electrice.

În momentul de față, astfel de surse de energie sunt larg folosite ca surse auxiliare de energie (APU-auxiliary power units), datorită avantajelor lor, enumerate în tabelul 1.1 [13-21].

Tabelul 1.1. Utilizările și avantajele APU.

Tipul de vehicul	Utilizarea APU	Avantajele
- Camioane utilitare - Avioane - Trenuri - Vapoare și yacht-uri - Automobile	- Instalații de aer condiționat - Instalații de răcire - Asigurarea iluminatului și a altor utilități pentru cabină - Instalații de comunicare - Echipamentele audio - video	- Funcționează chiar și atunci când motorul nu este funcțional - Reducerea emisiilor de noxe atunci când vehiculul este parcat - Prelungește viața motorului principal - Îmbunătățirea eficienței energetice când vehiculul este parcat

1.2. - **Principiul de funcționare a pilelor de combustie**

În decursul timpului au fost formulate două teorii privind modul de funcționare a pilelor de combustie. Conform acestora, generarea energiei electrice era de natură chimică sau fizică. Încă din 1807, Davy a lansat teoria hibridă pentru a explica modul de funcționare a acestor sisteme. Deși sunt cunoscute de mai bine

de 150 de ani, principiul de funcționare a acestor surse de energie a putut fi pe deplin înțeles abia după 1950 [5].

BUPT

Principial, pilele de combustie funcționează ca și acumulatorii (sisteme de stocare a energiei), dar spre deosebire de acestea energia nu este stocată sub forma unor compuși chimici (ca în cazul acumulatorilor). Pilele de combustie sunt generatori electrochimici de energie care în mod constant convertesc energia chimică în energie electrică [1,2,22] și care se caracterizează printr-o alimentare continuă cu combustibil.

Schematic, o pilă de combustie este constituită dintr-un strat de electrolit care se află în contact cu doi electrozi. Pe una dintre fețe se găsește anodul (electrodul de combustibil) la care are loc oxidarea combustibilului, iar cealaltă față este în contact cu catodul (electrodul de oxigen) la care se produce reducerea oxigenului [1,17].

Reacțiile de electrod se desfășoară la interfața electrod – electrolit, zonă în care vin în contact trei faze: faza gazoasă (reactantul), solidă (electrodul) și lichidă (electrolitul). Electrozii care echipează pilele de combustie au o structură poroasă și conțin metale cu proprietăți catalitice. Structura poroasă este necesară pentru a permite accesul facil al gazelor în zona de desfășurare a reacțiilor de electrod și pentru a limita polarizarea.

În înțelegerea modului de funcționare a pilelor de combustie trebuie ținut seama de două aspecte, unul termodinamic și altul cinetic [1]. Un pas logic în încercarea de a înțelege modul de funcționare a unei pile de combustie este definirea performanței ideale a acesteia. Dacă performanța ideală este determinată, pierderile parazitice pot fi calculate și apoi eliminate din performanța ideală [24].

Energia electrică furnizată de pilele de combustie în circuitul exterior în condiții izoterm - izobare este dată de variația entalpiei libere a reacției electrochimice globale [23,24]:

$$W_{el} = \Delta G = -nFU \quad (1.1)$$

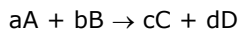
unde: n este numărul de electroni;

F – numărul lui Faraday (96500 C mol^{-1});

U – forța electromotoare a pilei – FEM;

ΔG – variația energiei libere Gibbs.

Pentru a vedea care sunt factorii ce influențează forța electromotoare a unei pile de combustie să considerăm cazul general descris de reacția de celulă:



Pentru acest proces variația entalpiei libere este dată de relația:

BUPT

$$\Delta G = c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B \quad (1.2)$$

în care μ_A, B, C, D reprezintă potențialele chimice ale reactanților și produșilor de reacție.

Potențialul chimic al unui component este dat de relația:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (1.3)$$

unde μ_i^0 reprezintă potențialul chimic

În urma înlocuirii potențialelor chimice în relația (1.2) se obține expresia variației energiei libere Gibbs:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (1.4)$$

Înlocuind expresia astfel obținută în relația (1.1) și ținând cont că în condiții standard variația energiei libere Gibbs este $\Delta G^0 = -nFE^0$, se obține o dependență de tip Nernst pentru FEM a pilei de combustie:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_A^a a_B^b}{a_C^c a_D^d} \quad (1.5)$$

Se observă că forța electromotoare a pilei de combustie este influențată de factorii care influențează variația entalpiei libere. Relația (1.5) arată că FEM a pilei de combustie crește cu creșterea activității reactanților și cu scăderea activității produșilor de reacție. Dacă reactanții sau produșii de reacție se găsesc în fază gazoasă, în locul activităților intervin presiunile parțiale (fugacitățile) respective.

Prin urmare, cei mai importanți factori care influențează forța electromotoare a pilelor de combustie sunt: temperatura, concentrația și presiunea [23, 25].

Pentru cazul unei pile de combustie echipată cu electrolit polimer solid - PEMFC care funcționează cu hidrogen și oxigen, în tabelul 1.2 sunt prezentate semireacțiile de la electrozi, iar în tabelul 1.3 este prezentată reacția globală a celulei și ecuația lui Nernst corespunzătoare acestui tip de pilă de combustie.

Tabelul 1.2. Reacțiile de electrod în cazul PEMFC.

Pila de combustie	Reacția anodică	Reacția catodică
PEMFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$

Tabelul 1.3. Reacția de celulă și relația lui Nernst.

Reacția de celulă	Relația lui Nernst
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$	$U = U^0 + \frac{RT}{2F} \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}}$

În urma efectuării calculelor pentru un astfel de sistem se obține o valoare ideală pentru forța electromotoare standard a pilei de 1,229 V, când se obține apă lichidă și 1,18 V, când este obținută apă în stare gazoasă. Diferența dintre cele două valori este datorată căldurii latente de vaporizare a apei în condiții standard [23].

În figura 1.5 este reprezentată variația forței electromotoare – FEM a unei pile de combustie ce funcționează la temperaturi înalte, atunci când în urma reacției rezultă apă în stare gazoasă [23].

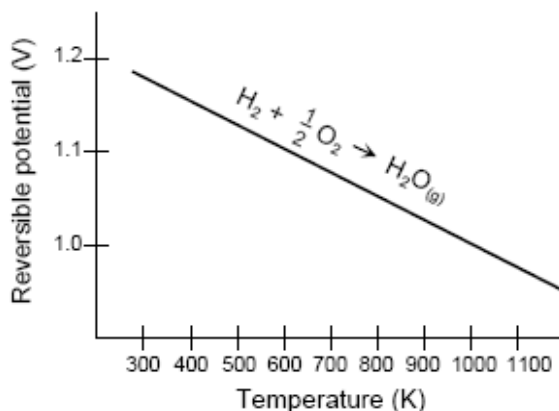


Fig. 1.5: Dependența FEM de temperatură [23]

Analog se poate determina variația entalpiei libere a sistemului cu presiunea. În acest caz se pleacă de la expresia entropiei libere și calculăm variația entalpiei libere [1]:

$$\sum_i n_i G_i - \sum_i n_i G_i^0 = \left[\sum_i n_i C_{p,i} - \sum_i n_i S_i^0 \right] (T - T^0) - \left(\sum_i n_i C_{p,i} \right) T \ln \frac{T}{T^0} + RT \sum_i n_i \ln \frac{p_i}{p_i^0} \quad (1.7)$$

G – entalpia liberă, C_p – căldura molară la presiune constantă, S – entropia, P – presiunea, T - temperatura

În această relație ultima sumă se referă numai la gaze. În această relație singura cantitate nemăsurabilă este S_i^0 , care se poate obține din ecuația $G = H - TS$.

Să calculăm presiunile celor două gaze la care fără a modifica temperatura pilei de combustie, căldura Q s-ar transforma în energie electrică. Pornind de la ecuația generală a pilei de combustie putem să determinăm valoarea căldurii degajate ca fiind $-23,1$ kcal/mol. Deoarece H nu variază cu presiunea, trebuie să mărim entalpia liberă cu o cantitate egală cu căldura risipită:

$$\sum_i n_i G_i - \sum_i n_i G_i^0 = +23,1 \text{ kcal / mol}$$

Din ecuația (1.7) rezultă că această diferență este $3RT \ln \frac{p}{p_0} = 23,1$ de

unde rezultă ca raportul p/p^0 are valoarea de 500 000 [1].

Când pila de combustie debitează energie electrică, tensiunea la bornele ei scade mai mult sau mai puțin sub valoarea corespunzătoare funcționării reversibile a sistemului. Această scădere a tensiunii se datorează fenomenelor de polarizare care au loc la electrozii pilei. Aceasta este dependentă de sarcina la care este supusă pila și poate să aibă cauze multiple:

- polarizarea de activare;
- polarizarea ohmică;
- polarizarea de concentrație [1, 17,23]

În figura 1.6 este reprezentat modul în care acționează cele trei tipuri de polarizări asupra tensiunii ideale a unei pile de combustie.

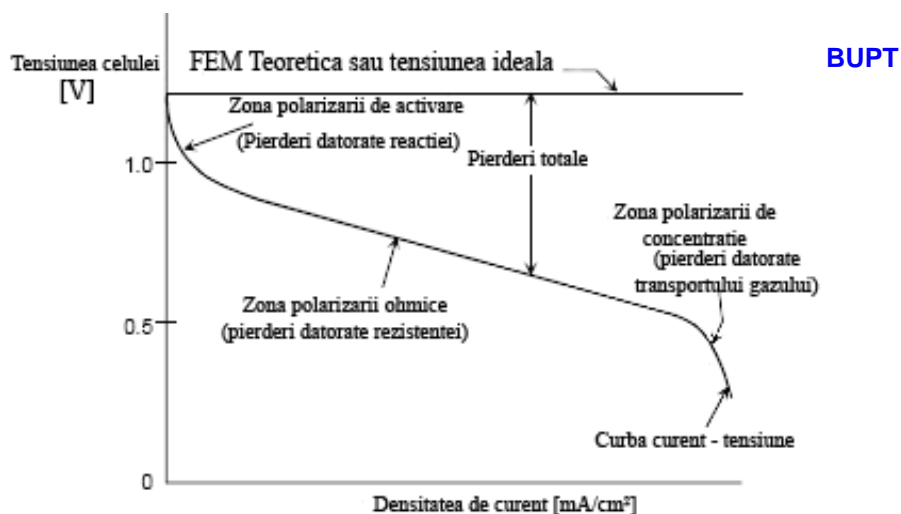


Fig. 1.6: Caracteristicile curbelor curent – tensiune ideale și reale [23]

Așa cum se observă din figura 1.6 pierderile de tensiune datorate polarizării de activare sunt predominante la valori mici ale densității de curent. Polarizarea de activare se manifestă atunci când viteza unei reacții electrochimice care se desfășoară la suprafața unui electrod este controlată de către transferul de sarcină [1,23]. În această situație, polarizarea de activare este dată de relația Tafel:

- pentru procesul anodic:

$$\eta_{act}^a = \frac{RT}{\alpha z F} \ln \frac{i}{i_0} \quad (1.8)$$

- pentru procesul catodic

$$\eta_{act}^c = \frac{RT}{(1-\alpha) z F} \ln \frac{i}{i_0} \quad (1.9)$$

Unde α – coeficientul de transfer în sens anodic,

$1-\alpha$ – coeficientul de transfer în sens catodic,

i_0 – densitatea curentului de schimb, $A \cdot m^{-2}$.

În cazul polarizării de activare mai sunt implicate și alte procese: adsorbția speciilor reactante la nivelul electrozilor, reacția lentă între intermediarii adsorbiți la nivelul suprafeței cât și natura suprafeței electrodului [1,17,23].

Polarizarea ohmică, așa cum îi spune și numele, este datorată rezistenței întâmpinate de fluxul ionic la trecerea prin electrolit, cât și datorită rezistenței

întâmpinate de electroni la trecerea prin electrozi. Principala cauză a apariției căderii ohmice este reprezentată de rezistența întâmpinată de fluxul de ioni la trecerea prin soluția de electrolit. Reducerea polarizării ohmice se poate face prin creșterea conductanței soluției de electrolit, cât și prin scăderea distanței dintre electrozii pilei de combustie [17,23]. Întrucât rezistența electrolitului este finită, în pila de combustie se înregistrează o cădere de potențial în soluție care se poate calcula pe baza legii lui Ohm:

$$\eta_{ohm} = IR = I \frac{l}{\kappa S} \quad (1.10)$$

unde : l – distanța dintre electrozi, m;

S – suprafața electrozilor, m²;

κ – conductanța specifică a soluției de electrolit, S m⁻¹.

Polarizarea de concentrație apare ca urmare a consumării speciilor active în timpul procesului de electrod. Pentru ca reacția să se desfășoare în continuare este necesară alimentarea cu reactant și evacuarea produsului de reacție, ceea ce are ca efect apariția unor variații ale activităților speciilor respective. Apare astfel o pierdere de potențial care este datorată imposibilității menținerii constante a concentrației speciilor active în vecinătatea electrozilor. La apariția acestui gradient de concentrație contribuie următoarele procese:

- difuzia lentă a fazei gazoase în porii electrodului;
- difuzia reactanților și a produșilor de reacție prin electrolit către și dinspre locul în care se desfășoară reacția electrochimică;
- dizolvarea reactanților și a produșilor de reacție în electrolit.

Ca urmare a acestui gradient de concentrație apare o variație bruscă a potențialului de electrod. Curentul corespunzător variației bruște a potențialului se numește curent limită. La valorile practice ale densităților de curent, aportul reactanților la electrod se face prin difuzie (etapa determinantă de viteză este transportul reactanților și produșilor de reacție), deci se pornește de la prima lege a lui Fick și se obține expresia suprapotențialului de transport de masă dată de relația [17,23]:

$$\eta_{dif} = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{j}{j_{lim}} \right) \quad (1.11)$$

unde j_{lim} este curentul limită de difuziune.

Valoarea polarizării de concentrație poate fi redusă prin creșterea concentrației speciei reactante sau prin creșterea temperaturii sistemului, ceea ce duce la creșterea coeficientului de difuzie, respectiv la micșorarea grosimii stratului de difuzie δ .

Polarizările de activare și de concentrație pot apărea atât la anodul cât și la catodul pilei de combustie. Polarizarea totală care apare la electrozii pilei de combustie este dată prin relațiile [17,23]:

$$\eta_{anod} = \eta_{act,anod} + \eta_{conc,anod} \quad (1.12)$$

și respectiv

$$\eta_{catod} = \eta_{act,catod} + \eta_{conc,catod} \quad (1.13)$$

Efectul polarizării se manifestă prin aceea că, la trecerea curentului electric prin pila de combustie, se constată o deplasare a potențialului electrozilor de la valoarea de echilibru. Astfel, în cazul anodului se constată deplasarea potențialului acestuia spre valori mai pozitive, în timp ce în cazul catodului se constată deplasarea potențialului acestuia spre valori mai negative [23]:

$$E_{anod} = E_{anod} + \eta_{anod} \quad (1.14)$$

$$E_{catod} = E_{catod} - |\eta_{catod}| \quad (1.15)$$

în care $E_{catod} > E_{anod}$, catodul fiind electrodul pozitiv al celulei, ceea ce conduce la reducerea tensiunii la bornele pilei de combustie:

$$E_{cel} = E_{catod} - |\eta_{catod}| - (E_{anod} + \eta_{anod}) - iR \quad (1.16)$$

$$E_{cel, I \neq 0} = E_{rev} - \sum |\eta| - iR \quad (1.17)$$

Cercetările care se desfășoară în prezent pe plan mondial au ca țel reducerea pierderilor datorate fenomenelor de polarizare, astfel încât tensiunea la bornele celulei să fie cât mai apropiată de valoarea lui ΔE , ceea ce poate fi obținut prin: utilizarea unor electrozi cu o structură mai bună, a unor catalizatori mai buni, creșterea conductanței electrolitului, miniaturizarea sistemelor (reducerea distanței dintre electrozi), creșterea temperaturii la care funcționează sistemul, eliminarea impurităților din gazele utilizate în sistem, creșterea presiunii gazelor[22,23].

1.3. Clasificarea pilelor de combustie

Clasificarea pilelor de combustie se face în funcție de următoarele criterii: natura combustibilului și a oxidantului, temperatura de operare, utilizarea directă sau indirectă a combustibilului, electrolitul utilizat [1,26,27].

În funcție de cuplul combustibil / comburant utilizat se disting:

- pile de combustie H_2/O_2 ;
- pile de combustie compuși organici/ O_2 ;
- pile de combustie compuși cu azot/ O_2 , H_2O_2 ;
- pile de combustie H_2 /halogen;
- pile de combustie NH_3/O_2 ;
- pile de combustie glucoză/ O_2 ;
- pile de combustie uree/ O_2 ;
- pile de combustie cărbune/ O_2 ;
- pile de combustie gaz natural/ O_2 ;
- pile de combustie metanol/ O_2 [26].

În funcție de temperatura la care aceste sisteme operează se disting:

- pile de combustie care funcționează la temperaturi scăzute, $t < 100^\circ C$
- pile de combustie reci (pile de combustie cu electrolit polimer solid, pile de combustie cu electrolit alcalin);
 - pile de combustie care funcționează la temperaturi intermediare, $200^\circ C < t < 650^\circ C$
 - pile de combustie calde (pile de combustie cu electrolit alcalin, pile de combustie cu electrolit acid fosforic);
 - pile de combustie care funcționează la temperaturi ridicate, $t > 650^\circ C$
- pile de combustie fierbinți (pile de combustie cu electrolit pe bază de carbonați topiți, pile de combustie cu electroliti pe bază de oxizi solizi) [23,26].

Cel mai cunoscut și cel mai utilizat mod de clasificare a pilelor de combustie ține cont de natura electrolitului folosit. În această clasificare apare și o excepție și anume pila de combustie metanol – aer a cărei denumire a fost aleasă ținând cont de combustibilul utilizat. Astfel, în conformitate cu acest criteriu de clasificare principalele tipuri de pile de combustie sunt:

- pila de combustie cu electrolit alcalin (alkaline fuel cell – AFC);

- pila de combustie cu membrană schimbătoare de protoni (proton exchange membrane fuel cell – PEMFC); **BUPT**
- pila de combustie cu electrolit acid fosforic (phosphoric acid fuel cell – PAFC);
- pila de combustie cu electrolit pe bază de carbonați topiți (molten carbonate fuel cell – MCFC);
- pila de combustie cu electrolit pe bază de oxizi solizi (solid oxide fuel cell – SOFC);
- pila de combustie metanol-aer (direct metanol fuel cell – DMFC).

Principalii parametri de operare ai pilelor de combustie, conform stadiului actual al tehnicii, sunt trecuți în tabelul 1.4:

Tabelul 1.4. Parametrii de operare ai celulelor de combustie.

Tipul pilei	Temperatura de operare, [°C]	Puterea [kW]	Randament [%]	Densitatea de putere [mW cm ⁻²]	Durata de viață [ore]	Cost [\$/kW]
AFC	60 – 90	20 – 100	65	250 – 400	3000 – 10000	1000
PEMFC	25 – 100	0,1 – 200	40 – 50	500 – 1000	10000 – 100000	50 – 2000
PAFC	160 – 220	200 – 10000	40 – 45	200 – 300	30000 – 40000	200 – 3000
MCFC	620 – 660	100 – 5000	50 – 55	150 – 300	10000 – 40000	1250
SOFC	800 – 1000	25 – 5000	50 – 60	200 – 400	8000 – 40000	1500
DMFC	25 – 150	0,1 – 10	30 – 45	50 – 200	1000 – 10000	1000

Din punct de vedere constructiv, în stadiul actual, se preferă utilizarea electrolitului imobilizat; acesta constă dintr-o substanță solidă sau lichidă imobilizată într-o matrice poroasă. Aceasta reprezintă o caracteristică comună pentru toate tipurile de pile de combustie, cu excepția celor cu electrolit alcalin. Utilizarea acestui tip de electrolit conferă numeroase avantaje, cum ar fi un design și o construcție relativ simple, reducerea problemelor generate de coroziune și de scurgerea lichidului.

O vedere de ansamblu asupra materialelor utilizate la fabricarea diferitelor componente ale pilelor de combustie este prezentată în tabelul 1.5.

Tabelul 1.5. Materiale utilizate la realizarea diferitelor pile de combustie.

Tipul de pilă de combustie	Electrolit	Strat catalitic (anozi/catozi)	Interconectori	Alte materiale (electrozi)
AFC	KOH concentrat în matrice poroasă	Ni/Ag (Pt/Pt)	Ni	grafit
PEMFC	Membrană schimbătoare de protoni	Pt pe grafit	foi de grafit; metal (oțel inoxidabil)	oțel
PAFC	H ₃ PO ₄ concentrat în matrice poroasă	Pt/Pt	grafit	Inconel
MCFC	topitură de Li și K; Ni/NiO; carbonat în matrice poroasă	Ni/NiO	Inconel	Inconel, Ni
SOFC	ytriu stabilizat cu oxid de zirconiu (Y ₂ O ₃ ZrO ₂)	Ni; SrLaMnO ₃	Aliaje ale Cr sau materiale ceramice cu Cr	ceramică; Ni; aliaje ale Fe
DMFC	NaOH concentrat	Pt; aliaje Pt-Ru	grafit	membrane polimerice

Tabelul 1.6 conține informații referitoare la reactanții utilizați în diferite pile de combustie precum și la aplicațiile acestora în diverse domenii.

Tabelul 1.6. Aplicații ale diferitelor pile de combustie.

Caracteristici	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Combustibil	H ₂ pur	H ₂ pur	H ₂ pur	Gaz natural, biogaz, gaz carbonifer	
Oxidant	O ₂ pur	O ₂ pur sau aer	Aer	Aer	Aer
Aplicații	Spațiale și militare	Spațiale, militare, rutiere centrale electrice	și Cogenerare în centrale electrice	Cogenerare sau cicluri combinate în centralele electrice în funcție de mărimea lor	

1.4. Stadiul actual al cunoașterii în domeniu

1.4.1. Pila de combustie cu electrolit alcalin

Pila de combustie cu electrolit alcalin a fost primul tip de pilă de combustie comercializată. Aceasta a fost construită de Bacon la jumătatea anilor 1950 și funcționa cu o soluție de KOH 30 %, la o temperatură de 200°C, și o presiune de 5 MPa a reactanților gazoși puri. O variantă ușor modificată a acestei pile a fost utilizată de NASA în programele spațiale Apollo și Gemini [11-13].

Schema de principiu a unei pile de combustie cu electrolit alcalin este redată în figura 1.7:

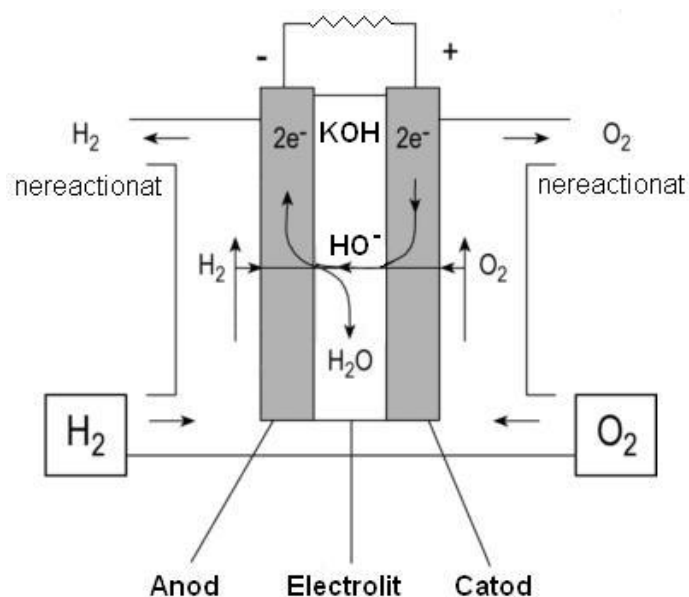
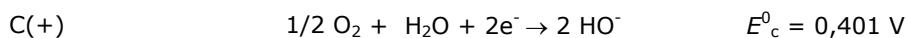
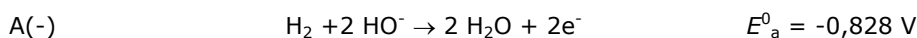


Figura 1.7. Schema unei pile de combustie cu electrolit alcalin.

Reacțiile care au loc la electrozi sunt:



Electronii rezultați în urma reacției de oxidare trec în circuitul exterior și ajung la catod unde asigură reducerea oxigenului molecular. În interiorul electrolitului ionii mobili sunt ionii hidroxil HO^- , care se deplasează de la catod la anod. Produsul de reacție, apa, se extrage pe diferite căi.

Pilele de combustie cu electrolit alcalin necesită utilizarea unor reactanți gazoși puri. Din acest motiv se folosește doar oxigen, prezența azotului din aer reducând eficiența pilei. De asemenea, prezența CO_2 este nedorită, deoarece reacționează foarte ușor cu soluția alcalină, formând carbonați care pot bloca porii electrozilor.

Electrozii se confecționează din materiale poroase pe bază de carbon, dopate cu materiale catalitice. Atât pentru reacția de la anod, cât și pentru cea de la catod, un electrocatalizator eficient este platina, care, fiind scumpă, poate fi înlocuită cu succes cu Ni la anod, respectiv Ag la catod.

Deși pila de combustie cu electrolit alcalin prezintă cea mai ridicată eficiență energetică (60 %) dintre toate pilele de combustie, prezintă dezavatajul legat de utilizarea unor reactanți foarte puri, a căror costuri de obținere sunt ridicate, limitează utilizarea ei în domeniul militar și spațial.

Cu toate acestea, un număr mare de publicații a fost dedicat cercetării acestui tip de pilă de combustie. O parte însemnată a studiilor întreprinse are ca scop îmbunătățirea performanțelor electrozilor utilizați [27-30,33].

Cel mai des utilizat electrod pentru reacția de oxidare a hidrogenului este cel pe bază de Ni-Raney (50 % Ni + 50 % Al). Obținerea electrodului se face activând catalizatorul prin dizolvarea alcalină a aluminiului și amestecarea pulberii de catalizator activat cu un liant organic, de obicei politetrafluoretilenă (PTFE), urmată de presarea amestecului pe un suport metalic prin laminare[28,33]. PTFE are rolul de a asigura coeziunea particulelor de catalizator și de a furniza contactul mecanic între catalizator și suportul metalic. În funcție de starea de agregare a liantului se disting două variante ale acestei metode, și anume[28,29]:

- metoda uscată, ce folosește drept liant PTFE sub formă de pulbere;
- metoda umedă, ce utilizează o suspensie apoasă de PTFE.

În cadrul metodei uscate, catalizatorul activat este măcinat împreună cu pulberea de PTFE într-o moară cu cuțite. În acest proces particulele de PTFE sunt fragmentate în filamente mici care acoperă parțial particulele catalizatorului. Masa de pulbere rezultată este în continuare supusă laminării pentru obținerea

catalizatorului sub formă de bandă. Într-o etapă ulterioară aceasta este presată pe un grilaj metalic ce are rolul de suport electronic conductor și de a asigura rezistență mecanică electrodului obținut [28].

Dezavantajul major al acestei metode constă în presiunile ridicate necesare pentru laminarea pulberii uscate, ceea ce duce la o structură stratificată a electrodului și la orientarea preferențială a fibrelor de politetrafluoretilenă paralel cu suprafața electrodului. Această orientare are ca efect pe de o parte creșterea rezistenței diafragmei, iar pe de altă parte poate duce la împiedicarea difuziei reactanților gazoși.

O variantă îmbunătățită a metodei uscate presupune prelucrarea masei de pulbere sub forma unei paste, utilizând un agent tensioactiv potrivit. Această pastă este apoi filtrată sub vid și este transferată pe grilajul metalic de nichel. Avantajul adus de această tehnică constă în realizarea unei grosimi uniforme a electrodului, controlul macroporozității și reducerea presiunii necesare compactizării stratului [28].

Metoda umedă presupune amestecarea pulberii de catalizator cu o emulsie de politetrafluoretilenă și alcool izopropilic. Pasta umedă rezultată este prelucrată în continuare prin laminare la rece, când are loc reticularea polimerului și fixarea particulelor de catalizator de către fibrele de PTFE. Concomitent are loc evaporarea apei și a izopropanolului. Prepararea electrodului este finalizată prin îndepărtarea surfactantului folosit pentru stabilizarea emulsiei de PTFE prin spălare cu acetonă.

Un studiu comparativ referitor la activitatea electrocatalizatorilor pe bază de Ni-Raney-PTFE obținuți prin cele două metode amintite arată că prin metoda umedă se obțin electrozi cu o activitate catalitică mai ridicată decât prin metoda uscată [29].

Studiile efectuate în cazul electrozilor fabricați prin metoda uscată au demonstrat că activitatea acestora față de reacția de oxidare anodică a hidrogenului poate fi îmbunătățită prin adaosul de cupru metalic. Acesta poate fi adăugat fie ca atare [30], fie sub formă de Cu_2O [31,32] care prin reducere catodică formează cupru metalic cu suprafață specifică mare. Conținutul optim de Cu_2O este de 8 – 15 %. Prezența cuprului metalic duce la creșterea conductivității electrozilor și la reducerea căderii de tensiune pe electrod, permițând mărirea densității curentului anodic fără a oxida particulele de Ni-Raney.

De asemenea, dimensiunile granulelor de catalizator influențează activitatea catalitică a electrodului pe bază de Ni-Raney [30]. S-a constatat că utilizarea unor particule de Ni-Raney cu diametrul mai mic decât 20 μm duce la descompunerea acestora în timpul activării alcaline în particule cu diametrul cuprins între 3 și 5 μm, ceea ce reduce limitările de transfer de masă și crește performanțele electrodului [33].

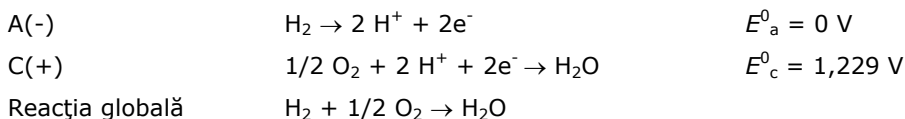
1.4.2. Pila de combustie cu membrană schimbătoare de protoni - PEMFC

Pentru prima dată o astfel de pilă a fost realizată în 1963 de către General Electric pentru misiunea spațială Gemini. Pila cu puterea de 1 kW, utiliza o membrană din polistiren sulfonat și reactanți gaze pure [34].

PEMFC sunt surse de energie atractive atât pentru aplicații mobile cât și staționare datorită designului compact și a unor puteri ridicate la temperaturi relativ scăzute (55 – 95°C) [35].

Din punct de vedere constructiv, PEMFC se aseamănă cu AFC cu singura deosebire că în locul electrolitului alcalin se folosește un electrolit polimer solid. Acesta constă dintr-o membrană schimbătoare de protoni cu grosimea de 0,05 – 0,18 mm.

Reacțiile care au loc la electrozi sunt:



La începutul cercetărilor referitoare la PEMFC cantitatea de catalizator folosită la confecționare nu reprezenta factorul determinant de preț. Creșterea prețului metalelor platinice a avut ca efect intensificarea cercetărilor pentru reducerea cantității de catalizator necesară funcționării acestor pile de combustie. Pentru obținerea unor rezultate bune este necesar să se asigure un bun contact între membrana schimbătoare de ioni și electrozi. În acest scop se recurge la presarea electrozilor pe membrană, ceea ce contribuie la obținerea unor sisteme compacte.

Performanțe superioare cuplate cu utilizarea unor cantități mici de catalizator, sunt obținute dacă se exploatează porozitatea electrozilor (prepararea amsamblului electrod-membrană prin procedeul pulverizării termice duce la obținerea unei porozități inițiale de aproximativ 35%). Prezența porilor asigură

îmbunătățirea accesului oxigenului din aer în profunzimea catodului. Astfel, pentru celule care funcționează la presiune atmosferică a fost obținută o densitate de curent de 200 mA cm^{-2} utilizând electrozi poroși cu un conținut de $0,15 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ [115]. Creșterea porozității se poate face prin introducerea unor aditivi, care pot fi apoi îndepărtați cu ușurință, generând pori.

Astfel de aditivi sunt [36]:

- cristale de Li_2CO_3 care se îndepărtează cu H_2SO_4 , rezultând o porozitate de 65%;
- $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ – substanță volatilă care se descompune în timpul pulverizării termice, obținându-se o porozitate de 42%;
- Oxalatul de amoniu – se descompune la cald, rezultând o porozitate de 48%.

Cercetările desfășurate în ultima perioadă au permis reducerea cantității de catalizator de la 4 mg Pt cm^{-2} la $1,0\text{-}2,5 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ [115]. Creșterea porozității conduce la îmbunătățirea performanțelor catodului, respectiv celulei în cazul pilelor care funcționează cu aer (nu cu oxigen).

De asemenea, au fost desfășurate cercetări în vederea obținerii de catozi structurați multi-strat (sprayere termică) în vederea îmbunătățirii reducerii oxigenului la nivelul catodului. În acest caz, stratul de catalizator se compune din electrolitul care asigură transportul protonilor cât și Pt/C care asigură desfășurarea reacției electrochimice și transportul electronilor. Utilizarea catozilor multi – strat are ca efect creșterea performanțelor catodului cu efect benefic asupra întregului ansamblu [37].

Conform datelor existente în literatură, cea mai utilizată membrană pentru PEM este constituită din acid perfluorosulfonic (PFSA) [38]. O astfel de membrană este constituită din trei regiuni, într-una dintre acestea găsim grupări de acid sulfonic. Atunci când membrana este hidratată, ionii de hidrogen din regiunea care conține grupările sulfonice devin mobili datorită legării de moleculele de apă și migrării lor între diferitele grupări sulfonice.

Un astfel de ansamblu electrod-membrană este constituit din trei faze: membrana, stratul de catalizator și stratul de difuzie a gazului. Datele din literatura de specialitate permit clasificarea acestor materiale după cum este redat în tabelul 1.7 [38,39]:

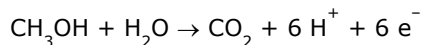
Tabelul 1.7. Componente ale ansamblului electrod-membrană.

Membrană	Strat de catalizator	Stratul de difuzie a gazului
- Perfluorurată; - Parțial fluorurată; - Nefluorurată; - Compozită nefluorurată; - De alte tipuri.	Catalizator format dintr-un singur metal: - Pt/C Catalizator binar: - Pt – Ru/C Catalizator terțiar: - Pt – Ru – W	- Hârtie de grafit impermeabilă impregnată cu politetrafluoretilenă; - Pânză de grafit impermeabilă impregnată cu politetrafluoretilenă.

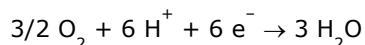
În ceea ce privește reactanții, drept combustibil este folosit hidrogenul, iar drept oxidant se utilizează de obicei aerul sau oxigenul pur. Prezența CO₂ nu afectează performanțele celulei de combustie, în schimb, prezența unor mici cantități de CO conduce la otrăvirea catalizatorului cuplată cu scăderea performanțelor.

PEMFC pot să fie de asemenea utilizate pentru conversia directă a metanolului; în acest caz reacțiile de electrod sunt:

- reacția anodică:



- reacția catodică:

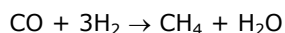
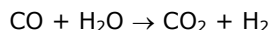
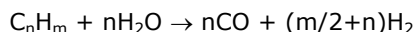


Oxidarea metanolului are loc în mai multe etape cu formarea unor produși parțiali de reacție, ca de exemplu –CHO sau –CO care se adsorb pe catalizator. Prezența acestor produși adsorbiți conduce la o dezactivare a catalizatorului, ceea ce echivalează cu o scădere a eficienței.

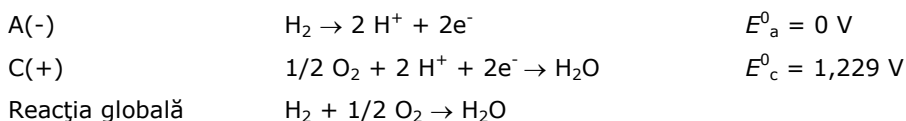
În vederea asigurării unei bune conductivități este necesar ca membrana să fie în permanență umezită. Uscarea membranei conduce la creșterea accentuată a rezistenței electrice, a rezistenței de la nivelul contactului electric dintre electrod și electrolit și prin urmare la scăderea eficienței pilei.

1.4.3. Pila de combustie cu electrolit acid fosforic**BUPT**

Spre deosebire de electroliții alcalini, electroliții acizi suportă prezența CO₂, prin urmare s-a propus utilizarea celulelor de combustie cu electrolit acid pentru oxidarea hidrogenului provenit din reformarea hidrocarburilor. Reacțiile care au loc la producerea hidrogenului sunt următoarele:



Principiul de operare al celulei de combustie cu electrolit acid fosforic are la bază următoarele reacții:



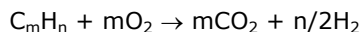
Ionii mobili sunt protonii, care se deplasează de la anod la catod prin electrolit (H₃PO₄ 100%), imobilizat într-o matrice. La catod se produce apă, care este îndepărtată odată cu azotul sau oxigenul nereacționat.

Aceste pile de combustie folosesc oxigenul ca oxidant, iar drept combustibil hidrogenul provenit din reformarea hidrocarburilor.

Electrozi pilelor de combustie cu electrolit acid fosforic sunt realizați din carbon poros, cu electrocatalizator pe bază de Pt sau Pt-Ru. PAFC operează la temperaturi cuprinse între 160 și 220°C.

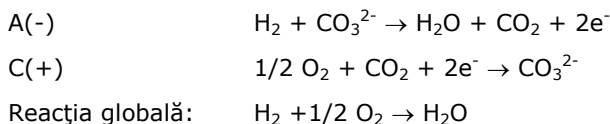
1.4.4. Pila de combustie cu electrolit pe bază de carbonați topiți

Pilele de combustie cu electrolit pe bază de carbonați topiți folosesc amestecul gazos rezultat la oxidarea parțială a hidrocarburilor, conform reacției:



Gazele rezultate conțin 20 - 40% H₂, cantități mari de azot, apă și oxizi de carbon.

La electrod au loc următoarele reacții:



Ionii mobili sunt ionii carbonat CO_3^{2-} , care se deplasează de la catod la anod, prin amestecul de carbonați de Li, K și Na topiți, imobilizați într-o matrice de MgO.

În cazul acestui tip de pile drept combustibil se folosește hidrogenul rezultat din reformarea alcoolilor sau hidrocarburilor, iar ca oxidant aerul sau oxigenul. Electrozii acestor pile de combustie sunt echipați cu straturi catalitice pe bază de nichel.

Pila de combustie cu carbonați topiți operează la temperaturi de 650°C [2,23].

1.4.5. Pila de combustie directă cu metanol – DMFC

Pila de combustie cu metanol este una dintre cele mai promițătoare alternative energetice, cu aplicații în special pentru sursele de putere mobile datorită numeroaselor avantaje pe care aceasta le prezintă [1,4]:

- ușurința în exploatare,
- ușurința în realimentare,
- temperatura scăzută de operare,
- potențialul reversibil al pilei MeOH-O_2 este de 1,21 V și este comparabil ca valoare cu cel al pilei $\text{H}_2\text{-O}_2$ (1,23 V) [24];
- designul compact.

Dezvoltarea puternică a acestei tehnologii a fost posibilă datorită cercetărilor în domeniul electroliților polimer solizi folosiți în principal în pilele $\text{H}_2\text{-O}_2$ (PEMFC). Practic putem spune că tehnologia folosită în DMFC are la bază tehnologia din PEMFC [40]. Inițial aceste pile au fost echipate cu același tip de catalizator, dar datorită limitărilor de ordin cinetic (pentru procesul de oxidare a MeOH) a fost necesară creșterea cantității de catalizator în cazul DMFC.

Mecanismul electrooxidării metanolului a fost intens studiat în ultimele decenii. Reactivitatea metanolului este mai mare în mediu alcalin decât în mediu acid, astfel încât primele încercări de realizare a unei pile de combustie cu metanol au utilizat ca electroliți soluții concentrate de NaOH sau KOH care conțineau și combustibilul. Una dintre primele astfel de pile a fost descrisă în 1955 de Justi și Winsel și utiliza electrozi de nichel poros ca anod pentru electrooxidarea metanolului și un catod poros de nichel-argint pentru reducerea oxigenului [41]. În alte variante constructive s-au utilizat anodi din carbon poros platinat și catodi din carbon poros

impregnați cu oxizi mixti de argint, cobalt și aluminiu [42]. Ca substrat electrodic s-a utilizat și nichelul pe care s-a depus un strat de electrocatalizator pe bază de Pt – Pd în calitate de anod și nichel impregnat cu argint în calitate de catod [43].

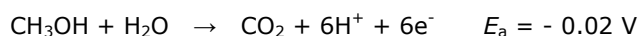
Unul dintre dezavantajele majore ale pilelor de combustie cu electroliți alcalini constă în carbonatarea soluțiilor, ceea ce duce la scăderea eficienței celulei, datorată atât scăderii conductivității soluției de electrolit, cât și datorită creșterii suprapotențialului de transport, în special la catod.

Din acest motiv, următoarea etapă în dezvoltarea celulelor de combustie cu metanol a constat în utilizarea ca electrolit a soluțiilor acide concentrate. Problemele care apar în acest caz sunt legate de reactivitatea scăzută a metanolului în mediu acid și de rezistența la coroziune a materialelor de construcție. Teoretic, aceste probleme pot fi depășite prin utilizarea unor cantități mai mari de catalizatori și a unor materiale rezistente la coroziune, dar aceasta ar duce la o creștere inacceptabilă a prețului de cost.

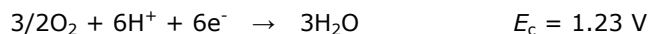
Dezvoltarea ulterioară a DMFC a avut la bază înlocuirea electrolitului acid cu o membrană schimbătoare de protoni (PEM). Beneficiul adus constă într-o construcție compactă a celulei în care metanolul poate fi alimentat în fază lichidă sau gazoasă.

Schema de principiu a unei pile de combustie cu metanol în care electrolitul lichid este înlocuit cu o membrană schimbătoare de ioni de tip Nafion este redată în figura 1.8. Există două variante constructive, în care alimentarea se face fie cu un amestec lichid de metanol și apă la 80°C, fie cu un amestec gazos la temperaturi de 130°C.

În cazul DMFC, metanolul este oxidat la anod conform reacției:



Așa cum poate fi observat, în urma procesului de electroxidare a MeOH la anod sunt generați protoni care sunt transportați prin electrolitul polymer solid până la nivelul catodului unde sunt implicați în procesul de reducere a oxigenului. Acesta decurge în conformitate cu reacția:



Ținând cont de cele două reacții parțiale, în cazul în care considerăm ca produși finali CO_2 și H_2O , reacția globală în cazul DMFC poate fi scrisă sub forma:

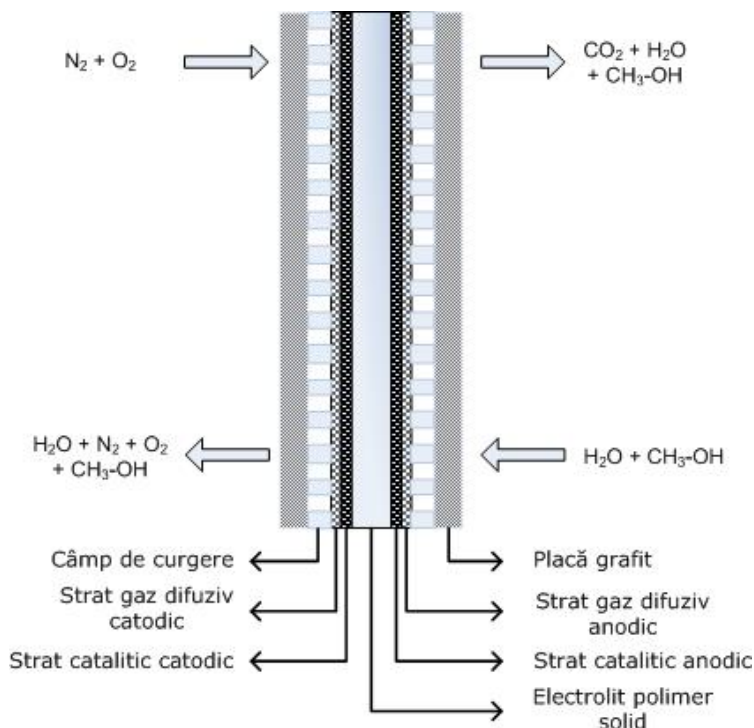
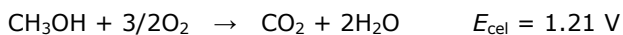


Figura 1.8. Reprezentare schematică a unei pile de combustie cu metanol, cu electrolit polimer solid.

Reacția de oxidare a metanolului prezintă un mecanism complex, cu formarea unor compuși intermediari adsorbiți la suprafața catalizatorului, care cauzează scăderea activității acestuia. În condiții normale de operare eficiența pilei de combustie cu metanol scade în timp datorită influenței următorilor factori:

- suprapotențiale anodice și catodice ridicate;
- căderi de tensiune pe membrană;
- oxidarea incompletă a metanolului, cu formare de formaldehidă sau acid formic.

În realitate, acest proces este mult mai complicat și implică câteva faze intermediare. Mecanismul procesului de oxidare electrochimică a metanolului poate fi sintetizat în baza a două procese principale [44]:

- a- procesul de adsorbție a metanolului pe suprafața stratului de catalizator;
- b- procesul de adiție al oxigenului la intermediarii adsorbiți pe suprafața catalizatorului, conducând astfel la obținerea de CO₂.

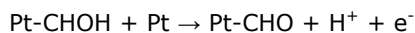
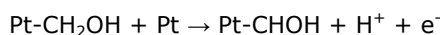
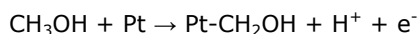
Fiecare dintre aceste procese de bază prezintă la rândul lor câteva etape intermediare ca de exemplu: dehidrogenarea compușilor adsorbiți pe suprafața metalului, chemosorbția speciilor ce conțin CO, adsorbția OH-ului sau a apei, interacțiunea chimică între grupările adsorbite, mai exact între CO adsorbit și compușii ce conțin grupe OH și în final degajarea CO₂ [45].

În timpul desfășurării acestui proces electrochimic unele dintre speciile intermediare care se formează se pot adsorbi ireversibil pe suprafața catalizatorului, conducând astfel la otrăvirea acestuia. Prezența acestor specii "otrăvitoare" afectează procesul de oxidare electrochimică a metanolului, cât și puterea pilei de combustie, datorită blocării centrilor activi de pe suprafața catalizatorului.

Din acest motiv, este foarte important să se dezvolte un noi tipuri de catalizatori care să nu mai fie atât de puternic afectați de otrăvire și dacă este posibil să se crească și randamentul procesului de oxidare electrochimică a metanolului.

Mecanismul de desfășurare a procesului de oxidare electrochimică a metanolului poate fi redat schematic după cum urmează:

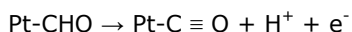
- a. în prima fază se produce adsorbția metanolului pe suprafața catalizatorului, etapă care este urmată de o succesiune de procese de dehidrogenare anodică, conform reacțiilor [44,45,127]:



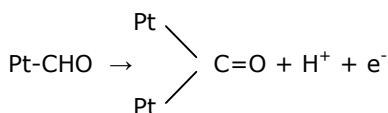
- b. în faza următoare acești compuși intermediari, rezultați din oxidarea electrochimică a metanolului, adsorbiți pe suprafața catalizatorului suferă procese de

rearanjare pe suprafață și conduc la formarea de monoxid de carbon simplu sau dublu legat de suprafața platinei [45]:

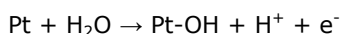
BUPT



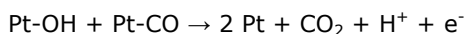
sau



c. simultan cu desfășurarea acestor procese de rearanjare superficială începe adsorbția unor specii ce conțin oxigen pe suprafața catalizatorului [45,46,126]. Acest fenomen de adsorbție a speciilor oxigenate poate fi explicat dacă se ține cont de descompunerea apei la potențiale anodice foarte mari, când pe suprafața catalizatorului se formează speciile Pt – OH [45,125,126]:



d. etapa finală în procesul de electroxidare a metanolului este reprezentată de reacția dintre două specii adsorbite, pe centri activi apropiați, și anume de reacția dintre grupările OH adsorbite pe suprafața catalizatorului și grupările obținute prin dehidrogenarea metanolului (reacție de tip Langmuir – Hinselwood) [45,46,125]:



Pe lângă limitările de ordin cinetic, în cazul catozilor, se constată apariția unui potențial mixt datorat difuziei metanolului prin membrană și oxidării acestuia la catod.

Pentru a obține o aplicabilitate practică a pilelor de combustie cu metanol este imperios necesară rezolvarea acestor probleme, direcțiile actuale de cercetare îndreptându-se spre:

- micșorarea suprapotențialului de electrod, concomitent cu creșterea vitezei de reacție la anod și catod, prin utilizarea unor catalizatori eficienți;
- creșterea selectivității reacției în scopul oxidării complete a metanolului;
- descoperirea unor catozi toleranți față de metanol;

- dezvoltarea unor membrane avansate, cu o structură și compoziție optime, care să nu permită difuzia metanolului în spațiul catodic. **BUPT**

Dintre metalele nobile platina are cea mai ridicată activitate electrocatalitică față de reacția de electrooxidare a metanolului. Pentru fabricarea anozilor pilelor de combustie cu metanol se folosesc de obicei materiale pe bază de carbon impregnate cu platină. Principala provocare în dezvoltarea DMFC constă în reducerea încărcării electrodului cu metal nobile, asociată cu reducerea costurilor de fabricație, dar fără a descrește eficiența pilei de combustie.

O altă problemă referitoare la utilizarea catalizatorilor pe bază de platină o reprezintă sensibilitatea acestora față de CO. Prezența acestuia duce la otrăvirea catalizatorului prin blocarea centrilor activi de adsorbție, prin urmare la scăderea accentuată a eficienței pilei. Pentru a reduce acest fenomen s-a încercat utilizarea unor aliaje binare, respectiv termare ale platinei, cum ar fi: Pt-Ru [47], Pt-Ir, P-Os, Pt-Re sau Pt-Sn [48], respectiv Pt-Ru-Mo. Cu toate acestea, până în prezent, un număr mic de studii a fost consacrat înlocuirii electrocatalizatorilor pe bază de platină cu alte materiale, mai puțin costisitoare.

În ceea ce privește membranele polimerice, una dintre cele mai mari probleme ce apare la utilizarea acestora constă în depolarizarea catodului datorită difuziei metanolului în spațiul catodic [49].

Realizarea unor membrane polimerice cu permeabilitate scăzută față de metanol este dificilă deoarece membranele trebuie să prezinte atât o bună conductivitate ionică, cât și stabilitate mecanică și chimică în timp și la temperatură ridicată. De asemenea, materialele utilizate la realizarea membranelor trebuie să fie ieftine și costurile de producție scăzute. Studiile efectuate au avut în vedere depunerea electrochimică a polipirolului în porii membranei [50], impregnarea membranei cu polibenzimidazol [51], respectiv obținerea unor membrane compozite Nafion/tetraetilortosilicat prin tehnica sol-gel [52].

Comparativ cu PEMFC, în cazul DMFC este de dorit ca structura anodului să fie cât mai poroasă, întrucât metanolul are molecula mult mai mare decât hidrogenul, dar și datorită faptului că procesul de electrooxidare conduce la obținerea de CO₂ care trebuie eliminat rapid din sistem.

Dezvoltarea acestui tip de pile de combustie a fost împiedicată datorită următoarelor probleme [3]:

- prețul de cost ridicat al membranei și catalizatorului;

- desfășurarea lentă a proceselor de electrod;
- otrăvirea catalizatorilor platinici cu CO la temperaturi scăzute; **BUPT**
- difuzia metanolului prin membrană din spațiul anodic în spațiul catodic.

Cercetările desfășurate în decursul ultimilor ani au avut ca scop eliminarea neajunsurilor care frânău dezvoltarea DMFC, concomitent cu scăderea prețului de cost, în vederea comercializării de echipamente mobile alimentate de la surse de energie regenerabilă.

În vederea îmbunătățirii performanțelor acestor pile de combustie au fost analizate toate componentele DMFC, încercându-se stabilirea modului în care fiecare dintre acestea influențează performanțele celulelor de combustie. În mod evident principalul factor responsabil de performanțele celulelor de combustie este ansamblul electrod-membrană.

În tabelul 1.8 sunt prezentate sintetic diferitele ansambluri electrod-membrană (MEA) construite și studiate în decursul ultimilor ani.

Nr. crt	Anod			Catod			Temp de operare [°C]	Conc MeOH	Puterea [mW cm ⁻²]	Ref
	Stratul catalitic	GDL	MPL	Stratul catalitic	GDE	MPL				
1	Pt-Ru			Pt			88		250	[53]
2	Pt-Ru/C, 5 mg.cm ⁻²			Pt/C, 5 mg.cm ⁻²			100	2 M	160	[54]
3	Pt-Ru/C, 3.75 mg.cm ⁻²	TGP-H-120		Pt/C, 1 mg.cm ⁻²	TGP-H-120		90	2 M	120	[55]
4	Pt-Ru, 1.5 mg.cm ⁻²	Carbon cloth		Pt, 1.5mg.cm ⁻²	carbon cloth		100	1 M	200	[56]
5	Pt-Ru black, 4 mg cm ⁻² catalyst, 1 mg.cm ⁻² Nafion	Carbon paper, wet-protected	Carbon, 40% PTFE, 2 mg.cm ⁻²	Pt black, Nafion, 4 mg.cm ⁻² cat., 1 mg.cm ⁻² Nafion	Carbon paper, wet- proofed	Carbon, 40% PTFE, 2 mg.cm ⁻²	90	2 M	210	[57]
5	Pt-Ru/C, 20% PTFE, 3 mg Pt/cm ⁻²	Carbon paper		Pt/C, 20% PTFE, 3 mg Pt/cm ⁻²	Carbon paper		90	2.5 M	260	[58]
7	Pt-Ru, Nafion, 4 mg.cm ⁻² catalizator, 1 mg.cm ⁻² Nafion	20% wet- proofed Carbon paper	Carbon black, 40% PTFE, 2mg.cm ⁻²	Pt/C, Nafion, 1.3 mg.cm ⁻² cat., 1 mg.cm ⁻² Nafion	20% wet-protected Carbon paper, Toray 090	Carbon black, 40% PTFE, 2mg.cm ⁻²	85	2 M	93	[59]
8	Pt-Ru/C, 20 % Nafion, 4 mg.cm ⁻² catalyst	Carbon cloth	Active carbon, 5 % PTFE, 8 mg.cm ⁻²	Pt/C, 30 % PTFE, 4 mg.cm ⁻² cat.	Carbon cloth	Active carbon, 5 % PTFE, 8 mg.cm ⁻²				[60]
9	Pt-Ru/C, 2 mg.cm ⁻²	Carbon cloth	KetjenBlack	Pt black, 1 mg.cm ⁻²	Carbon cloth	KetjenBlack	113	1 M	184	[61]
10	Pt-Ru black, 4.8 mg.cm ⁻²	Toray paper		Pt black, 4.8 mg.cm ⁻²	Toray paper		40 - 80	0.5 - 1 M		[129]

Ca și PEMFC, DMFC folosesc straturi catalitice pe bază de metale platinice; însă, în cazul DMFC, activitatea catalitică pentru procesul de oxidare a metanolului este mult mai scăzută comparativ cu cea corespunzătoare electrooxidării H₂ (PEMFC). Acest fapt are ca efect creșterea cantității de catalizator utilizată în construcția electrozilor pilelor de combustie [62], deci creșterea prețului de cost și a grosimii stratului catalitic.

Utilizarea unor straturi catalitice groase nu este de dorit deoarece transportul reactanților în interiorul stratului catalitic, cât și eliminarea produșilor de reacție este mult îngreunată. Transportul lent al reactanților și produșilor de reacție în interiorul stratului catalitic echivalează cu o utilizare necorespunzătoare a catalizatorului. Astfel, o mare parte a centrilor activi nu sunt utilizați întrucât, fie sunt blocați de produșii de reacție, fie reactanții nu reușesc să difuzeze până la nivelul acestora (difuzia limitată a reactanților).

În stadiul actual al dezvoltării tehnologiei, materialul catalitic constă din particule cu dimensiuni nanometrice, pe suprafața cărora se găsește un număr mare de centri electrochimic activi. Densitatea de centri activi superficiali crește odată cu creșterea defectelor din rețeaua cristalină. Aceste particule pot să fie suportate pe particule de carbon cu dimensiuni mult mai mari (~15 nm), ceea ce permite asigurarea unui bun contact electric cu restul materialelor utilizate la construcția electrozilor și implicit o bună conducție electronică către colectorii de curent.

Cercetările desfășurate au evidențiat faptul că o importanță deosebită o au dimensiunile particulelor catalitice. În mod practic, centrii catalitici electroactivi se găsesc plasați la suprafața particulelor de catalizator. Utilizarea particulelor catalitice cu dimensiuni mari nu este dorită întrucât interiorul acestora nu este activ din punct de vedere electrochimic. Zeng et al [63] ajung la concluzia că pentru o îmbunătățire a gradului de utilizare a stratului catalitic este necesar ca particulele de catalizator să aibă dimensiuni mai mici de 3,5 nm.

Ținând cont de cele prezentate anterior, se poate concluziona că este necesară folosirea unor straturi catalitice cu grosimi cât mai mici, dar care să conțină particule catalitice cu dimensiuni foarte mici și suprafețe electroactive foarte mari.

Importantă este și asigurarea conducției ionice în interiorul stratului catalitic, întrucât procesul de electrooxidare al MeOH implică ambele tipuri de conducție

(electronică și ionică). În figura 1.9 este reprezentat modul în care se desfășoară procesul de electrooxidare a metanolului în interiorul stratului de catalizator. **BUPT**

În abordarea clasică a pilelor de combustie zona de reacție era considerată ca fiind interfața strat catalitic – membrană conductoare de ioni. Această regiune interfacială are dimensiuni foarte reduse (grosime mică), deci cantitatea de catalizator aflată în această regiune (activă pentru procesul de electrooxidare) este redusă, ceea ce are ca efect o utilizare necorespunzătoare a catalizatorului.

Cea mai mare parte a catalizatorului nu se află în contact cu membrana și deci este neoperațională din punct de vedere electrocatalitic [64]. În vederea extinderii acestei zone triple (reactant – catalizator – conductor ionic) s-a recurs la introducerea unui ionomer (Nafion 117) în stratul catalitic.

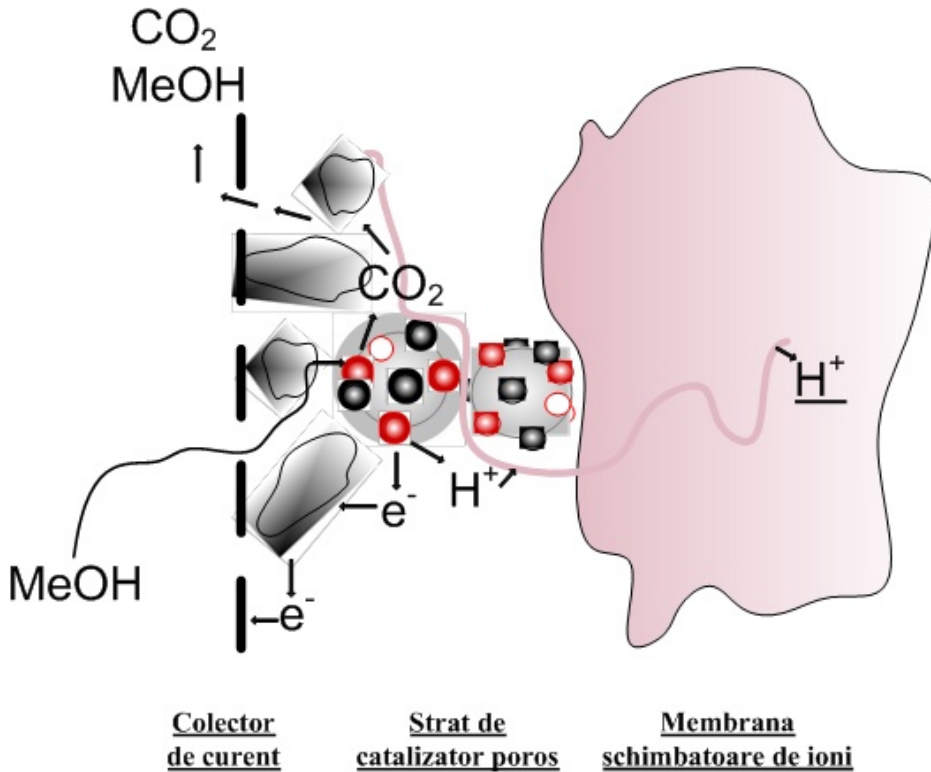


Fig. 1.9. Electrooxidarea MeOH-ului în interiorul stratului catalitic

Prezența ionomerului în interiorul stratului catalitic joacă următoarele roluri:

- asigură conducție ionică stratului catalitic permițând astfel transportul protonilor rezultați din procesul de electrooxidare a MeOH în zona catodică; BUPT

- asigură o bună stabilitate a stratului catalitic prin fixarea particulelor de catalizator în interiorul stratului catalitic, totodată împiedicând aglomerarea acestora în timpul obținerii electrozilor cât și în timpul funcționării sistemelor.

Este necesară stabilirea cantității optime de ionomer ce trebuie încorporată în stratul catalitic deoarece prin utilizarea unor cantități mari de ionomer este afectată performanța pilei de combustie. Acest lucru se poate explica prin reducerea numărului de centri electroactivi datorită înglobării particulelor de catalizator în interiorul rețelei ionomerului [63].

Așa cum se poate vedea din figura 1.9, electronii rezultați în urma procesului de electrooxidare sunt conduși către colectorii de curent de către electrodul gaz difuziv. Simultan, în procesul de electrooxidare a metanolului rezultă și protoni care sunt preluați de moleculele de ionomer aflate în contact direct cu particulele de catalizator, permițând astfel transportul acestora în spațiul catodic.

Practic, prin introducerea ionomerului în interiorul stratului catalitic (furnizarea conducției ionice) se mărește numărul centrilor activi pentru procesul de oxidare electrochimică a metanolului, ceea ce permite reducerea cantității de catalizator folosit și implicit reducerea grosimii straturilor catalitice [63,64] datorită extinderii zonei triple (reactant /catalizator/conductor ionic).

O altă modalitate de îmbunătățire a performanțelor pilelor de combustie a fost sugerată de D.P. Wilkinson et al. care au propus redistribuirea straturilor catalitice [65]. Autorii propun o distribuție neuniformă a catalizatorului în stratul catalitic și anume, în imediata vecinătate a intrării combustibilului/oxidantului în sistem să fie utilizate cantități mai mari de catalizator. Această abordare este explicată prin aceea că, pe măsură ce reacția înaintează în canalele de curgere, concentrația lor se diminuează.

O problemă foarte importantă în cazul DMFC este reprezentată de managementul apei în interiorul pilei de combustie. Un management corespunzător al apei permite îmbunătățirea performanțelor și a duratei de viață a pilei de combustie [66]. Un bun management al apei se poate obține prin construcția pilei de combustie sau prin condițiile de operare [65]; în practică un management corespunzător al apei în sistem se obține prin adaptarea condițiilor de operare la tipul pilei de combustie.

Managementul defectuos al apei în pila de combustie conduce la:

- inundarea electrozilor (ceea ce are ca efect o blocare a centrilor catalitici activi și eliminarea deficitară a produșilor de reacție);
- hidratarea insuficientă a electrolitului polimer solid (crește rezistența internă a sistemului)

În cazul electrozilor pilei de combustie este necesar să avem un bun acces al reactanților în interiorul stratului catalitic, cât și o ușoară eliminare a produșilor de reacție. În acest scop a fost propusă creșterea gradului de hidrofobicitate a pilelor de combustie prin încorporarea de PTFE în straturile catalitice.

Creșterea puterilor debitate în cazul utilizării PTFE poate fi explicată dacă se admite că prezența PTFE conduce la obținerea unei rețele optime de pori în stratul catalitic, datorită proprietăților hidrofobe ale PTFE. În acest fel este îmbunătățit transportul de masă și este evitată inundarea straturilor catalitice [62]. Și în acest caz este necesar să se stabilească cantitatea optimă de PTFE care trebuie utilizată în stratul catalitic, deoarece prin depășirea unui raport optim catalizator – PTFE, crește foarte mult hidrofobicitatea stratului catalitic și simultan cu aceasta se reduce numărul centrilor activi.

Deși electrodul gaz difuziv (GDL cu sau fără MPL), a fost utilizat de foarte multă vreme [67] în toată această perioadă acestuia i-a fost acordată foarte puțină atenție. În realitate electrodul gaz difuziv joacă un rol foarte complex și bine determinat în fiabilitatea pilelor de combustie [68].

Electrodul gaz difuziv îndeplinește următoarele roluri:

- asigură suportul pentru stratul catalitic;
- asigură transferul electronilor între stratul catalitic și colectorii de curent;
- permite transportul reactanților la nivelul stratului catalitic;
- permite eliminarea produșilor de reacție;
- asigură managementul apei în pila de combustie [67-69].

În cazul pilelor care funcționează un timp îndelungat a fost observată o înrăutățire a transportului de masă la nivelul electrozilor (degradare a performanțelor), aceasta putând fi explicată prin deficiențele apărute în managementul apei datorită pierderilor de hidrofobicitate care apar în decursul funcționării [68].

Și în acest caz este necesară studierea tuturor parametrilor care influențează buna funcționare a electrozilor. Cercetările desfășurate de Oedegaard

et al. au pus în evidență influența puternică a caracteristicilor electrodului gaz difuziv asupra performanțelor pilelor de combustie. Transportul de masă la nivelul anodului este controlat de grosimea electrodului gaz difuziv, conținutul în PTFE al acestuia și diametrul porilor [70].

În 2002, Neergat și Shukla au demonstrat că pilele de combustie echipate cu un strat microporos situat între stratul gaz difuziv și stratul de catalizator prezintă performanțe mult mai bune comparativ cu acelea la care stratul catalitic este în contact direct cu stratul gaz difuziv. În studiile întreprinse aceștia au utilizat straturi microporoase hidrofile, cât și straturi microporoase hidrofobe [71].

Cele mai bune rezultate au fost obținute pentru pila de combustie la care anodul a fost echipat cu un strat microporos hidrofil (10% Nafion), iar catodul cu un strat microporos hidrofob (10% PTFE). Neergat și Shukla subliniază importanța optimizării stratului microporos în vederea îmbunătățirii ulterioare a performanțelor celulelor de combustie [71].

Y.H. Pan [72] a studiat influența prezenței stratului microporos asupra performanțelor pilelor de combustie și a ajuns la concluzia că sistemele echipate cu strat microporos conduc la obținerea unor performanțe mai bune. Acest lucru se poate explica prin faptul că, prin utilizarea stratului microporos, sunt evitate pierderile de catalizator (pătrunderea acestuia în interiorul stratului gaz difuziv) și se produce o scădere a rezistenței interne (scade rezistența la contactul dintre GDL/CL, CL/PEM).

1.4.6. Pila alcalină de combustie directă cu metanol

Pilele de combustie cu electrolit alcalin reprezintă una dintre cele mai dezvoltate tehnologii, ele fiind utilizate începând cu mijlocul anilor '60 de către NASA în misiunea spațială Apollo [73,74].

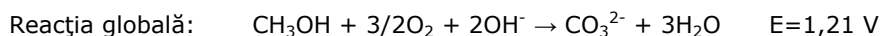
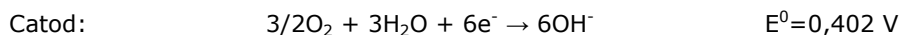
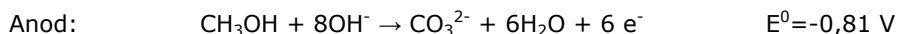
Comparativ cu sistemele care funcționează cu hidrogen, DMFC au o densitate de putere mai scăzută. Cercetările desfășurate au fost focalizate pe creșterea densității de putere ale acestor sisteme pentru a le face competitive în bătaia surselor de putere nepoluante.

Ideea folosirii unui electrolit alcalin, în cazul DMFC, se bazează pe constatarea experimentală că în electroliții alcalini, activitatea straturilor catalitice curent utilizate, cât și cinetica proceselor de electrod anodice (oxidarea

electrochimică a combustibilului folosit) și respectiv catodice (reducerea oxigenului), sunt mult îmbunătățite [76,79]. Dezvoltarea membranelor anion schimbătoare a condus la intensificarea cercetărilor în domeniul pilelor de combustie directe cu metanol echipate cu astfel de membrane.

Astfel, în ultimii ani a fost evidențiat faptul că sistemele echipate cu membrană anion schimbătoare sunt capabile să genereze energie electrică la performanțe apropiate de cele echipate cu membrane cation schimbătoare [85, 86].

În cazul pilelor de combustie echipate cu membrană anion schimbătoare, procesele care au loc la cei doi electrozi sunt:



Apa care intră în sistem odată cu combustibilul traversează membrana din zona anodică în cea catodică unde participă la procesul de electrod. Grupările hidroxil formate în urma electroreducerii oxigenului traversează membrana către anod, asigurând astfel conducția ionică în interiorul acesteia, spre deosebire de cazul DMFC când protonii formați la anod traversează membrana înspre catod, unde participă la procesul de electroreducere.

În 2004 E.Yu și K. Scott raportau obținerea cu ajutorul unei pile de combustie echipată cu membrană anion schimbătoare și straturi catalitice pe bază de Pt/C a unei puteri de aproximativ 8 mW cm^{-2} atunci când utilizau aer drept oxidant și respectiv o putere de aproximativ 11 mW cm^{-2} în cazul utilizării oxigenului. Trebuie precizat că aceste puteri au fost obținute cu straturi catalitice cu încărcătura de 2 mg cm^{-2} Pt [76,77].

Watanabe și Motoo [78] au demonstrat că oxidarea electrochimică a metanolului decurge mult mai ușor pe aliaje Pt – Ru simultan înregistrându-se diminuarea posibilității de otrăvire a catalizatorului. Burstein et al [79] au ajuns la concluzia că aliajul Pt – Ru reprezintă cel mai activ catalizator pentru procesul de oxidare electrochimică a metanolului.

1.4.7. Pila de combustie directă cu borohidruură de sodiu (DBFC)

Rezultatele cercetărilor în domeniul electrolitilor polimer solizi au impulsat dezvoltarea în domeniul PEMFC și respectiv DMFC. Dar aceste sisteme au și numeroase inconveniente. În cazul PEMFC, principalele probleme apar datorită

sistemelor de reformare utilizate pentru obținerea hidrogenului, cât și datorită problemelor legate de stocarea acestuia. În practică încă nu a fost posibilă construirea unor astfel de sisteme care să poată fi adaptate dispozitivelor mobile mici [80]. Pe lângă aceste probleme, este necesară utilizarea de hidrogen cu înaltă puritate datorită susceptibilității catalizatorilor utilizați de a fi otrăviți de urmele de CO.

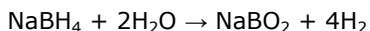
În cazul DMFC, principalele probleme apar datorită activității electrocatalitice scăzute pentru procesul de oxidare electrochimică a metanolului, cât și datorită migrării metanolului în spațiul catodic [80]. Pe lângă aceste probleme, s-a constatat că la temperaturi scăzute se produce otrăvirea catalizatorului prin adsorbția ireversibilă a intermediarilor oxigenați (CO) [81].

În aceste condiții, o alternativă viabilă la aceste sisteme este reprezentată de către pilele de combustie directă cu borohidruură de sodiu – DBFC, datorită avantajelor pe care acest tip de pilă de combustie le prezintă. Astfel, combustibilul utilizat are o foarte bună stabilitate chimică, fiind ușor de stocat și ușor de manipulat. Principalele probleme ale acestor pile sunt legate de prețul de cost și de toxicitatea borohidruurii.

Un avantaj al pilelor de combustie cu borohidruură de sodiu este reprezentat de faptul că în procesul de oxidare electrochimică nu rezultă CO și CO₂, ceea ce elimină riscul unor posibile otrăviri a catalizatorilor utilizați. Borații rezultați în urma proceselor electrochimice nu sunt toxici, fiind acceptați ca produși nepoluanți [82,83], practic, ei regăsindu-se în unii detergenți uzuali. Pe de altă parte, se desfășoară cercetări intense în vederea transformării acestora în combustibilul necesar funcționării DBFC [84], asigurându-se astfel recircularea produșilor de reacție.

Dezavantajul reprezentat de prețul de cost relativ ridicat al borohidruurii de sodiu ar putea fi eliminat întrucât, conform unui grup de cercetători [85], există posibilitatea de a scădea prețul acestor compuși până la 1 USD/kg.

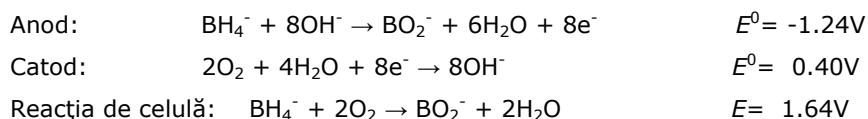
În prezența apei, borohidruura de sodiu hidrolizează foarte ușor ducând la generarea de hidrogen conform reacției:



ceea ce face posibilă utilizarea borohidruurii de sodiu pentru generarea hidrogenului necesar alimentării PEMFC [83].

În cazul pilelor de combustie directe cu borohidru de sodiu, este de dorit ca procesul de hidroliză să nu aibă loc, deoarece, în acest fel se consumă combustibil util într-un proces secundar. Astfel, în procesul de hidroliză a borohidruului de sodiu, ionul BH_4^- cedează $4e^-$ moleculelor de apă, rezultând hidrogen care nu participă la procesul anodic, dat fiind potențialul de oxidare al acestuia [86]. Procesul de hidroliză poate fi împiedicat prin ridicarea pH-ului soluției [87].

În cazul în care oxidantul folosit este oxigenul, procesele care au loc în pilele de combustie directă cu borohidru de sodiu (DBFC) pot fi reprezentate prin reacțiile [88]:



Din cele prezentate mai sus se poate observa că DBFC are teoretic o FEM de 1,64V, care, comparativ cu FEM teoretice ale PEMFC ($E^0=1,24\text{ V}$) și DMFC ($E^0=1,21\text{ V}$) este mai mare cu 0,4 V. Ținând cont de acest lucru este de așteptat ca DBFC să fie capabilă să furnizeze energie și densitate de putere crescută [80].

Procesul de electrooxidare a borohidruului de sodiu implică schimbul a opt electroni; din punct de vedere teoretic reacției totale de celulă îi corespunde o densitate energetică de $9,3\text{ kWh kg}^{-1}$, cu mult superioară valorii corespunzătoare metanolului pur spre exemplu ($6,2\text{ kWh kg}^{-1}$) [90].

DBFC au fost construite pentru prima dată în anii 1960, de Snyder și Indig [89]. Cercetările au fost reluate în decursul ultimilor ani, întrucât aceste sisteme sunt capabile să furnizeze puteri ridicate la temperaturi scăzute, comparabile sau chiar superioare puterilor furnizate de DMFC la temperaturi de aproximativ 100°C [90].

În această perioadă, a fost raportată construcția unor astfel de pile cu diferite tipuri de materiale. Astfel, Amendola et al [86] raportează în 1999 construirea unor DBFC echipate cu straturi catalitice obținute din aliaj Au – Pt (97 % - 3 %) electrodepus pe pânză de carbon.

În 2006, Leon et al [82] publică o trecere în revistă a tuturor rezultatelor obținute în decursul vremii în domeniul DBFC. În același an J.H. Wee [85] compară

rezultatele obținute în cazul borohidririi drept combustibil pentru PEMFC și cele obținute în cazul DBFC.

BUPT

În tabelul 1.9 sunt prezentate sintetic principalele tipuri de DBFC, precum și materialele folosite în construcția acestora.

Tabelul 1.9. tipuri de DBFC construite în decursul timpului

Nr. Crt.	Catalizatorul folosit la anod	Catalizatorul folosit la catod	Membrana folosită	Referința
1.	aliaj Zi - Ni	Pt neagră	Nafion 117	[82,85,91]
2.	Ni pudră	Pt; Ag	Nafion 117	[80,82,85]
3.	Pt/C 60 %	Pt neagră	Nafion 117	[80,85,93]
4.	Au	MnO ₂	Nedivizată	[82]
5.	Pt/Ni	MnO ₂ /C/C	Nedivizată	[82]
6.	Au	Pt	Nafion 117	[92]

1.5. Materiale utilizate la fabricarea electrozilor pilelor de combustie

Materialele utilizate la fabricarea electrozilor pilelor de combustie sunt foarte variate, dar majoritatea folosesc platina sau metale platinice care sunt foarte scumpe. În acest sens, se încearcă utilizarea altor tipuri de metale sau nemetale cu proprietăți electrocatalitice apropiate platinei, dar care sa fie mult mai ieftine. Câteva exemple de materiale utilizate la fabricarea electrozilor folosiți în pilele de combustie sunt prezentate mai jos:

- a) electrozi folosiți ca și anodi în pilele de combustie :
- Pt, Pt-Sn, Pt-Ru depuși pe o suprafață de carbon. Au fost testați pentru utilizarea lor ca și anodi pentru reacția de oxidare a etanolului. Activitatea cea mai ridicată au prezentat-o electrozii pe bază de Pt-Sn fiind și cei mai selectivi cu privire la producția de CO₂. Acești electrozi au fost obținuți prin depunerea metalelor amintite pe un suport de carbon [131].
 - Ni-Cr întâlniți în pilele de combustie cu carbonați topiți [94].
 - anodi fabricați dintr-o mixtură de oxid de nichel, ytriu, zirconiu [95].

- anodi din Pt-Ru și Pt-Pd în care platina este în cantități reduse. Scopul a fost reducerea consumului de platină utilizată la fabricarea electrozilor pilelor de combustie [96].

b) electrozi folosiți ca și catodi în pilele de combustie:

- electrozi pe bază de oxid de nichel scheletat cu conținut de litiu. Au fost testați într-o pilă de combustie cu carbonați topiți. Calitatea care a urmărit să fie sporită a fost creșterea rezistenței mecanice [94].
- catodi pe bază de lantan, stronțiu și trioxid de mangan modificați prin tehnica "sol-gel" (Praxair-Germania). Au prezentat rezistență ohmică mult mai scăzută față de electrozii convenționali [95].
- catodi pe bază de Ni-Ce. Ceriul oferă electrozilor pe bază de nichel o rezistență sporită față de carbonații topiți întâlniți în pilele de combustie cu carbonat topit și respectiv o creștere a duratei de exploatare [97].

CAPITOLUL 2

BUPT

CONSTRUCȚIA PILELOR DE COMBUSTIE, REZULTATE PRELIMINARE

Introducere

În stadiul actual al dezvoltării, pilele de combustie folosesc ca electrolit un strat foarte subțire de membrană schimbătoare de ioni cunoscută în general sub numele de electrolit polimer solid [98], a cărei rezistență electrică este relativ ridicată, ceea ce afectează negativ performanțele pilelor de combustie studiate.

Pentru ca aceste dispozitive să devină un competitor real al actualelor surse portabile de energie, deci rentabile din punct de vedere economic, este necesar ca la folosirea unor cantități minime de catalizator, pilele de combustie să fie capabile să producă densități de energie cât mai mari.

Pornind de la acest deziderat, unul dintre studiile abordate în teza de doctorat a vizat optimizarea ansamblului electrod-membrană utilizat în pilele de combustie directă a metanolului, urmat de studii parametrice asupra: pilelor de combustie directă cu metanol – DMFC, pilelor alcaline de combustie directă cu metanol – DAMFC și a pilelor de combustie directă cu borohidruură de sodiu – DBSFC.

Studiul de optimizare a avut ca scop maximizarea performanțelor pilei de combustie în cazul utilizării unei cantități reduse de catalizator (1 mg cm^{-2}) în construcția straturilor catalitice anodice și catodice.

Maximizarea performanțelor pilelor de combustie (în condițiile păstrării constante a cantității de catalizator utilizate) poate fi făcută prin:

- reducerea rezistenței interne a pilelor de combustie,
- îmbunătățirea transportului de masă la nivelul electrozilor,
- creșterea activității catalitice a catalizatorilor utilizați,
- limitarea proceselor secundare.

Reducerea rezistenței electrolitului nu este posibilă în cazul în care se utilizează o pilă asemănătoare cu o celulă de electroliză, deoarece în acest tip de pilă distanța dintre electrozi este mare. Astfel, la pierderile datorate rezistenței

membranei schimbătoare de ioni se adaugă și cele datorate rezistenței interne a electrolitului utilizat (în cazul DMFC se utilizează o soluție apoasă de metanol).^{BUPT}

În vederea minimizării pierderilor datorate rezistenței interne a pilei de combustie, este necesar să se asigure un contact intim între electrozi și electrolitul polimer solid (nu există un electrolit convențional care să asigure conducția în sistem) [17,23,99]. Practic, în timpul funcționării pilelor, doar în compartimentul anodic este alimentată o soluție a combustibilului folosit, în timp ce la nivelul catodului oxidantul este alimentat în stare gazoasă. Este posibilă umidificarea oxidantului folosit, dar datorită dificultăților procesului este de preferat să se utilizeze oxidantul uscat.

În stadiul actual al dezvoltării pilelor de combustie, rezistența internă a acestora este redusă la maxim prin utilizarea unui ansamblu electrod-membrană a cărui compoziție și structură trebuie să fie cât mai aproape de cele optime.

Datele existente în literatura de specialitate [30,46] au demonstrat faptul că, pentru procesul de oxidare electrochimică a metanolului în DMFC, cea mai bună activitate catalitică este prezentată de metalele platinice. În cazul celor care funcționează în mediu alcalin s-a încercat înlocuirea acestora cu metale nenobile (Ni), ca o alternativă la metalele platinice al căror preț de cost este ridicat.

Alegerea nichelului ca material electrocatalitic s-a bazat pe buna rezistență a acestuia în mediu alcalin și în principal pe activitatea catalitică a acestuia pentru reacția de oxidare a metanolului [100]. Electrozii de nichel au fost obținuți prin descompunerea termică a acetatului de nichel [101,102] sau prin utilizarea unei site de Ni.

În cazul celulelor de combustie directă cu borohidruură de sodiu straturile catalitice utilizate în construcția electrozilor au fost pe bază de metale platinice. De asemenea, au fost făcute și teste cu pile de combustie echipate cu catalizatori anodici pe bază de nichel, performanțele obținute în acest din urmă caz fiind relativ modeste.

În vederea construirii pilelor de combustie utilizate în cercetările experimentale am fost folosite următoarele materialele:

- blocuri de grafit,
- plăci de teflon,
- plăci metalice,
- hârtie de carbon comercială (E-TEK, USA),

- pulbere de carbon nanometrică (KetjenBlack),
- catalizatori suprotați pe carbon (E-TEK, USA),
- membrane schimbătoare de ioni (Nafion 117 și ADP-Morgane),
- garnituri de etanșeizare construite din cauciuc siliconic.

BUPT

Pentru caracterizarea materialelor utilizate în construcția pilelor de combustie cât și pentru trasarea curbelor de polarizare au fost utilizate următoarele aparate:

- galvanostat de construcție proprie,
- multimetre (mA și mV),
- surse de curent continuu,
- pompe peristaltice,
- rezistențe variabile,
- microscop electronic de scanning - JEOL 5300,
- microscop electronic în transmisie – JEOL 3010.

Detalii privind modul în care am construit pila de combustie sunt furnizate în subcapitolul 2.1. În subcapitolul 2.2 sunt furnizate detalii referitoare la modul în care au fost caracterizate materialele folosite în construcția pilelor de combustie cât și modul în care am obținut diferitelor componente utilizate. Ulterior în subcapitolul 2.3 am explicat detaliat modu în care am realizat testarea pilelor de combustie studiate.

2.1. Construcția pilei de combustie

Toate determinările experimentale au fost efectuate utilizând pile de combustie echipate cu ansamblu electrod-membrană, în vederea minimizării (eliminării) căderii ohmice în soluția de electrolit, cu efecte benefice asupra performanțelor sistemului.

În figura 2.1 este redată schematic pila de combustie utilizată în cadrul determinărilor experimentale.

Corpul pilelor – colectoarele de curent – folosite în determinările experimentale a fost confecționat din grafit de înaltă densitate impregnat cu o rășină fenolică. Blocurile de grafit utilizate drept colectoare de curent au avut dimensiunile de 50x50x20 mm; între acestea fiind fixat ansamblul electrod-membrană.

În spatele fiecărui bloc de grafit a fost plasată o placă de teflon în spatele căreia se află o placă de oțel. Pentru a putea menține coeziunea întregului ansamblu, au fost folosite șuruburi plasate în colțurile plăcilor metalice. Încălzirea întregului sistem a putut fi realizată prin plasarea între blocurile de grafit și plăcile de teflon a unor încălzitoare electrice. Căldura generată de acestea este preluată și transportată către interiorul pilei de către colectorii de curent. Reglarea cu precizie a temperaturii de lucru a pilei de combustie s-a efectuat prin plasarea unui termocuplu în mijlocul unuia dintre blocurile de grafit.

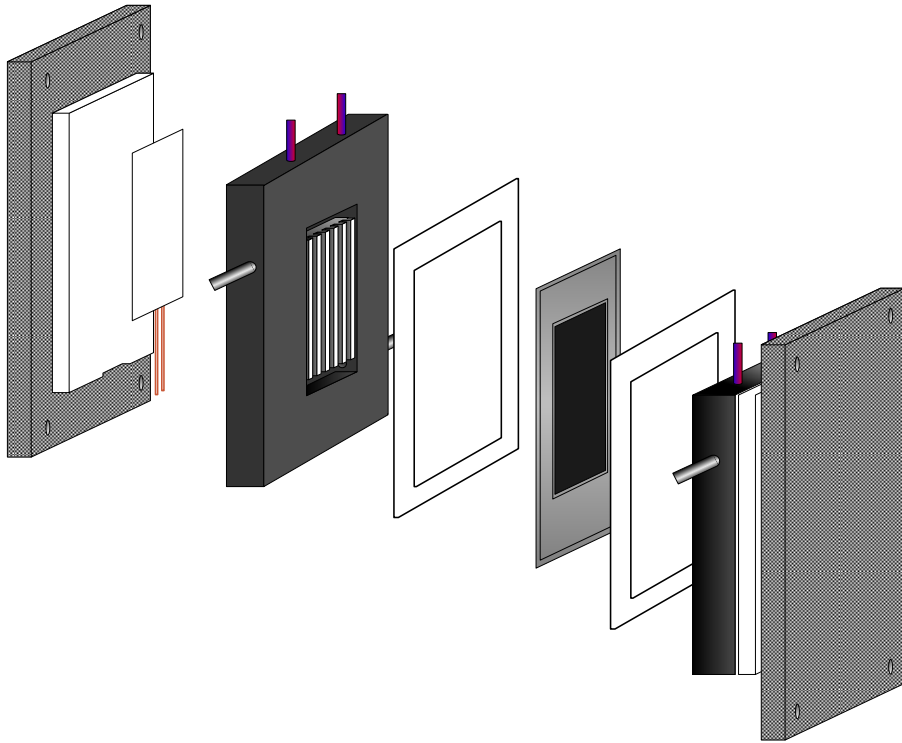


Fig. 2.1. Schema pilei de combustie.

În figura 2.2. este prezentată o pilă de combustie care se află în faza de schimbare a ansamblului electrod-membrană.

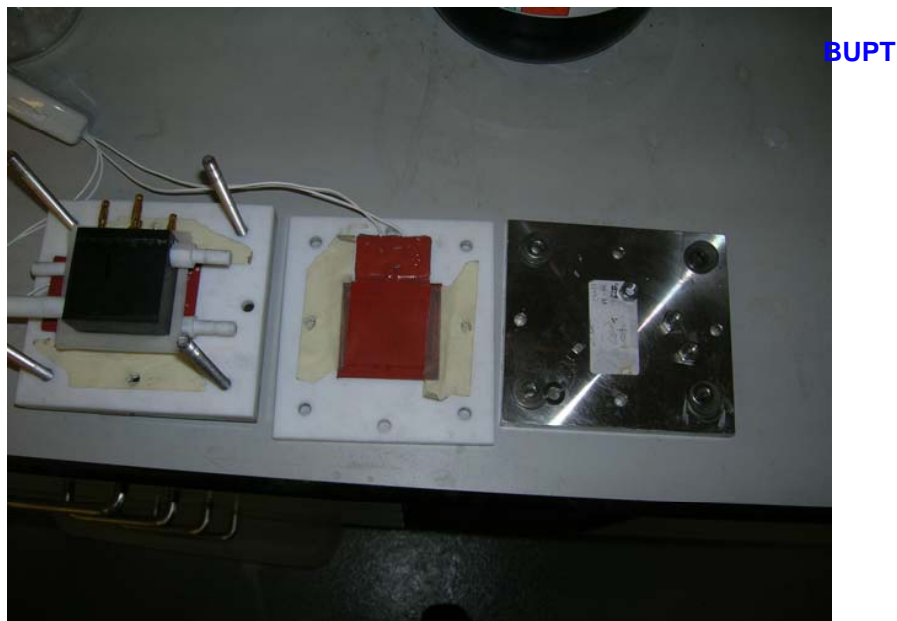


Fig. 2.2. Asamblarea celulei de combustie.

În blocurile de grafit utilizate pentru construcția pilelor de combustie au fost practicate câmpurile de curgere cu lățimea de 2 mm și adâncimea de 2 mm, între care se găsesc riglele colectoare de curent cu lățimea de 1 mm.

Din cele prezentate până acum se observă că blocurile de grafit din care a fost realizat corpul pilei de combustie îndeplinesc următoarele funcții majore [122]:

- asigură alimentarea cu combustibil/oxidant, datorită prezenței câmpurilor de curgere;
- asigură evacuarea produșilor de reacție, datorită prezenței câmpurilor de curgere;
- colectează și conduc curentul în circuitul exterior, grafitul fiind un bun conductor electric.

Determinările experimentale efectuate în decursul anilor au evidențiat faptul că la temperaturi scăzute performanțele celulelor de combustie sunt puternic influențate de limitările datorate transportului de masă, cât și de limitările ohmice. Modificările aduse electrozilor gaz difuzivi au condus la anumite îmbunătățiri ale performanțelor pilelor de combustie [103].

Începând însă de la mijlocul anilor '90 a început să fie acordată o atenție din ce în ce mai mare câmpurilor de curgere, prin a căror optimizare se poate îmbunătăți transportul de masă la nivelul electrozilor pilelor de combustie (se îmbunătățește transferul de masă de la nivelul câmpului de curgere la nivelul stratului gaz difuziv). În același timp, este asigurat și managementul apei în sistem, evitându-se astfel inundarea electrozilor sau deshidratarea electrolitului polimer solid [104].

În timpul funcționării pilelor de combustie, reactanții circulă prin canalele de curgere, de unde ajung la nivelul stratului catalitic prin difuzie, în urma traversării electrozului gaz difuziv. Producții obținute în urma proceselor electrochimice care se desfășoară la nivelul straturilor catalitice, difuzează în sens contrar prin rețeaua de pori existentă la nivelul electrozului gaz difuziv, ajungând astfel în canalele de curgere corespunzătoare de unde sunt eliminați. În vederea funcționării pilelor de combustie la performanțe maxime este necesar ca transferul de masă de la interfața câmpuri de curgere – electrod gaz difuziv să fie cât mai mare [105].

Pe lângă funcțiile referitoare la transportul de masă și respectiv în managementul apei în sistem, câmpurile de curgere joacă un rol important și în procesul de otrăvire a catalizatorilor utilizați, datorită vitezei cu care sunt eliminați produșii de reacție de la nivelul stratului catalitic [103].

Din datele prezente în literatura de specialitate reiese că în pilele de combustie cu electrolit polimer sunt folosite următoarele tipuri de câmpuri de curgere:

- câmp de curgere clasic;
- câmp de curgere de tip serpentină;
- câmp de curgere de tip interdigitat;
- câmp de curgere complex (care reprezintă o combinație a câmpurilor de curgere de mai sus) [99,104].

În figura 2.3 sunt prezentate câteva tipuri de câmpuri de curgere utilizate în construcția celulelor de combustie.

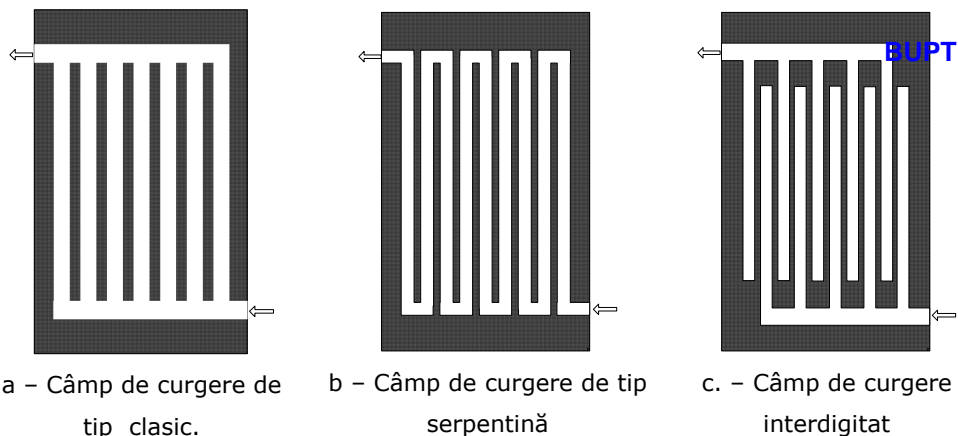


Fig. 2.3. Tipuri de câmpuri de curgere.

Fiecare dintre acestea au avantajele și dezavantajele lor. Pe lângă forma diferită a fiecărui tip de câmp de curgere, o altă deosebire importantă este datorată numărului de canale și adâncimii acestora. Toate acestea au o influență directă asupra caracteristicilor funcționale ale pilelor de combustie.

În figura 2.4 este explicat modul în care reactanții ajung de la nivelul canalelor de curgere până la suprafața stratului de catalizator [104].

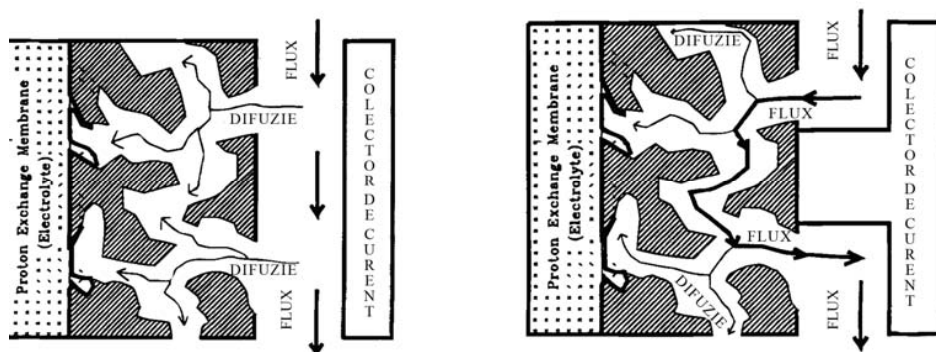


Fig. 2.4. Transportul reactanților de la nivelul câmpurilor de curgere la nivelul stratului catalitic [104].

Din analiza figurilor 2.3 și 2.4 se observă că, în cazul câmpurilor de curgere de tip clasic și de tip serpentină, reactanții ajung la nivelul stratului catalitic prin difuzie de la interfața electrod gaz difuziv / câmp de curgere. În schimb, în cazul câmpurilor de curgere interdigitate (inventate de Nguyen acum câțiva ani) reactanții

sunt obligați să străbată parțial electrodul gaz difuziv în drumul lor între punctul de alimentare și punctul de evacuare din sistem, în acest fel reducându-se distanța pe care trebuie să se facă difuzia [104]. Această reducere a distanței pe care se face difuzia are efecte benefice asupra performanțelor pilelor de combustie echipate cu astfel de câmpuri de curgere.

În cadrul determinărilor experimentale au fost folosite câmpuri de curgere clasice cu un număr de 17 canale. În figura 2.5 sunt prezentate schematic câmpurile de curgere utilizate, cât și modul în care s-a făcut alimentarea cu reactanți.

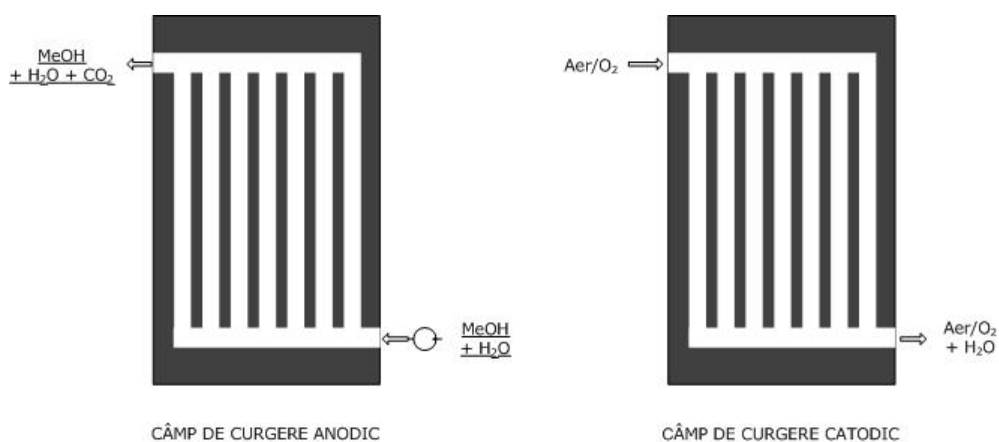


Fig. 2.5. Câmpurile de curgere folosite și modul de alimentare a reactanților.

Figura 2.5 arată că alimentarea cu reactanți s-a făcut în contracurent. Astfel, în cazul anodului, metanolul este alimentat pe la partea inferioară a câmpului de curgere și evacuat pe la cea superioară. Este de dorit ca metanolul să circule în sistem în acest fel, întrucât moleculele de CO_2 și CO rezultate în urma procesului oxidativ se aglomerează la partea superioară a electrozilor gaz difuzivi și implicit a câmpurilor de curgere, de unde sunt antrenate și evacuate de fluxul de metanol. În cazul catodului, alimentarea se face în sens invers pentru a favoriza eliminarea apei, care are tendința de a se acumula la partea inferioară a electrodului.

Utilizarea acestui tip de alimentare cu reactanți este preferată, întrucât în acest fel crește suprafața de contact dintre reactanți și electrodul gaz difuziv, cu efecte benefice asupra gradului de utilizare a catalizatorului; concomitent se produce și creșterea gradului de evacuare a produșilor de reacție.

2.2. Materiale utilizate în construcția pilei de combustie

BUPT

După cum se observă și din figura 2.2 pilele utilizate pentru efectuarea testelor au următoarele componente principale:

- ansamblul electrod-membrană – MEA;
- blocurile de grafit – câmpuri de curgere/colectoare de curent;
- placile de teflon și plăcile metalice pentru asigurarea coeziunii sistemului;
- sistemele de încălzire a pilelor de combustie.

La rândul său, ansamblul electrod-membrană este format din cei doi electrozi (anod și catod), care se află în contact direct cu electrolitul polimer solid (membrana schimbătoare de ioni). În stadiul actual al dezvoltării pilelor de combustie, electrozii folosiți sunt electrozi gaz difuziv (GDE) pe suprafața cărora a fost depus stratul de catalizator.

Electrodul gaz difuziv reprezintă una dintre cele mai importante componente ale pilei de combustie, acesta determinând atât performanțele, cât și costurile acestora [106].

În pilele de combustie echipate cu electrolit polimer solid, electrodul gaz difuziv are următoarele roluri:

- permite reactanților să ajungă până la stratul catalitic (prin difuzie dintr-o zonă cu concentrație mare către o zonă cu concentrație scăzută – la nivelul suprafeței catalizatorului);
- permite evacuarea produșilor de reacție din stratul catalitic;
- asigură contactul electric între catalizator și plăcile bipolare (colectoare de curent);
- permite transportul căldurii din interiorul stratului catalitic către câmpurile de curgere (canalele de răcire) din plăcile bipolare în vederea păstrării temperaturii optime de funcționare a sistemului;
- este responsabil pentru managementul apei în sistem (păstrarea gradului optim de umiditate și eliminarea surplusului de apă din sistem) [106–108].

Pe lângă toate acestea, electrozii gaz difuzivi mai trebuie să prezinte și o foarte bună rezistență la coroziune, datorită faptului că mediul de lucru este corosiv.

În prima etapă este obținut electrodul gaz difuziv. Acesta este constituit din stratul gaz difuziv (GDL) – reprezentat de hârtia de carbon peste care este aplicat prin sprayere un strat microporos de carbon (MPL).

2.2.1. Stratul gaz – difuziv

Stratul gaz difuziv reprezintă o componentă esențială a pilelor de combustie cu electrolit polimer solid [107]. Acesta joacă un rol important în ceea ce privește durabilitatea ansamblului electrod-membrană; de asemenea, asigură o legătură eficientă între stratul catalitic și colectoriile de curent [109].

Cercetările desfășurate au demonstrat faptul că interfața strat gaz difuziv – plăci bipolare este responsabilă de introducerea unei rezistențe de contact foarte mari în PEMFC, ceea ce are ca efect scăderea potențialului la nivelul interfeței [54,128]. Din acest motiv, este necesară obținerea unui contact electric foarte bun între colectoriile de curent și stratul gaz difuziv.

Pe lângă faptul că acesta reprezintă suportul pentru obținerea stratului catalitic, electrodul gaz difuziv trebuie să prezinte și o structură poroasă pentru a permite alimentarea cu reactanți, cât și eliminarea ușoară a produșilor rezultați din procesele electrochimice de electrod. Creșterea porozității are însă efecte nedorite, conducând în primul rând la scăderea rezistenței mecanice și a conductivității electrice și termice a acestuia [109,128].

Pentru o funcționare corespunzătoare a ansamblului electrod-membrană este foarte important să fie evitată inundarea stratului gaz difuziv [107,108]. Reținerea apei în interiorul stratului gaz difuziv are ca efect blocarea porilor existenți în acesta, împiedicându-se astfel atât alimentarea cu reactanți, cât și eliminarea produșilor de reacție, influențând în mod direct eficiența pilei.

Hidrofobicitatea straturilor gaz difuzive se asigură prin includerea în acestea a unor agenți hidrofobi, în mod curent utilizându-se politetrafluoretilenă (PTFE). Cercetările efectuate de Lufrano et al [110] au pus în evidență faptul că cele mai bune rezultate se obțin atunci când procentul de teflon în strat este de maximum 20%.

Hârtia de carbon utilizată în confecționarea electrozilor folosiți în testele efectuate a fost furnizată de către Etek USA [111] și are următoarele proprietăți:

- hârtie impermeabilizată - 20%wt wetproofed Toray 90 carbon paper – TGPH – 090 cu grosimea de 0,26 mm și o densitate de 0,49 g/cm³;
- hârtie neimpermeabilizată TGPH – 090 cu grosimea de 0,26 mm și o densitate de 0,49 g/cm³.

În vederea caracterizării stratului gaz difuziv am utilizat microscopia electronică de scanning. În figura 2.6 sunt prezentate micrografiile obținute pentru unul dintre straturile gaz difuzive folosite.

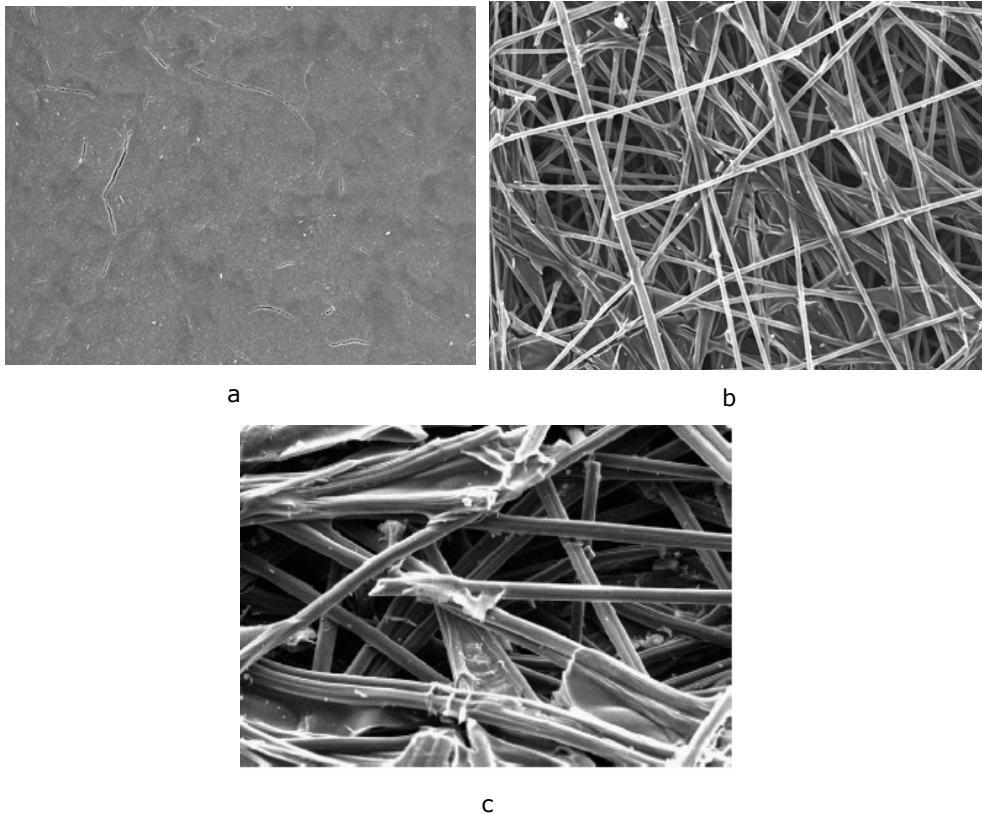


Fig. 2.6. SEM obținute pentru GDL TGPH 090 20% wetproofed: a) x50; b) x200; c) x500

Din analiza micrografiilor prezentate în figura 2.6 se constată că stratul gaz difuziv are o structură neomogenă; practic la mărimi suficient de mari (x200, x500) se poate distinge porozitatea ridicată a hârtiei de carbon utilizate. De asemenea, se

poate observa țesătura firelor de carbon din care a fost confecționat substratul. Pe lângă aceasta, sunt vizibile și mănunchiurile de PTFE folosit pentru asigurarea unei hidrofobități corespunzătoare.

Prin utilizarea PTFE în compoziția hârtiei de carbon se produce o scădere a dimensiunii și a numărului de pori existenți în interiorul sistemului. Pe suprafața fibrelor de carbon pot fi evidențiate particule fine, a căror origine poate fi datorată PTFE [106] utilizat în compoziția hârtiei de carbon folosite.

2.2.2. – Stratul microporos MPL

Utilizarea unui strat microporos este de dorit întrucât acesta oferă o structură poroasă pentru stratul catalitic, cu efecte benefice asupra performanțelor pilelor de combustie.

Prin folosirea unui strat microporos situat între stratul gaz difuziv și stratul catalitic, electrodul gaz difuziv capătă funcții noi, și anume [36]:

- MPL asigură un substrat fizic microporos pentru stratul catalitic, care permite transportul reactanților de la nivelul stratului gaz difuziv către stratul catalitic și respectiv al produșilor de reacție în sens contrar;
- MPL minimizează rezistența de contact între stratul catalitic și stratul gaz difuziv;
- asigură o hidrofobitate corespunzătoare unui bun management al apei;
- împiedică pătrunderea particulelor de catalizator în interiorul stratului gaz difuziv.

Din cele prezentate mai sus poate fi evidențiată importanța stratului microporos în pilele de combustie echipate cu electrolit polimer solid. Deoarece prezența acestui strat ajută la o eliminare rapidă a produșilor de reacție, se evită acumularea acestora la nivelul stratului catalitic. Această acumulare a produșilor de reacție echivalează cu otrăvirea catalizatorului prin blocarea centrilor electrochimic activi. Prezența stratului microporos conduce la creșterea gradului de utilizare a catalizatorului.

De asemenea, stratul microporos joacă un rol important în managementul apei, împiedicându-se acumularea acesteia (inundarea electrozilor gaz difuzivi) și în același timp permite menținerea gradului optim de hidratare a membranei polimerice.

Prezența unui ionomer (PTFE, N117) în construcția stratului microporos are un rol foarte bine determinat datorită inducerii de modificări la nivelul hidrofobicității electrozilor gaz difuzivi. Acest fapt are ca efect îmbunătățirea managementului apei la nivelul electrodului gaz difuziv, cuplată cu un control mai bun al procesului de difuzie înspre și dinspre stratul catalitic [112].

Utilizarea unor cantități foarte mari de ionomer în interiorul stratului microporos nu este de dorit datorită efectelor secundare care apar:

- crește rezistența internă a stratului;
- se reduce dimensiunea porilor din interiorul stratului – limitarea transportului de masă la nivelul electrodului gaz difuziv;
- scade numărul de pori în interiorul stratului – limitarea transportului de masă la nivelul electrodului gaz difuziv [113].

Apariția acestor efecte secundare echivalează cu o degradare a performanțelor pilelor de combustie.

Pe lângă efectele negative prezentate mai sus, prezența ionomerului în stratul microporos împiedică pătrunderea particulelor de catalizator în interiorul acestuia (ceea ce ar echivala cu neutilizarea unei părți din catalizator). În acest fel se obține un strat catalitic cu grosime foarte mică (de ordinul câtorva microni), plasat în imediata apropiere a electrolitului polimer solid [112].

MPL este obținut prin sprayerea unui strat cu masa de 1 mg cm^{-2} și cu un conținut de 10% pudră de carbon Wetprofed Ketjen black pe o hârtie de carbon Toray 90 impermeabilizată sau nu.

În vederea sprayerii acestui strat a fost preparată o suspensie cu următorul conținut:

- pudră de carbon;
- ionomer - PTFE / Nafion;
- isopropanol.

Stratul final a fost obținut prin sprayerea straturilor succesive de emulsie până la obținerea încărcăturii dorite. Pentru obținerea unor electrozi gaz difuzivi cu o calitate foarte bună, este necesar să se aștepte uscarea completă a fiecărui strat aplicat înainte de depunerea unuia nou. În vederea reducerii timpului necesar evaporării solventului utilizat, stratul gaz difuziv a fost plasat pe o plită electrică cu temperatura constantă de 75°C .

După aplicarea cantității dorite de strat microporos, este recomandat ca înaintea aplicării stratului de catalizator pe suprafața electrodului gaz difuziv, să se facă un tratament termic pentru a asigura o distribuție uniformă a ionomerului folosit în întregul strat. Acest lucru se face prin menținerea întregului electrod la o temperatură de aproximativ 400°C timp de o oră.

O influență foarte mare asupra performanțelor pilelor de combustie o are grosimea GDL, influență atribuită scăderii rezistenței electrice corespunzătoare electrodului gaz difuziv – GDE cu scăderea grosimii stratului gaz difuziv - GDL [114,127], cât și scăderii lungimii drumului mediu care trebuie străbătut de reactanți/produși de reacție în interiorul pilei de combustie.

În timp se constată reducerea performanțelor electrozilor gaz difuzivi datorită deficiențelor apărute în managementul apei, ceea ce are ca efect perturbarea transportului de masă la nivelul electrodului gaz difuziv. Aceasta se datorează pierderii hidrofobicității electrozilor în timp ca urmare a degradării agentului de legătură folosit (PTFE) [107].

Peste electrodul gaz difuziv (GDE) astfel obținut se aplică stratul de catalizator prin pulverizare.

2.2.3. Stratul de catalizator - CL

Stratul catalitic reprezintă elementul activ al pilelor de combustie cu electrolit polimer solid. Practic la nivelul straturilor catalitice se produc procesele electrochimice de electrooxidare și de electroreducere. În acest scop, este ideal ca întreaga cantitate de catalizator prezentă în stratul catalitic să fie activă și să participe la procesele electrochimice. În vederea reducerii prețului de cost este dorit ca straturile catalitice să conțină cantități cât mai mici de materiale platinice, dar să funcționeze cu randamente foarte mari.

În vederea obținerii stratului de catalizator s-a procedat la prepararea unei suspensii pe bază de metal catalitic suportat pe carbon (pentru cazul catalizatorilor pe baza de Pt și Pt /Ru).

Obținerea acestei emulsii catalitice s-a făcut conform următoarei succesiuni de operații:

- cântărirea cantităților necesare de catalizator, liant (nafion sau teflon) și acetonă;

- amestecarea liantului cu o mică parte din acetonă, soluția astfel obținută se introduce în baia cu ultrasunete pentru 5 minute, după care se adaugă restul de solvent;
- adăugarea catalizatorului în porțiuni mici, în timp ce soluția este menținută în baia ultrasonică;
- ultrasonarea suspensiei obținute pentru cel puțin jumătate de oră.

După preparare, suspensia este pulverizată strat cu strat până la obținerea cantității dorite de catalizator pe suprafața electrodului; este recomandat ca sprayerea să se facă cu aceleași precauții utilizate și în cazul obținerii stratului microporos.

În vederea reducerii timpului necesar evaporării electrolitului este recomandat să se lucreze la cald. La obținerea stratului de catalizator s-a lucrat la o temperatură cuprinsă între 40 și 73°C. Trebuie precizat faptul că la temperaturi ridicate este posibilă aprinderea spontană a electrodului, deoarece catalizatorul utilizat este piroforic, aprinzându-se spontan la temperaturi în jurul valorii de 80°C.

În cazul confecționării unui electrod cu un strat catalitic pe bază de Ni, s-a recurs la obținerea acestuia printr-un proces de descompunere termică [101]. În acest scop a fost preparată o soluție 0.1 M de acetat de Ni în alcool isopropilic (IPA). Suspensia astfel obținută a fost pulverizată pe suprafața unui electrod gaz difuziv. Electrocul astfel obținut a fost introdus într-un cuptor și menținut la temperatura de 400°C timp de o oră.

După prepararea electrozilor, pe suprafața acestora este necesară aplicarea unui strat foarte subțire de N 117 care are rolul de a asigura o bună aderență între electrozii gaz difuzivi și membrana schimbătoare de ioni.

Trebuie precizat că nu este de dorit să se folosească un astfel de strat cu grosime mare întrucât ar crește rezistența electrică a acestuia și implicit se măresc pierderile de electricitate la nivelul stratului de Nafion; pe lângă acest aspect un strat cu grosime mare poate să conducă la reducerea numărului centrilor catalitici activi datorită acoperirii cu Nafion a unei părți mari din catalizator. Cercetările efectuate în decursul ultimilor ani au stabilit faptul că cele mai bune performanțe se obțin atunci când se folosește o cantitate de aproximativ 1,5 mg cm⁻² de Nafion [115].

Straturile de catalizatori obținute au fost caracterizate utilizând microscopia electronică în transmisie (TEM), având în vedere faptul că morfologia particulelor

metalice, dimensiunile particulelor și distribuția dimensiunilor afectează proprietățile electrocatalitice ale sistemului [58].

BUPT

În vederea caracterizării catalizatorilor utilizați în construcția pilelor de combustie s-a folosit un microscop electronic în transmisie. Imaginile au fost obținute cu microscopul care opera la 275 kV. În vederea înregistrării imaginilor de microscopie electronică în transmisie probele au fost pregătite prin obținerea unei suspensii a catalizatorului (Pt/C sau Pt, Ru/C) în etanol, după care o picătură din aceste suspensii a fost depusă pe un inel de Cu (acoperit cu un film de cărbune) cu diametrul de 3 mm [116,117]. Suspensiile necesare pentru prepararea probelor au fost obținute prin ultrasonarea probelor timp de 1 h.

În figura 2.7 sunt prezentate imaginile obținute prin microscopie electronică de transmisie pentru catalizatorii comerciali Pt/C și Pt, Ru/C.

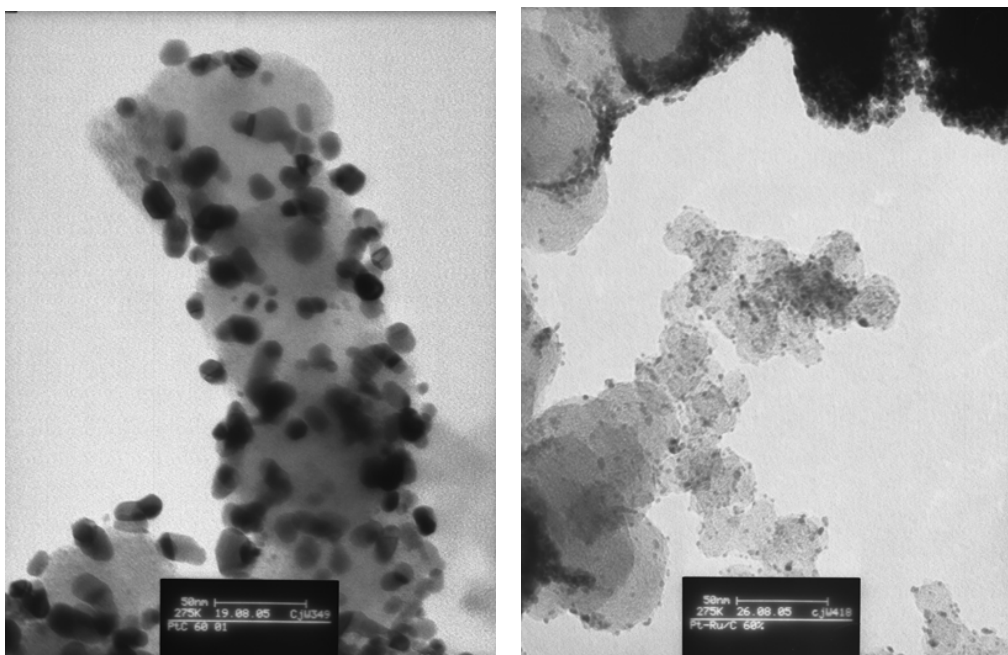


Fig. 2.7. Micrografii TEM pentru Pt/C și Pt, Ru/C

Distribuția dimensiunilor (diametrelor) particulelor de catalizator s-a obținut statistic prin măsurarea dimensiunilor particulelor din zona luminoasă a micrografiilor și reprezentarea statistică a datelor astfel obținute (prin raportarea numărului de particule cu un anumit diametru la numărul total de particule).

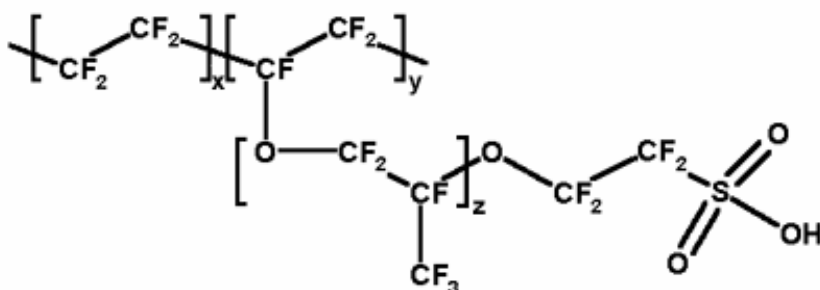
Din analiza imaginilor obținute se poate spune că particulele metalice sferice de catalizator sunt uniform distribuite pe suprafața suportului de carbon, ceea ce este în deplină concordanță cu datele existente în literatura de specialitate [117-120].

Prelucrarea statistică a datelor, efectuată în cadrul laboratorului de microscopie electronică din cadrul Universității din Newcastle, a condus la concluzia că dimensiunea medie a particulelor de catalizator este de 2,4 nm [99].

2.2.4. Electrolitul polimer solid – SPE

În cadrul cercetărilor efectuate au fost folosite două tipuri de SPE și anume Nafion 117 (furnizată de DuPont) și AEM ADP 100-002 (furnizată de Solvay).

Membrana cea mai des utilizată și care a fost folosită și în determinările curente este o membrană de tip polimer perfluorinat cu grupe ionogene sulfonice – Nafion 117. Se preferă utilizarea acestui tip de membrană deoarece în decursul anilor s-a demonstrat că aceasta are o foarte bună stabilitate chimică și termică (punctul de topire este de peste 140°C) și de asemenea aceasta prezintă o bună conductanță ionică [121]. Conductanța ionică ridicată a Nafionului poate fi explicată prin structura acestui polimer [122]:



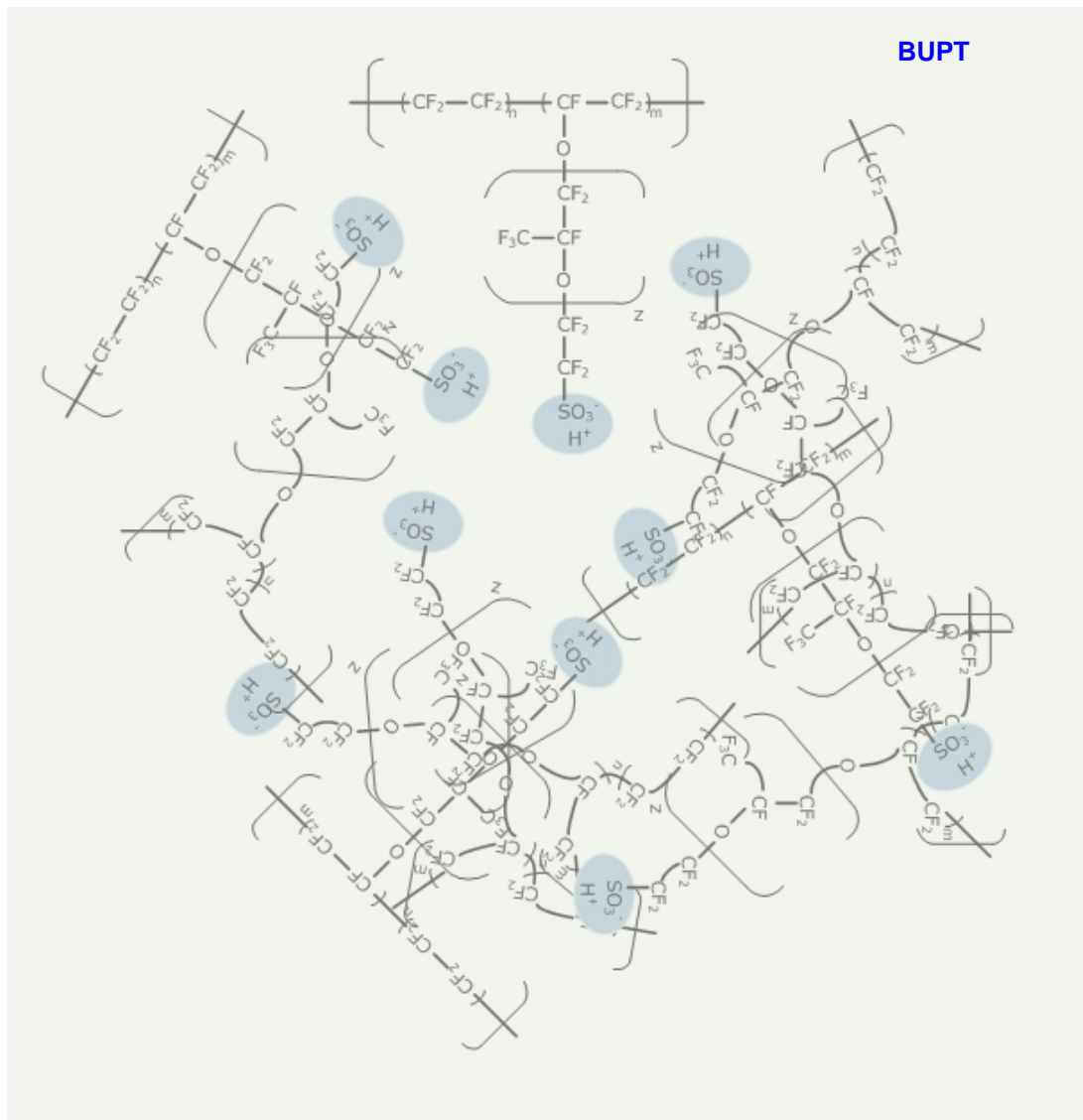
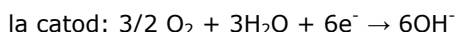
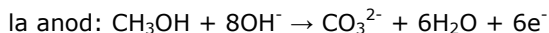


Fig. 2.8. Structura Nafion și explicarea conductanței acestuia.

Astfel, în molecula polymerului pe lanțul de PTFE este grefată o grupare sulfonică de care este legat un proton. Protonul grupării sulfonice prezintă o foarte mare mobilitate. Practic, în forma umectată a membranei (folosită în PEMFC), între lanțurile polimerice se găsesc molecule de apă. În urma acestui proces de umectare

a membranei se constată o creștere a grosimii acesteia cu până la 14% [123]. De asemenea, cercetările desfășurate au condus la concluzia că această membrană poate fi utilizată și în mediu alcalin [77], când protonul legat de gruparea sulfonică este înlocuit cu ioni de Na^+ , în acest caz conducția realizându-se practic prin intermediul ionilor Na^+ .

Pentru a se putea explica conductanța Nafionului în mediu alcalin trebuie să luăm în considerare cele două semireacții care se produc la cei doi electrozi în mediu alcalin și anume:



Ținând cont de aceste reacții și având în vedere că la catod nu este introdus decât oxigen (aer) gazos rezultă că apa necesară pentru desfășurarea procesului de reducere a oxigenului provine din zona anodică, deci aceasta traversează membrana. În figura 2.9 este prezentat comparativ modul în care se realizează conducția în interiorul Nafion în mediu acid și respectiv alcalin.

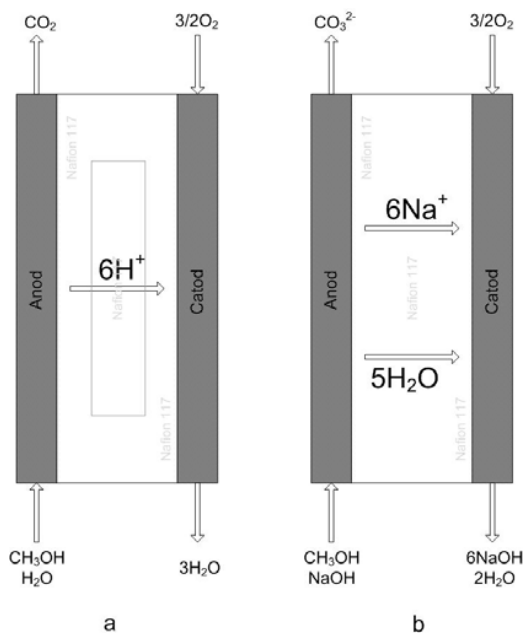


Fig. 2.9. Conducția în electrolit acid și respectiv alcalin.

Membrana utilizată în cazul studiilor întreprinse are următoarele caracteristici:

Tabelul 2.1. Caracteristicile membranei Nafion 117 [123].

Tipul de membrană	BUPT
Materialul din care este confecționată	Polimer perfluorosulfonic (PFSA polymer acid)
Gruparea activă	H ⁺
Grosimea [μm]	183
Conductanța (S cm^{-2})	min 0,10
Aciditatea disponibilă (meq g^{-1})	min 90
Temperatura maximă de lucru [$^{\circ}\text{C}$]	140
pH-ul de lucru	0 - 11

Producătorul livrează membrana Nafion 117 în stare uscată; pentru a putea fi utilizată aceasta trebuie să fie în prealabil condiționată. Pretratarea membranei este descrisă în cele ce urmează.

În vederea pretratării membranei Nafion 117 se parcurg următoarele etape:

a. – membrana se imersează într-o soluție 3% de perhidrol pentru minim $\frac{1}{2}$ h – în vederea eliminării tuturor posibilelor resturi de substanțe organice prezente în membrană;

b. – se spală foarte bine cu apă distilată;

c. – se imersează într-o soluție 1 M de H_2SO_4 timp de 1 h;

d. – se spală cu foarte multă apă distilată.

În cazul în care se dorește utilizarea membranei în mediu alcalin atunci trebuie ca aceasta să se găsească în forma Na. Pentru trecerea membranei în această formă (schimbarea protonilor legați de gruparea sulfonică cu ioni de sodiu și saturarea membranei cu Na) se recomandă fierberea membranei timp de o oră în soluție 0,5 M NaOH [77]. Membrana în forma H⁺, poate fi folosită direct în pila de combustie, trecerea acesteia în forma Na realizându-se direct prin recircularea în interiorul pilei, în perioada de condiționare, a unei soluții de NaOH.

Membrana astfel pretratată este gata pentru utilizare. Se recomandă ca până la utilizarea efectivă membrana să fie păstrată în apă distilată. O altă metodă de pretratare a membranei recomandă ca operațiile a și c să fie efectuate la fierbere. În cadrul studiilor întreprinse au fost pretratate membrane în ambele feluri, fără a se constata apariția unor diferențe majore în comportarea ulterioară a membranei.

Pe lângă această membrană au fost testate și MEA pe bază de membrană anion schimbătoare ADP100 - 02 produsă de către Solvay Franța. Această membrană are o rezistență de 3,4 ohm cm^{-2} . Proprietățile de bază ale acestei membrane sunt date în tabelul 2.2 [76].

Tabelul 2.2. Caracteristicile membranei ADP [76].

Tipul de membrană	
Materialul din care este confecționată	Polimer perfluorurat
Gruparea activă	NH_4^+
Grosimea [μm]	130
Rezistența (în 0,6 M NaCl) [Ωcm^2]	1,5 – 4,5
Rezistența (în 1 M NaOH) [Ωcm^2]	0,5
Temperatura maximă de lucru [$^{\circ}\text{C}$]	60
pH-ul de lucru	0 – 11

Înainte de obținerea ansamblului electrod-membrană – MEA se taie membrana la dimensiunile necesare, mai mare decât electrozii gaz difuzivi cu aproximativ câte un centimetru pe fiecare latură, iar apoi se usucă foarte bine.

Determinările experimentale au evidențiat faptul că ADP – Morgane prezintă o rezistență superficială (exterioară) de 16 ori mai mare decât N117 în timp ce rezistența electrică în interiorul membranei este de șase ori mai mare decât cea a N117. Testele pentru determinarea rezistenței electrice a ADP au fost efectuate în soluție 0,1 M NaOH, iar cele pentru N117 în soluție 0,5M H_2SO_4 . De asemenea, a fost determinată și permeabilitatea acestei membrane pentru metanol, constatându-se că N117 este de 2.8 ori mai permeabil pentru metanol [76], comparativ cu ADP Morgan, Solvay.

Utilizarea unei membrane ADP, cu o permeabilitate scăzută față de metanol, are ca efect creșterea performanțelor pilelor de combustie, datorită împiedicării difuziei metanolului în spațiul catodic. Totuși, trebuie ținut cont și de rezistența electrică mult mai mare, ceea ce poate să conducă la o limitare a performanțelor sistemului.

2.2.5. – Obținerea ansamblului electrod-membrană – MEA BUPT

Ansamblul electrod-membrană MEA, este un material compozit constituit din doi electrozi, un anod și un catod, fiecare dintre aceștia fiind presați de o parte și alta a unui electrolit polimer solid (membrană schimbătoare de ioni) în vederea asigurării unui bun contact fizic între electrolitul polimer solid și electrozii de lucru. Plasarea electrozilor de lucru la distanțe foarte mici unul față de celălalt are efecte benefice asupra întregului sistem prin eliminarea pierderilor datorate rezistenței soluției de electrolit.

Schița generală a unui ansamblu electrod-membrană precum și modul de obținere al unui electrod-membrană (MEA) este prezentată în figura 2.10.

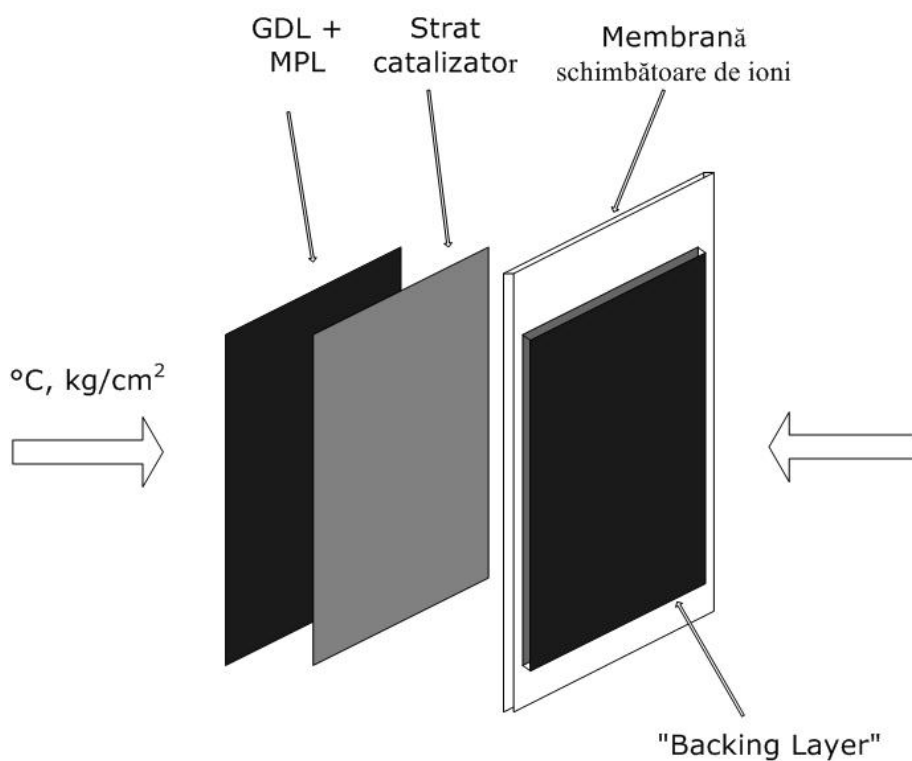


Figura 2.10. Ansamblu Electrod-membrană.

MEA este obținut prin presarea la cald, la o temperatură de 120 – 140°C și o presiune de 50 kg cm⁻² a celor doi electrozi și a membranei; trebuie precizat că în

acest caz se lucrează foarte aproape de temperatura de tranziție sticloasă a Nafionului 117 [107], ceea ce permite interacționarea electrolitului polimer solid cu stratul de Nafion 117 depus pe suprafața electrozilor, deci asigurarea unei foarte bune aderențe a sistemului. În cazul utilizării ADP temperatura la care s-a realizat procesul de presare la cald este de 100°C.

Obținerea ansamblului electrod-membrană prin presare la cald s-a făcut utilizând o presă Power Team USA. În figurile 2.11 și 2.12 sunt prezentate presa utilizată la obținerea ansamblului electrod-membrană cât și un astfel de ansamblu.



Fig. 2.11. Presa utilizată la obținerea MEA

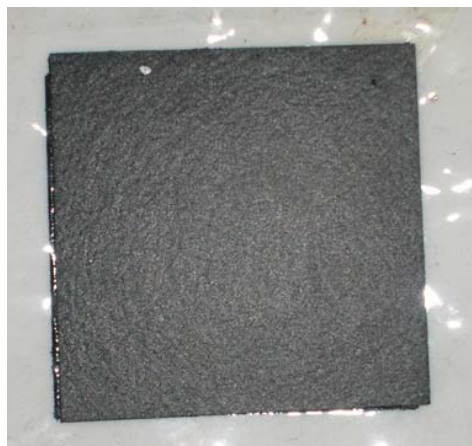


Fig. 2.12. MEA

Pentru obținerea MEA se utilizează piese din alamă cu forma dorită, între care se fixează în prima fază membrana schimbătoare de ioni, după care prin partea superioară (respectiv inferioară) se introduc electrozii gaz difuzivi și apoi se

completează cu părțile prin care au fost introduși cei doi electrozi. Sistemul astfel obținut se introduce între talerele presei după care se aplică presiunea. După atingerea presiunii dorite se pornește încălzirea sistemului cu o viteză de $10 - 11 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$. La atingerea temperaturii de 140°C , aceasta este menținută pentru 10 minute, urmată apoi de o răcire controlată a întregului ansamblu (cu o viteză de $3,5 - 3,6 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$). În tot acest timp este necesar ca presiunea aplicată pe suprafețele celor doi electrozi să fie menținută constantă.

În figura 2.13 este prezentată o vedere în detaliu la nivelul unui electrod gaz difuziv [99].

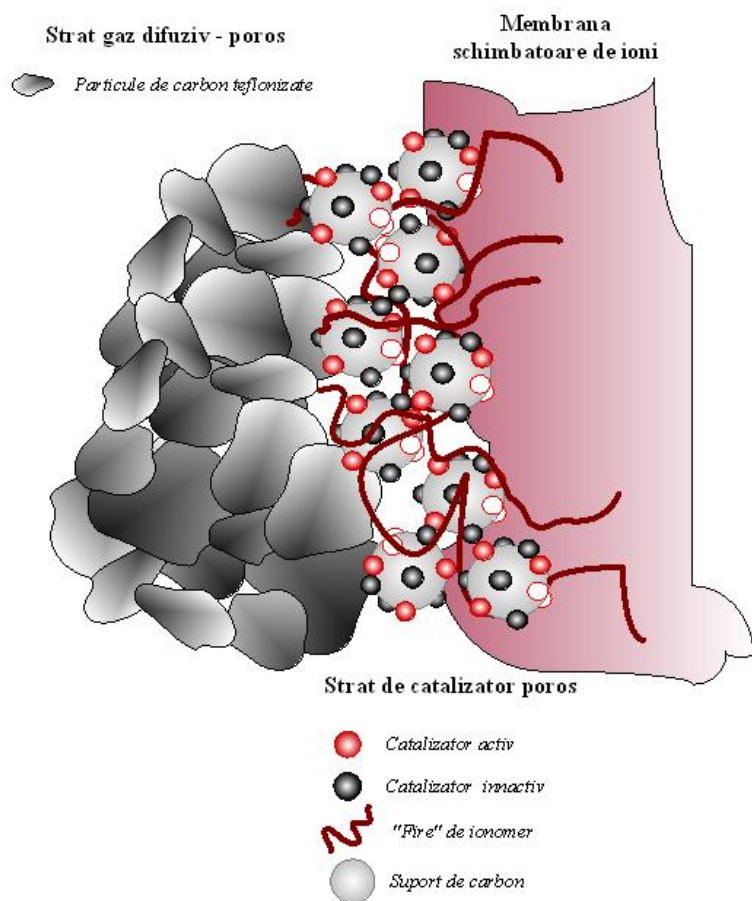


Fig. 2.13. Detaliu electrod gaz difuziv.

Din figura 2.13 se poate observa cum este asigurat contactul electric între componentele unui ansamblu electrod-membrană, cât și modul în care acționează liantul folosit la prepararea emulsiei catalitice (PTEF sau Nafion 117). Se poate aprecia că, în timpul procesului de presare termică liantul începe să polimerizeze și să se stabilească anumite punți de legătură cu membrana schimbătoare de ioni, cât și cu particulele de liant existente în stratul microporos, contribuind astfel la menținerea coeziunii ansamblului electrod-membrană.

2.3. – Modul de testare a pilelor de combustie

Utilizarea ansamblurilor electrod-membrană face ca din punct de vedere practic să fie foarte greu de evaluat performanțele fiecărui electrod în parte. În timpul funcționării celulei de combustie pot fi evaluate performanțele întregului sistem, datorită dificultăților de plasare a unor electrozi de referință în imediata vecinătate a straturilor catalitice.

În figura 2.14 este prezentată o celulă de combustie pregătită pentru testare.



Fig. 2.14. Celula de combustie pregătită pentru testare.

O modalitate de evaluare a performanțelor fiecărui electrod constă în includerea în corpul colectorilor de curent a unor fire de Au, care au rolul unor electrozi de referință interni. Acestea sunt în contact cu electrolitul polimer solid în imediata vecinătate a electrodului de lucru, permițând astfel să fie măsurat potențialul fiecărui electrod. Însă utilizarea electrozilor de referință din aur este relativ greoaie datorită prețului de cost ridicat, cât și datorită posibilității ca pe aceștia să se producă procese secundare nedorite în pilele de combustie.

În vederea trasării curbelor de polarizare anodice s-a folosit ca electrod de referință electrodul intern de hidrogen conform tehnicii puse la punct de către S.C. Thomas et al [56].

Acest tip de electrod este echivalentul electrodului normal de hidrogen utilizat în determinările electrochimice. În fapt, pentru obținerea electrodului intern de referință în regiunea catodică este alimentat hidrogen cu un debit foarte mic astfel încât, la nivelul centrilor activi, hidrogenul gazos se găsește în contact cu Pt și cu protonii care asigură conducția ionică la nivelul polimerului electrolit solid. Utilizarea electrodului intern de hidrogen permite evaluarea performanțelor ansamblului anod – polimer electrolit solid.

Evaluarea performanțelor anodului s-a făcut prin alimentarea la anod a combustibilului și polarizarea anodului celulei de combustie între 0 și -700 mV față de electrodul intern de hidrogen.

De asemenea a fost determinată și cantitatea de MeOH care difuzează prin electrolitul polimer solid din zona anodică în cea catodică. MeOH care ajunge la catod se electrooxidează, conducând la obținerea de CO₂. Determinând cantitatea de CO₂ care părăsește catodul, poate fi evaluată cantitatea de MeOH care traversează membrana schimbătoare de ioni. Această metodă de determinare implică utilizarea unui detector de IR calibrat în prealabil și se pretează pentru determinarea în mod continuu în timpul funcționării sistemului a cantității de MeOH care este oxidat la catod.

În determinările pe care le-am efectuat am utilizat o tehnică pusă la punct de către Ren et al [124] și utilizată de către S.C. Thomas [56] în cercetările întreprinse în cadrul laboratoarelor de la Los Alamos.

Astfel, în vederea determinării cantității de MeOH care traversează membrana, sunt asigurate condițiile astfel încât la catod să se desfășoare exclusiv

procesul de electrooxidare a MeOH-ului. În acest scop, la catod este alimentat azot umidificat, la diferite presiuni și debite cu scopul de a simula efectul fizic al prezenței oxidantului la catod, efectul presiunii gazului asupra membranei cât și asupra eliminării apei și respectiv a urmelor de MeOH de la nivelul catodului; potențialul catodului este inversat astfel încât să se asigure electrooxidarea MeOH. Polarizarea celulei de combustie se face până când tensiunea impusă este de aproximativ 1 V în vederea asigurării electrooxidării complete a MeOH, cât și în vederea eliminării eventualelor urme de otravă de la nivelul stratului catalitic catodic.

Curbele de polarizare catodice sunt obținute în mod indirect ca diferență între curbele de polarizare globale și curbele de polarizare anodice obținute în cazul pilei de combustie.

2.4. Condiționarea pilelor de combustie și rezultatele preliminare obținute

Așa cum s-a amintit anterior, pentru obținerea MEA trebuie ca electrolitul polimer solid să fie foarte bine uscat pentru a se evita deteriorarea acestuia în procesul de presare la cald, eventualele urme de apă existente în acesta fiind eliminate în timpul procesului de obținere a ansamblului electrod-membrană.

Membrana schimbătoare de ioni împreună cu rețeaua formată de către ionomerul introdus în stratul catalitic asigură conducția ionică de la anod, prin interiorul membranei schimbătoare de protoni, către catod. Faptul că, la începutul procesului de hidratare, electrolitul polimer solid se află într-o stare avansată de deshidratare, echivalent cu o rezistență internă foarte ridicată, determină ca la început performanțele pilelor de combustie să fie foarte modeste [129].

Hidratarea se realizează pe măsură ce apa și metanolul pătrund în interiorul membranei schimbătoare de ioni umplând porii acesteia, ceea ce face ca rezistența internă a membranei să scadă foarte mult, cu efecte benefice asupra performanțelor.

Determinarea cantității de metanol care difuzează prin membrană s-a făcut prin metoda prezentată anterior.

O măsură a gradului de hidratare a pilelor de combustie este reprezentată de cantitatea de metanol care traversează membrana. Astfel, în momentul inițial al începerii procesului de hidratare, această cantitate este foarte mică, însă pe măsura

creșterii gradului de hidratare a membranei crește și cantitatea de metanol care este transportată prin aceasta simultan cu apa. **BUPT**

Se observă că odată cu creșterea timpului de hidratare crește și cantitatea de metanol care traversează membrana, acesta tinzând spre o valoare constantă la timpuri de condiționare îndelungați [129].

În figura 2.15 este reprezentată grafic dependența cantității de metanol care traversează membrana în unitatea de timp pe unitatea de suprafață în funcție de timpul scurs de la începerea procesului de hidratare a sistemului.

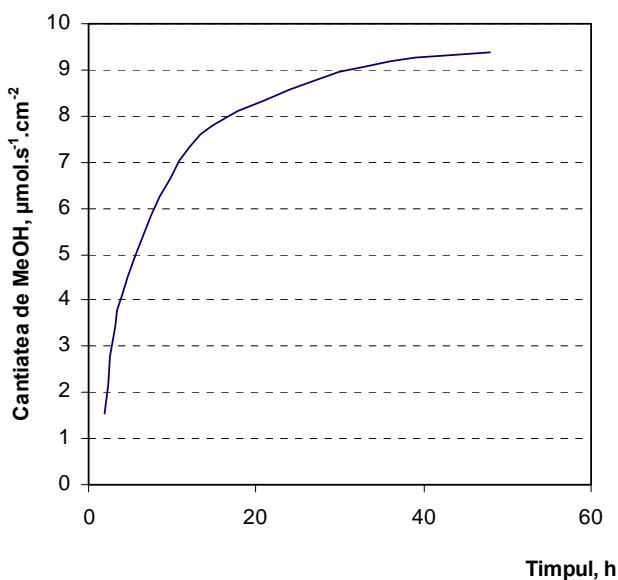


Fig. 2.15. Dependența cantității de MeOH care traversează membrana de timp.

De asemenea, au fost trasate curbele de polarizare pentru pila de combustie MeOH/O₂ la diferitele valori ale timpului în care în care aceasta utilizează oxigenul ca oxidant. Și în această situație poate fi observată apariția unei comportări diferite a sistemului în decursul timpului.

În figura 2.16 sunt prezentate curbele de polarizare pentru pila de combustie trasate în diferite momente ale hidratării sistemului. Toate aceste curbe de polarizare au fost obținute în aceleași condiții:

- temperatura de lucru 90° C;
- debitul de curgere al oxigenului 0.4 L min⁻¹;

- debitul de curgere al MeOH 3,44 mL min⁻¹.

BUPT

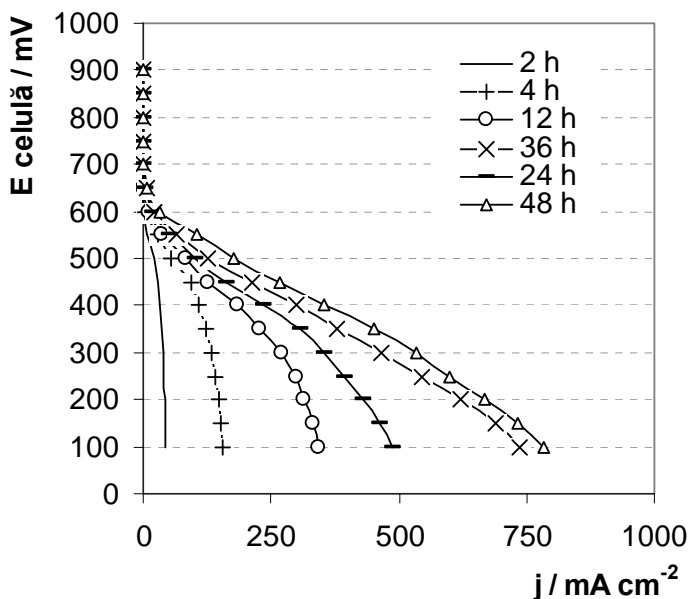


Fig. 2.16. Curbele de polarizare globale obținute în timpul condiționării pilei de combustie MeOH/O₂.

Astfel, la începutul procesului de hidratare se poate constata apariția unui curent limită care se explică prin rezistența internă ridicată a sistemului, cât și prin faptul că în această situație un număr foarte mic de protoni ajung la catod. Pe măsură ce crește gradul de hidratare al membranei se produce o scădere a rezistenței interne a sistemului și simultan o creștere a cantității de protoni care traversează membrana și participă la procesul catodic.

După aproximativ 2 h de la începerea polarizării au fost efectuate primele teste pentru a se putea evidenția eficiența sistemelor produse. Aceste teste au constat în trasarea curbelor de polarizare pentru toate cele 8 pile de combustie în condițiile în care la anod a fost alimentată în mod continuu o soluție 1M de MeOH cu debitul de 3,44 mL min⁻¹, iar la catod a fost furnizat oxigen cu debitul de 0,4 L min⁻¹, temperatura pilelor fiind menținută constantă (90°C).

În figura 2.17 sunt prezentate diagramele de polarizare cât și densitățile de putere corespunzătoare, obținute aproape de sfârșitul procesului de hidratare (36 h) a electrolitului polimer solid.

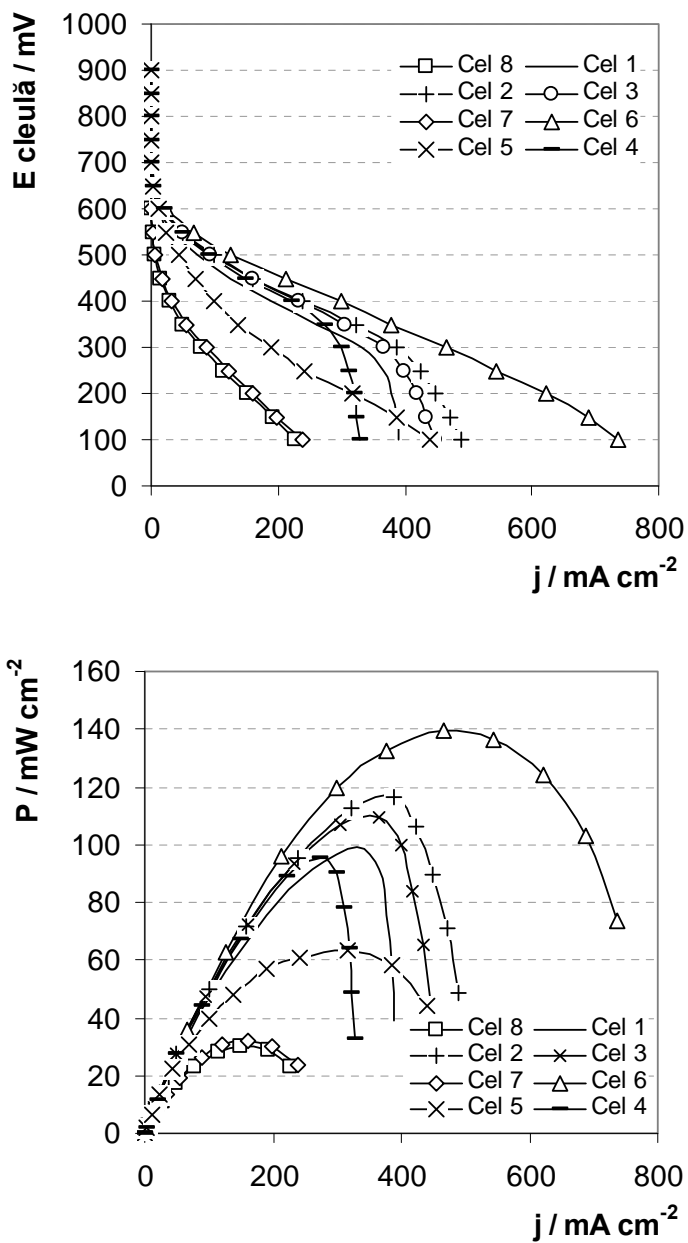


Fig. 2.17. Curbele de polarizare globale și densitățile de putere obținute în timpul condiționării pilelor de combustie.

Analizând curbele prezentate în figura 2.18, putem observa apariția unor diferențe majore în performanțele sistemelor construite încă din timpul procesului de condiționare. Aceste diferențieri pot fi explicate ținând seama de diferențele constructive existente între ansamblurile electrod-membrană.

Practic, se poate observa o variație în limite foarte largi a densităților de curent, cât și a densităților de putere debitate de către pilele de combustie testate. Încă din timpul procesului de condiționare se distinge comportarea foarte bună a unui ansamblu electrod-membrană care debitează o putere maximă de 138 mW cm^{-2} la o densitate de curent de aproximativ 500 mA cm^{-2} .

Capitolul 3

Studii asupra pilei de combustie directă cu metanol

3.1. Optimizarea ansamblului electrod-membrană utilizat în pilele de combustie directe cu metanol

Obiectivul studiilor întreprinse a fost determinarea compoziției optime a ansamblului electrod-membrană, utilizat în DMFC, în vederea maximizării performanțelor sistemului.

Rezultate și discuții

3.1.1. Studii întreprinse:

S-a studiat influența următorilor factori asupra caracteristicilor pilelor de combustie studiate:

- influența naturii liantului folosit în obținerea stratului microporos;
- influența cantității de Nafion folosită la obținerea stratului microporos;
- influența cantității de PTFE folosită la obținerea stratului microporos;
- influența grosimii stratului gaz difuziv;
- influența gradului de hidrofobicitate a stratului gaz difuziv.

Din studiile publicate până în prezent[53-61] se poate concluziona că o foarte mare influență asupra performanțelor pilelor de combustie o are compoziția electrodului gaz difuziv. Având în vedere că datele de literatură analizate sunt de multe ori contradictorii [53-61] am considerat că este necesară efectuarea unui studiu de optimizare a ansamblurilor electrod-membrană, studiind influența

hidrofobicității/hidrofilicității electrodului gaz difuziv asupra performanțelor pilelor de combustie. **BUPT**

În acest scop au fost preparate un număr de opt ansambluri electrod-membrană cu aceeași cantitate de catalizator în stratul catalitic, dar cu electrozi gaz difuzivi cu diferite niveluri de hidrofobicitate.

În tabelul 3.1 este redată compoziția ansamblurilor electrod-membrană construite în vederea studierii influenței naturii electrodului gaz difuziv asupra performanțelor pilelor de combustie.

Tabelul 3.1. Compoziția MEA

MEA	Anod			Catod		
	GDL	MPL	Catalizator	GDL	MPL	Catalizator
1	Toray carbon paper (20 % PTFE)	0.5 mg cm ⁻² fără liant	60% Pt, Ru/C, 1 mg cm ⁻²	Toray carbon paper (20 % PTFE)	0.5 mg cm ⁻² fără liant	60% Pt/C, 1 mg cm ⁻²
2	Toray carbon paper (20 % PTFE)	0.5 mg cm ⁻² 20% N117	Pt, Ru/C, 1mg cm ⁻²	Toray carbon paper (20 % PTFE)	0.5 mg cm ⁻² 20% N117	60% Pt/C, 1 mg cm ⁻²
3	Toray carbon paper (20 % PTFE)	0.5 mg cm ⁻² 30% N117	60% Pt, Ru/C, 1mg cm ⁻²	Toray carbon paper (20 % PTFE)	0.5 mg cm ⁻² 30% N117	60% Pt/C, 1 mg cm ⁻²
4	Toray carbon paper (20 % PTFE)	0.5 mg cm ⁻² 0% PTFE	60% Pt, Ru/C, 1 mg cm ⁻²	Toray carbon paper (20 % PTFE)	0.5 mg cm ⁻² 50% PTFE	60% Pt/C, 1 mg cm ⁻²
5	Toray carbon paper (20 % PTFE)	0.5 mg cm ⁻² 30% PTFE	60% Pt, Ru/C, 1 mg cm ⁻²	Toray carbon paper (fără PTFE)	0.5 mg cm ⁻² 30% PTFE	60% Pt/C, 1 mg cm ⁻²
6	Toray carbon paper (fără PTFE)	0.5 mg cm ⁻² 30% PTFE	60% Pt, Ru/C, 1 mg cm ⁻²	Toray carbon paper (20 % PTFE)	0.5 mg cm ⁻² 50% PTFE	60% Pt/C, 1 mg cm ⁻²
7	Toray carbon paper (20 % PTFE)	1 mg cm ⁻² 15% PTFE	60% Pt, Ru/C, 1 mg cm ⁻²	Toray carbon paper (20 % PTFE)	1 mg cm ⁻² 15% PTFE	60% Pt/C, 1 mg cm ⁻²
8	Toray carbon paper (20 % PTFE)	1 mg cm ⁻² 10% PTFE	60% Pt, Ru/C, 1 mg cm ⁻²	Toray carbon paper (20 % PTFE)	1 mg cm ⁻² 10% PTFE	60% Pt/C, 1 mg cm ⁻²

BUPT

După montarea în pilele de combustie acestea au fost hidratate prin recircularea apei timp de 24 h (atât la anod, cât și la catod), urmată de circularea soluției apoase de MeOH (la anod) pentru încă 24 h. În timpul condiționării pilelor de combustie temperatura a fost menținută la o valoare constantă de 90°C.

După hidratarea ansamblurilor electrod-membrană, acestea au fost testate pentru stabilirea performanțelor. În acest scop au fost trasate curbele de polarizare anodice cât și curbele de polarizare globale în cazul utilizării diferiților oxidanți (aer/oxigen). În același timp a fost măsurată și cantitatea de MeOH care traversează membrana schimbătoare de ioni în timpul funcționării pilei de combustie.

În vederea evaluării influenței naturii electrodului gaz difuziv asupra performanțelor pilelor de combustie, testele au fost efectuate în sisteme echipate cu colectori de curent construiți din blocuri de grafit, în care au fost confecționate câmpurile de curgere. Toate pilele utilizate au o suprafață activă a electrozilor de 9 cm² și aceeași cantitate de catalizator în straturile catalitice anodic și respectiv catodic. Testele pentru toate cele opt ansambluri electrod-membrană utilizate, au fost efectuate în aceleași condiții: debit și concentrații egale pentru reactanți, temperatură de lucru constantă de 90°C.

În figura 3.1 sunt prezentate curbele de polarizare anodice obținute pentru cele opt ansambluri electrod-membrană utilizate în vederea stabilirii influenței naturii compoziției electrodului gaz difuziv.

Din analiza curbelor de polarizare anodice prezentate în figura 3.1 se poate evidenția influența foarte puternică a compoziției electrozilor gaz difuzivi asupra caracteristicilor pilelor de combustie.

Se poate observa că prin utilizarea unui strat microporos care nu conține nici un fel de liant (PTFE sau Nafion) – celula 1 – se obțin cele mai scăzute performanțe ale sistemului, chiar și în regiunea curenților mici (control al transferului de sarcină). Creșterea densității de curent are ca efect apariția unui curent limită, asociat problemelor legate de difuzia lentă a MeOH în interiorul stratului catalitic.

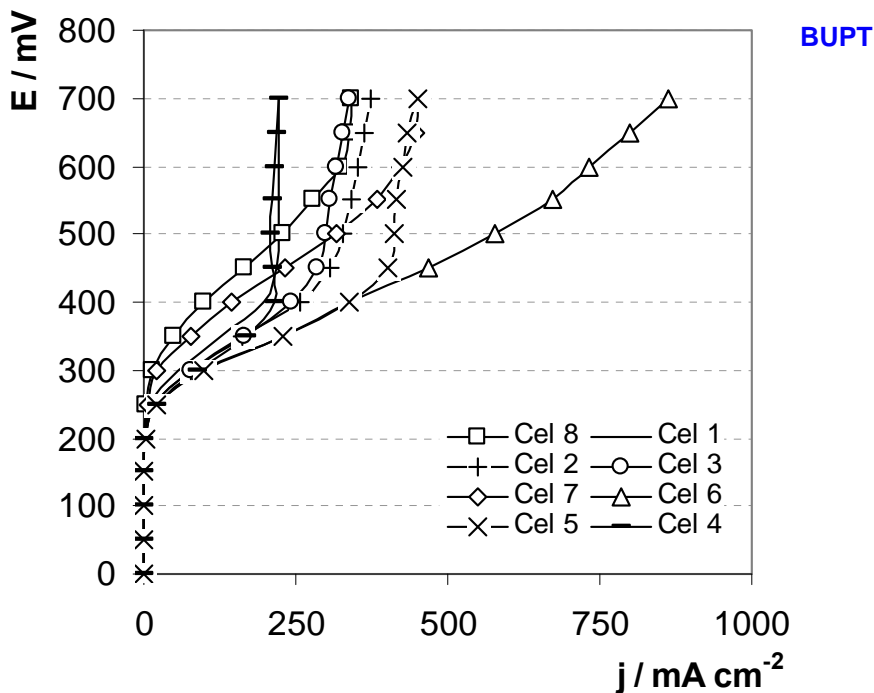


Fig. 3.1. Curbele de polarizare anodică obținute pentru cele opt MEA-uri construite

Practic, la valori mari ale densităților de curent, crește gradul de utilizare a combustibilului, deci se mărește cantitatea de MeOH care trebuie să ajungă la nivelul stratului catalitic. Deoarece stratul microporos folosit este format numai din carbon, acesta având proprietăți hidrofobe foarte reduse, apa staționează în interiorul lui, conducând astfel la îngreunarea accesului MeOH până la nivelul stratului catalitic și implicit a procesului de evacuare a produșilor de reacție de la nivelul electrozilor pilei de combustie.

După cum s-a amintit, utilizarea unui agent de legătură (N117, PTFE) în compoziția stratului microporos are efecte benefice asupra performanțelor pilelor de combustie.

În vederea stabilirii cantității optime de liant au fost utilizați electrozi cu diferite cantități de Nafion și respectiv de PTFE.

În cazul celulei 2 s-a utilizat un strat gaz difuziv cu un conținut de 20 % PTFE și un strat microporos cu un conținut de 20 % Nafion pentru construcția

ambilor electrozi. Analizând curba de polarizare anodică prezentată în figura 3.1 se poate constata că introducerea a 20 % Nafion în stratul microporos anodic are efecte benefice asupra performanțelor anodului.

Îmbunătățirea performanțelor anodului poate fi explicată prin obținerea unei structuri optime de pori în interiorul stratului microporos, cu influență directă asupra cantității de lichid care difuzează până la nivelul stratului catalitic. Pe lângă aceasta, o parte din lichid este transportată prin intermediul rețelei reticulare a Nafionului. Acest lucru este demonstrat de cantitatea de MeOH care traversează membrana în unitatea de timp pe unitatea de suprafață. În această situație putem spune că MeOH care traversează membrana este transportat pe două căi până la nivelul membranei: prin canalele stratului microporos și prin intermediul liantului ce se găsește în interiorul acestui strat. Astfel, în cazul celulei 1 cantitatea de MeOH care traversează membrana (determinat prin asigurarea condițiilor pentru oxidarea MeOH și măsurarea curentului catodic) este de $4,97 \mu\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ în timp ce în cazul celulei 2 această cantitate crește la $5,93 \mu\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$.

La valori ridicate ale curentului debitat se poate observa și în acest caz tendința de apariție a unui curent limită ce poate fi atribuit apariției deficiențelor în transportul de masă la nivelul anodului. Practic, acest lucru este echivalent cu o inundare parțială a stratului microporos anodic, ceea ce îngreunează accesul reactanților la nivelul stratului catalitic și implicit evacuarea produșilor de reacție.

Creșterea în continuare a cantității de Nafion utilizată în stratul microporos – celula 3 (30 % Nafion în stratul microporos) – are ca efect o descreștere a performanței anodului.

Această comportare poate fi explicată numai dacă luăm în considerare faptul că prin creșterea cantității de liant folosit se produce o scădere a porozității stratului microporos. Deci, accesul reactanților până la nivelul stratului catalitic este limitat, în același timp fiind îngreunată și evacuarea produșilor de reacție de la nivelul stratului catalitic.

Și în acest din urmă caz este observată tendința de apariție a unui curent limită la valori ridicate ale densității de curent, ceea ce se poate explica prin creșterea rezistenței interne a stratului microporos ca urmare a creșterii cantității de Nafion din acesta, cât și prin reducerea numărului și dimensiunii porilor din stratul microporos.

Creșterea cantității de Nafion utilizat în construcția stratului microporos conduce la o scădere a cantității de MeOH care traversează membrana în unitatea de timp. Astfel, în cazul celulei 3 aceasta scade la $5,65 \mu\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$.

Ulterior a fost investigată influența utilizării unui liant hidrofob în construcția stratului microporos.

Anodul celulei 5 a fost echipat cu un strat gaz difuziv cu un conținut de 20% PTFE peste care a fost pulverizat un strat microporos cu un conținut de 30 % PTFE și o încărcătura de $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$ carbon. În această situație este observată o îmbunătățire semnificativă a performanțelor anodului, atât în domeniul curenților mici, cât și o creștere a densității maxime de curent debitate. Această îmbunătățire a performanțelor poate fi explicată prin obținerea unei porozități optime a sistemului, corelată cu bune proprietăți hidrofobe, ceea ce are ca efect stimularea transportului de masă la nivelul electrodului gaz difuziv.

Creșterea ulterioară a cantității de PTFE în stratul microporos (celula 4) are ca efect o scădere a performanțelor pilei de combustie. Acest lucru poate să fie explicat prin reducerea dimensiunii și a numărului porilor din stratul microporos (transport de masă deficitar) cât și prin creșterea rezistenței electrice. Analizând cantitatea de MeOH care traversează membrana (direct proporțională cu cantitatea care ajunge la nivelul stratului catalitic) se poate constata că, prin creșterea cantității de PTFE de la 30 % la 50 %, se produce o scădere a cantității de MeOH care traversează membrana de la $6,45 \mu\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ la $4,91 \mu\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$.

Curbele de polarizare din figura 3.1 indică performanțe mai slabe în domeniul curenților mici și apariția unui curent limită la densități de curent mari.

Comparativ cu pila de combustie echipată cu un strat microporos fără nici un fel de liant (celula 1), se poate constata că anodul celulei 4 funcționează mai bine în regiunea curenților mici (difuzia MeOH la nivelul stratului catalitic se face mult mai ușor). În regiunea densităților de curent ridicate se constată apariția curentului limită la aproximativ aceeași valoare, datorită deficiențelor apărute în transportul de masă la nivelul electrozilor. Prin creșterea cantității agentului hidrofob (PTFE), crește viteza cu care apa traversează sistemul și în același timp se produce o scădere a vitezei de penetrare a metanolului, datorată reducerii numărului și a dimensiunilor porilor din stratul microporos.

Următorul pas a fost studierea influenței gradului de hidrofobicitate a stratului gaz difuziv asupra performanțelor pilei de combustie, în situația în care

stratul microporos și stratul catalitic au aceeași compoziție. În acest scop anodul celulei 6 a fost construit utilizând un strat gaz difuziv fără PTFE, iar în construcția stratului microporos a fost utilizată aceeași cantitate de PTFE ca și în cazul celulei 5.

Din analiza curbelor de polarizare anodice prezentate în figura 3.1 poate fi constatată o îmbunătățire substanțială a performanțelor celulei 6. Practic, până la atingerea unei densități de curent de 350 mA cm^{-2} , anozii celor două sisteme au o comportare asemănătoare, neexistând diferențe majore între cele două pile de combustie. Dincolo de această valoare a densității de curent diferențele devin semnificative. În cazul pilei 6 nu se constată apariția curentului limită de difuzie, datorat deficiențelor în transportul de masă a soluției de MeOH la nivelul anodului.

La valori scăzute ale gradului de hidrofobicitate (celula 8 – 10 % PTFE), performanțele anodului sunt reduse. Acest lucru se explică pe baza îngreunării procesului de difuzie al combustibilului datorită managementului defectuos al apei la nivelul electrodului gaz difuziv. Se poate spune că, în interiorul stratului microporos, există un film de apă aderent la suprafața porilor care duce la obturarea acestora. În acest fel apar deficiențe în transportul de masă din interiorul electrodului gaz difuziv (atât în ceea ce privește alimentarea cu combustibil, cât și evacuarea produșilor de reacție).

La creșterea gradului de hidrofobicitate a stratului microporos (celula 7; 15 % PTFE), se obține o rețea optimă de pori la nivelul acestuia. În acest caz se poate observa o îmbunătățire a performanțelor anodului datorită îmbunătățirii transportului de masă la nivelul electrodului gaz difuziv.

Simultan a fost investigată influența creșterii grosimii stratului microporos asupra performanțelor pilelor de combustie. Din analiza curbelor de polarizare anodice prezentate în figura 3.1 se poate constata că, la creșterea grosimii stratului microporos, se produce o scădere a performanțelor dezvoltate. Acest lucru se explică prin creșterea rezistenței interne a pilei de combustie corelată cu o creștere a distanței care trebuie să fie parcursă de combustibil pentru a ajunge la stratul catalitic.

După studierea comportării anozilor celulelor de combustie a fost studiată și influența compoziției ansamblurilor electrod-membrană asupra performanțelor pilelor de combustie. În acest scop au fost trasate curbele de polarizare globale utilizând diferiți oxidanți (aer sau oxigen).

În figura 3.2 sunt prezentate curbele de polarizare și densitățile de putere obținute pentru pilele de combustie care utilizează aerul ca oxidant. BUPT

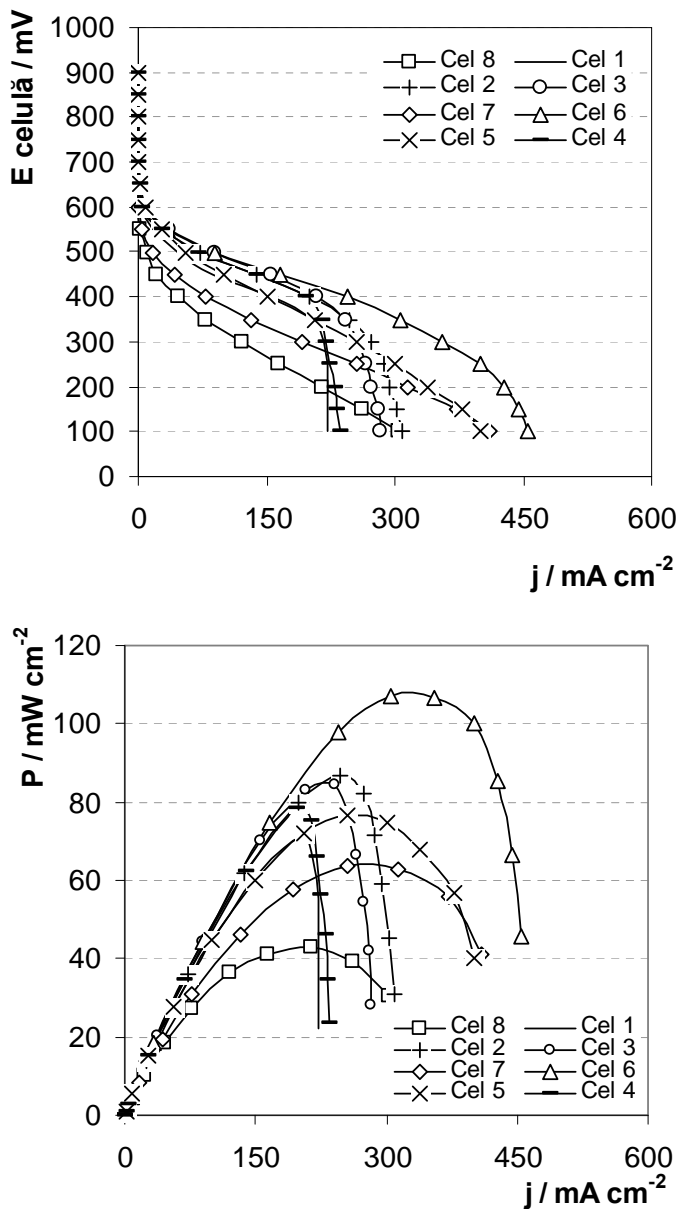


Fig. 3.2. Curbele de polarizare și densitățile de putere obținute în cazul utilizării aerului drept oxidant.

În figura 3.3 sunt prezentate curbele de polarizare și densitățile de putere obținute pentru pilele de combustie în cazul utilizării oxigenului ca oxidant.

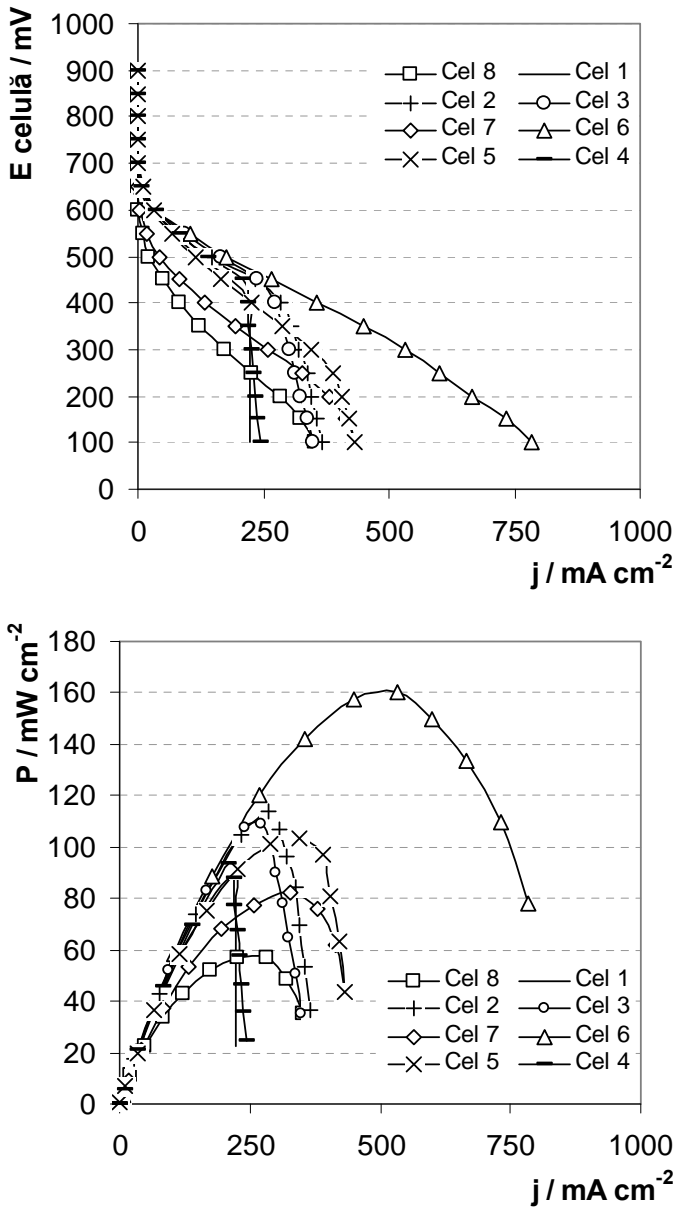


Fig. 3.3. Curbele de polarizare și densitățile de putere obținute în cazul utilizării oxigenului drept oxidant.

Curbele de polarizare catodice s-au obținut prin însumarea curbelor anodice cu cele globale. În figura 3.4 sunt prezentate curbele de polarizare calculate pentru catozii celulelor de combustie studiate, cât și curbele de polarizare anodice.

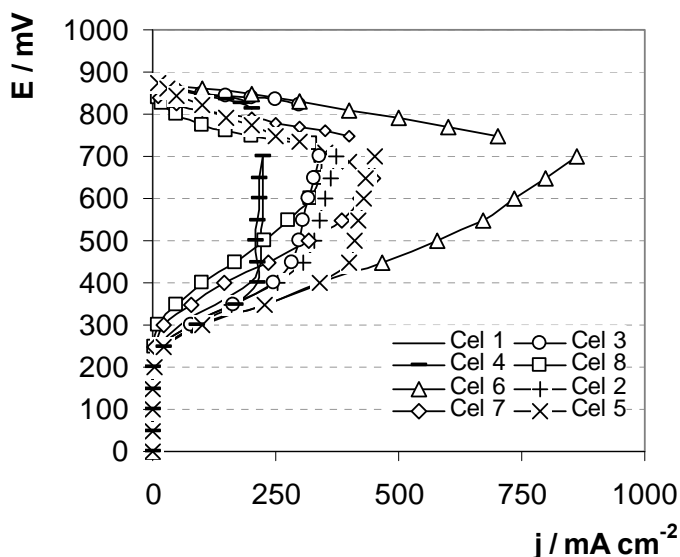


Fig. 3.4. Curbele de polarizare anodice și catodice obținute pentru celulele de combustie funcționând cu oxigen.

Din analiza curbelor de polarizare catodice se poate observa că, în cazul tuturor pilelor de combustie studiate, catozii au o comportare asemănătoare, deci se poate spune că limitările care apar se datorează în special anozilor celulelor de combustie. Dintre aceștia, se poate observa că cea mai bună comportare o are catodul cu cel mai ridicat grad de hidrofobicitate (celula 6).

Prin creșterea gradului de hidrofobicitate a stratului microporos catodic se produc două fenomene: crește rapiditatea cu care este eliminată apa din sistem și în același timp este îngreunată difuzia oxidantului la nivelul stratului catalitic catodic. Comportarea catozilor la modificarea hidrofobității este rezultatul combinării celor două efecte. Datele obținute relevă faptul că o creștere a cantității de PTFE înglobată în stratul microporos are efect benefic și asupra catodului.

Analizând curbele prezentate în figurile 3.2 și 3.3 (curbele de polarizare pentru celulă și densitățile de putere) se observă că și în cazul curbelor de polarizare

globale este respectată comportarea observată în cazul curbelor de polarizare anodice.

BUPT

Așa cum era de așteptat, cele mai slabe performanțe se obțin în cazul pilelor 7 și 8. Performanțele scăzute ale acestor pile pot fi explicate dacă se ține cont de grosimea mare a stratului microporos. Deși stratul microporos este utilizat în vederea reducerii pierderilor de catalizator (evită pătrunderea catalizatorului în stratul gaz difuziv), se constată că dacă grosimea acestuia este mare el constituie o barieră pentru transportul reactanților și produșilor de reacție la nivelul electrozilor.

În cazul pilelor 1 și 4, comportarea acestora este determinată de caracteristicile anozilor; în ambele cazuri se observă apariția curenților limită la aproximativ 250 mA cm^{-2} , indiferent de natura oxidantului folosit. Utilizarea unui strat microporos nehidrofob nu este de dorit datorită managementului defectuos al apei, ceea ce afectează procesul de difuzie a reactanților în interiorul stratului catalitic.

Utilizarea unui agent hidrofob conduce la o îmbunătățire a performanțelor dezvoltate de pilele de combustie, datorită eliminării posibilității de inundare a electrozilor, ceea ce ar afecta transportul de masă la nivelul electrozilor. Cantitatea mare de PTFE folosită la construcția straturilor microporoase în cazul celulei 4 are ca efect o înrăutățire a performanțelor la densități de curent ridicate, datorită deficiențelor apărute în transportul de masă la nivelul electrozilor.

Analiza diagramelor de polarizare prezentate, conduce la concluzia că utilizarea unei cantități de 30 % PTFE în stratul microporos anodic și respectiv 50 % PTFE în stratul microporos catodic duce la obținerea unor performanțe superioare.

Utilizarea Nafion-ului ca liant în procesul de obținere a straturilor microporoase are ca efect o ușoară îmbunătățire a performanțelor pilelor de combustie, datorită modificării structurii porilor stratului microporos. Cele mai bune rezultate au fost obținute în cazul utilizării unei concentrații de 20 % Nafion în obținerea stratului microporos. Creșterea ulterioară a cantității de Nafion conduce per ansamblu la reducerea performanțelor.

La valori mici ale densității de curent, se poate constata că se produce o ușoară creștere a performanțelor celulei de combustie; cantitatea de MeOH necesară generării de electricitate este mică, aceasta putând fi asigurată atât prin difuzia metanolului prin porii stratului, cât și prin transportul acestuia prin intermediul rețelei de Nafion din interiorul stratului microporos. La valori mari ale densității de

curent crește cantitatea de MeOH necesară funcționării sistemului, aceasta nemaiputând fi asigurată datorită modificării rețelei de pori existente la nivelul stratului microporos. BUPT

A fost studiată și influența naturii oxidantului folosit asupra performanțelor pilelor de combustie construite. Din curbele de putere corespunzătoare celor opt sisteme utilizate, se poate constata că oxidantul folosit influențează cel mai puternic performanțele celulei 6. Practic, în acest caz, se constată o creștere cu aproximativ 60 % a puterii maxime debitate la schimbarea oxidantului folosit; în același timp înregistrându-se și o creștere cu 72 % a densității curentului maxim debitat de către celula de combustie.

Cantitatea de MeOH care traversează membrana are efecte nedorite asupra performanțelor pilelor de combustie. Practic, în acest din urmă caz (celula 6), înregistrăm cea mai mare cantitate de MeOH ajunsă în spațiul catodic ($7,37 \mu\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$). Comparând această valoare cu cea obținută în cazul celulei 1 (cea mai slabă performanță), se remarcă o creștere de 50 %.

Această creștere a cantității de MeOH care traversează membrana este determinată de cantitatea de MeOH care ajunge la nivelul stratului catalitic. Deci electrodul gaz difuziv utilizat în construcția anodului celulei 6 permite cel mai bun transport de masă al MeOH-ului din câmpul de curgere până la nivelul stratului catalitic și respectiv al produșilor de oxidare de la nivelul stratului catalitic până la nivelul câmpului de curgere.

3.1.2. Concluzii

Pe baza rezultatelor obținute a fost stabilită compoziția optimă a ansamblului electrod-membrană în vederea maximizării performanțelor DMFC;

MEA optim trebuie să aibă următoarele caracterisitici:

- anod:
 - stratul gaz difuziv: - hârtie de carbon nehidrofobicizată;
 - stratul microporos: - carbon + 30 % PTFE,
 - încărcătura $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$ carbon;
 - stratul catalitic: - Pt-Ru/C (60%) + Nafion
 - încărcătura catalizator 1 mg cm^{-2} .

- catod: **BUPT**
- stratul gaz difuziv: – hârtie de carbon hidrofobizată (20 % PTFE);
 - stratul microporos: – carbon + 50 % PTFE,
 - încărcătura 0,5 mg cm⁻² carbon;
 - stratul catalitic: – Pt/C (60%) + Nafion
 - încărcătura catalizator 1 mg cm⁻².

Dezvoltarea ulterioară a pilelor de combustie presupune lămurirea unor aspecte referitoare la:

- reducerea cantității de catalizator utilizate;
- înlocuirea catalizatorilor platinici cu alte tipuri de catalizatori al căror preț de cost este mult mai accesibil;
- obținerea de catalizatori cu activitate electrochimică bună la temperatura ambiantă;
- modificarea membranei (Nafion) în vederea reducerii cantității de MeOH care ajunge la catod;
- dezvoltarea de noi membrane schimbătoare de ioni cu caracteristici superioare și preț de cost competitiv.

3.2. Influența parametrilor de lucru asupra performanțelor pilei de combustie directă cu metanol - DMFC

În cazul pilei de combustie directă cu metanol (DMFC) a fost studiată influența următorilor parametri: temperatura, concentrația metanolului și debitul reactanților folosiți pentru alimentarea sistemului. În decursul ultimilor ani au fost întreprinse numeroase studii având ca scop obținerea unor pile de combustie capabile să concureze din punct de vedere comercial actualele surse de energie (în special cele portabile). În acest context, este de dorit să fie produse pile care să fie capabile să genereze densități mari de energie la temperatura ambiantă.

Din datele prezentate în literatura de specialitate se observă influența puternică pe care o au parametrii de operare asupra performanțelor pilelor de combustie [55,56,62,132,136].

Modificarea parametrilor de operare conduce în același timp și la creșterea cantității de MeOH care traversează membrana și este oxidat la catod. Acest lucru echivalează cu apariția potențialului mixt la catod. Per ansamblu, la modificarea parametrilor de lucru (temperatura, concentrație, debit) efectele benefice sunt cu mult mai mari decât cele negative, deci se poate concluziona că în acest caz are loc o îmbunătățire a performanțelor pilelor de combustie.

3.2.1. Influența temperaturii asupra performanțelor DMFC

Creșterea temperaturii de operare a sistemului produce următoarele efecte[132,136,137]:

- o îmbunătățire a vitezei proceselor electrochimice de electrod;
- creșterea activității catalitice a electrozilor;
- descreșterea presiunii parțiale a oxigenului cu creșterea temperaturii datorită creșterii presiunii parțiale de vapori a apei cu efecte negative asupra FEM;
- crește cantitatea de MeOH care traversează membrana, ceea ce afectează negativ performanțele întregului sistem;

- crește cantitatea de apă care este transportată din zona anodică în zona catodică, deci crește cantitatea de apă atât în stratul catalitic, cât și în electrodul gaz difuziv, ceea ce poate conduce la o creștere a polarizării de concentrație;

- descrește solubilitatea oxigenului în apă (produsul reacției catodice), ceea ce face ca accesul oxigenului la centrul catalitic activ să fie îngreunat.

Deci, efectul global al creșterii temperaturii asupra performanțelor DMFC este rezultatul acțiunii efectelor pozitive și negative asupra pilei de combustie. La valori mici ale tensiunii pilei efectele pozitive sunt prioritare, în timp ce la valori mari ale densității de curent efectele negative ale creșterii temperaturii devin din ce în ce mai importante, contrabalansând astfel efectele pozitive [132].

Evaluarea influenței temperaturii asupra performanțelor pilei de combustie a fost făcută pentru temperaturi cuprinse între 60°C și 100°C. Au fost trasate curbele de polarizare anodice, cât și cele globale, pe baza cărora au putut fi evaluate performanțele obținute.

În figura 3.5 sunt prezentate curbele de polarizare anodice (determinate experimental), cât și curbele de polarizare catodice (calculate pentru sistemul MeOH/O₂).

Analizând datele prezentate în figura 3.5, se constată puternica influență a temperaturii asupra performanțelor anodului pilelor de combustie. În schimb, indiferent de temperatura de lucru performanțele catodului sunt asemănătoare, ceea ce ne permite să afirmăm că limitările la temperatură ridicată sunt datorate fenomenelor care au loc la anod.

Creșterea temperaturii are ca efect o îmbunătățire a performanțelor anodului pilei de combustie. Curba anodică obținută la temperatura de 60°C indică o viteză scăzută a proceselor anodice, iar la valori mari ale densității de curent se observă apariția unui curent limită de difuziune [132].

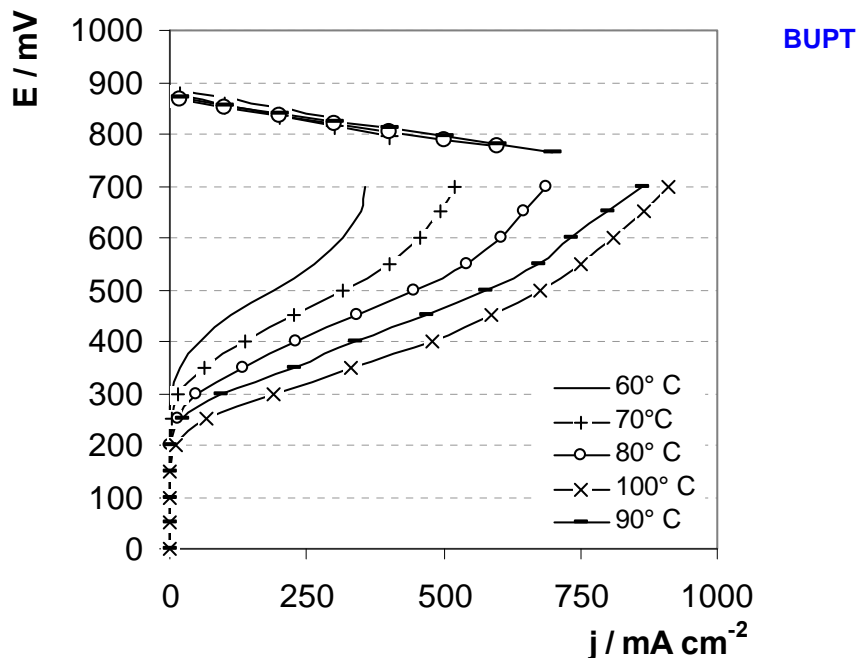


Fig. 3.5. Curbele de polarizare anodice (determinate experimental) și respectiv catodice (calculate) pentru pila de combustie MeOH/oxigen.

În acest caz difuzia greoaie a combustibilului în interiorul stratului catalitic anodic afectează performanțele anodului, ceea ce conduce la apariția curentului limită de difuziune. Simultan, în stratul catalitic anodic este produsă o cantitate mică de protoni ceea ce limitează cantitatea de protoni care traversează membrana pentru a participa la reacția de reducere a oxigenului, conducând astfel la o degradare a performanțelor catodului.

Creșterea temperaturii conduce la o creștere a densității maxime de curent înregistrate la anodul pilei de combustie. Această creștere a performanțelor se datorează atât creșterii vitezei proceselor anodice, îmbunătățirii difuziei MeOH la nivelul stratului catalitic, cât și creșterii activității catalitice.

În figura 3.6 sunt prezentate curbele de polarizare globale, cât și densitățile de putere obținute pentru sistemul în care ca oxidant am folosit aerul.

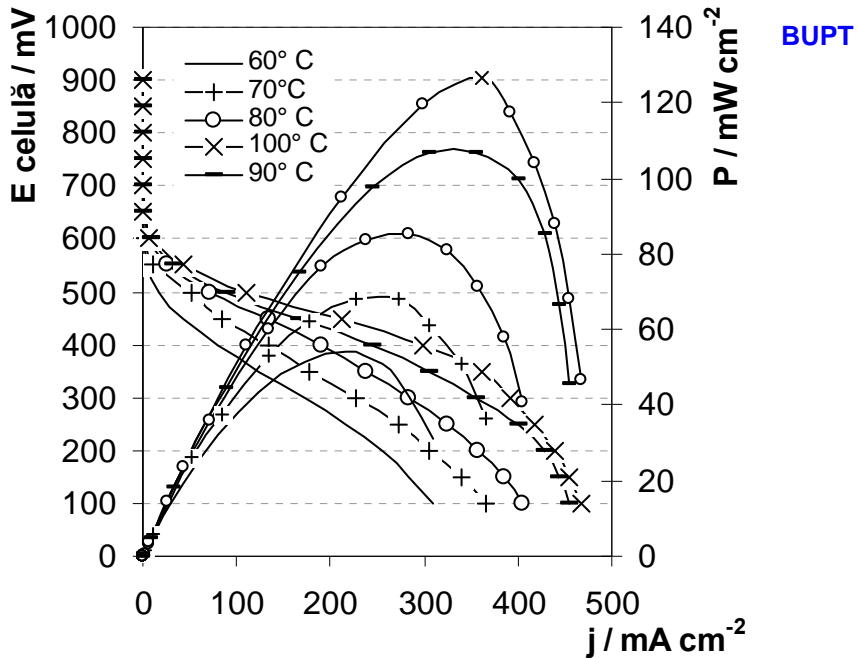


Fig. 3.6. Curbele de polarizare globală și densitățile de putere obținute pentru sistemul MeOH/Aer.

Curbele de polarizare globală și densitățile de putere prezentate în figura 3.6 indică o creștere a performanțelor (creșterea densității maxime de curent, cât și a densității maxime de putere debitată de pila de combustie) cu creșterea temperaturii. Aceasta se datorează influenței favorabile a temperaturii asupra proceselor care au loc la anod, deoarece, așa cum s-a arătat anterior, cinetica proceselor catodice este puțin influențată de temperatura de lucru a pilei de combustie.

O comportare asemănătoare este întâlnită și în cazul utilizării oxigenului, când creșterea temperaturii de funcționare a pilei de combustie conduce la creșterea performanțelor.

În figura 3.7 sunt prezentate curbele de polarizare pentru pila MeOH/O₂, cât și densitățile de putere obținute pentru diferitele temperaturi de lucru ale celulelor de combustie.

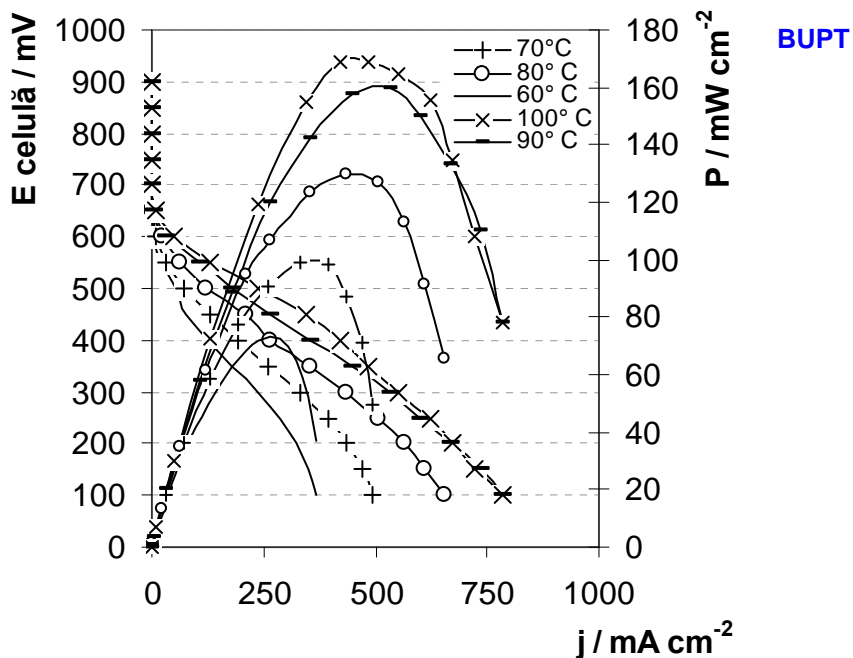


Fig. 3.7. Curbele de polarizare și densitățile de putere obținute pentru pila de combustie MeOH/O₂.

În tabelul 3.2 sunt prezentate procentual creșterile puterii maxime ca urmare a creșterii temperaturii de lucru a pilei de combustie.

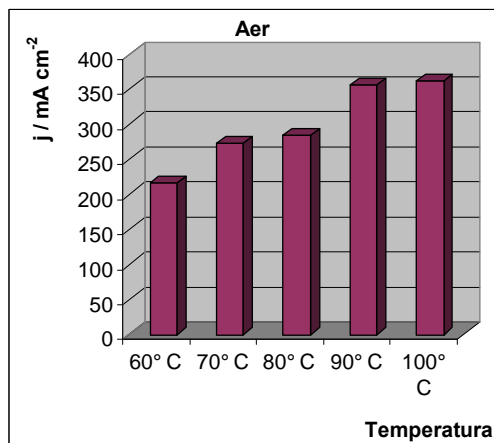
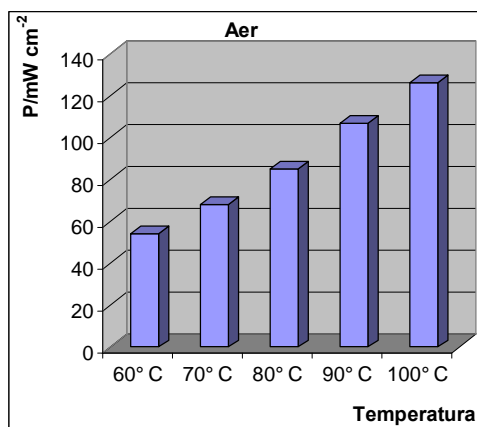
Tabelul 3.2. Creșterea performanțelor cu creșterea temperaturii pentru ambele tipuri de oxidanți folosiți.

Temperatura	Creșterea performanței (aer) [%]	Creșterea performanței (oxigen) [%]
60° C	referință	referință
70° C	26,1	37,5
80° C	57,5	80,0
90° C	97,4	121,5
100° C	133,3	134,2

Analizând comparativ datele prezentate în figurile 3.6 și 3.7, se poate constata puternica influență pe care o are natura oxidantului folosit în timpul funcționării pilei de combustie. Practic, utilizarea oxigenului are ca efect o creștere a densității de curent, cât și a densității maxime de putere debitată de către pila de combustie. Această îmbunătățire poate fi explicată prin modificarea cineticii proceselor de la catod datorită creșterii numărului de molecule de oxigen care ajung în contact cu centrii activi de la nivelul stratului catalitic.

În figura 3.8 sunt prezentate comparativ variațiile densităților de putere și respectiv ale densităților de curent corespunzătoare maximelor de putere debitate de către pila de combustie în cazul în care aceasta funcționează cu aer/oxigen.

Din analiza datelor prezentate în figura 3.9 se poate observa că natura oxidantului folosit (aer/oxigen) influențează puternic performanțele pilei de combustie. Practic, indiferent de temperatura de lucru, utilizarea oxigenului conduce la creșterea performanțelor pilei de combustie, adică la densități de curent și de putere mai ridicate, iar pentru aceeași valoare a densității de curent se obțin valori mai mari ale tensiunii pilei de combustie.



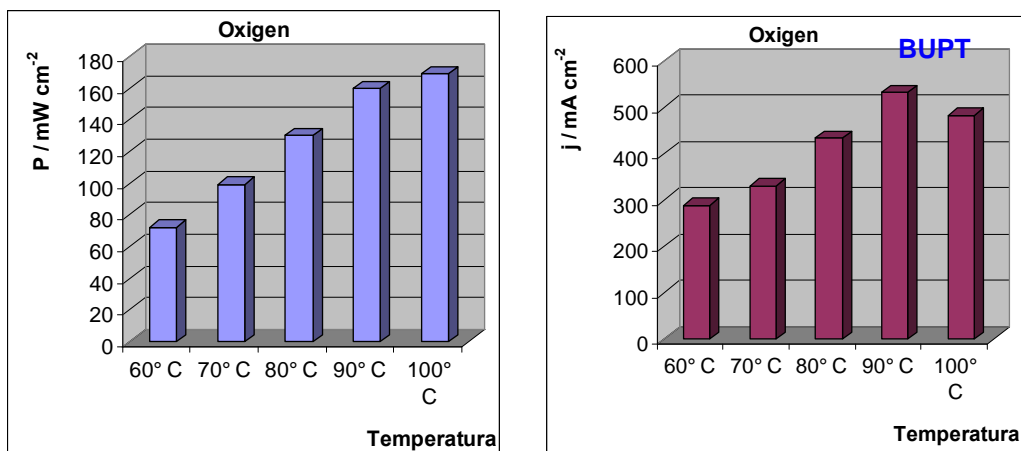


Fig. 3.8. Variația densităților de putere și a densităților de curent corespunzătoare maximumului puterii în funcție de temperatura de lucru a sistemului.

În figura 3.9 sunt prezentate comparativ diferențele de tensiune care apar între pilele care utilizează aer și respectiv cele care folosesc oxigen pentru fiecare temperatură de lucru în funcție de densitatea de curent.

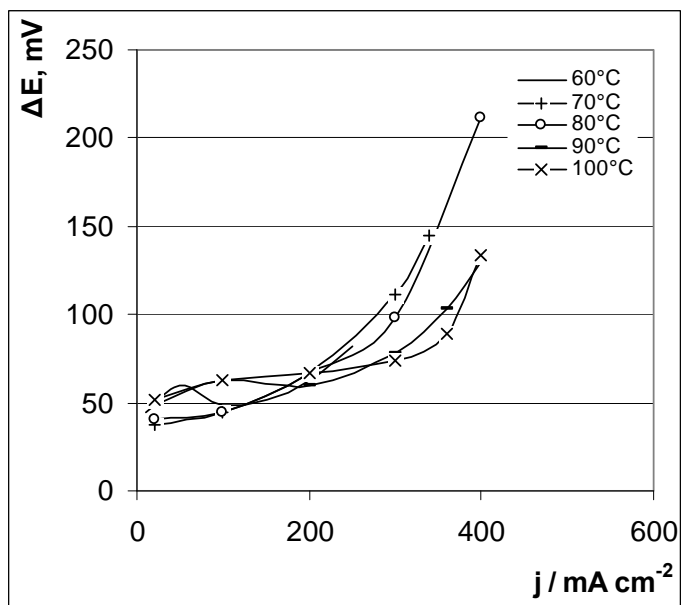


Fig. 3.9 Influența naturii oxidantului asupra performanțelor sistemului.

Din analiza curbelor din figura 3.9 se poate observa că, indiferent de temperatura de lucru, la valori mari ale densităților de curent debitate de pila de combustie se atinge un curent limită. Acest lucru este atribuit scăderii activității catodului ca urmare a deficiențelor suferite în managementul apei la catod (inundarea catodului) [139].

De asemenea, a fost evaluată influența utilizării aerului și respectiv oxigenului asupra puterii maxime debitate de către pila de combustie. În tabelul 3.3 sunt prezentate valorile maximelor de putere obținute în cazul utilizării aerului și respectiv oxigenului în funcție de temperatura de lucru, cât și creșterea procentuală a puterii maxime în cazul utilizării aerului.

Tabelul 3.3. Densitățile maxime de putere obținute pentru aer/oxigen și creșterea puterii maxime la utilizarea oxigenului

Temperatura	Densitatea de putere maximă (aer) [mW cm ⁻²]	Densitatea de putere maximă (O ₂) [mW cm ⁻²]	Creșterea performanței la utilizarea oxigenului comparativ cu utilizarea aerului drept oxidant, [%]
60° C	54,1	72,2	33,3
70° C	68,3	99,3	45,3
80° C	85,3	130,0	52,3
90° C	106,9	160,0	49,6
100° C	126,3	169,1	33,8

Creșterea temperaturii de lucru are însă și efecte nedorite, dintre aceste menționăm influența asupra cantității de metanol care traversează membrana în unitatea de timp.

Creșterea temperaturii are ca efect o creștere a gradului de hidratare a membranei, a cantității de apă care traversează membrana și în același timp se produce o creștere a cantității de metanol care traversează membrana și care este electrooxidat la catod în procese secundare nedorite.

În figura 3.10 este reprezentată dependența dintre cantitatea de MeOH ce traversează membrana și temperatura de lucru a sistemului.

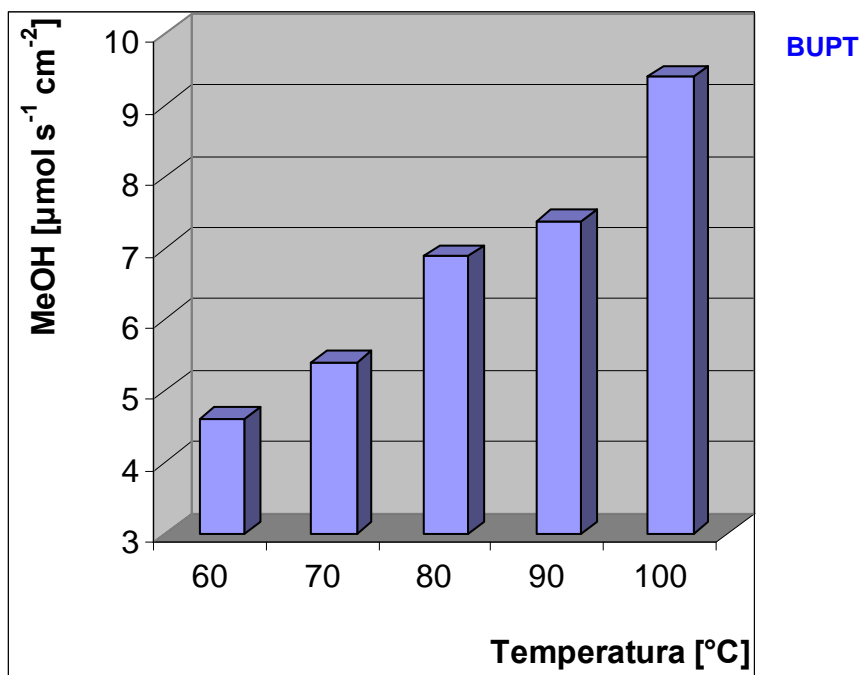


Fig. 3.10 Dependența cantității de MeOH care traversează membrana în funcție de temperatură.

Practic se poate constata că atunci când temperatura de lucru crește de la 60°C la 100°C se produce o dublare a cantității de MeOH care traversează membrana.

Corelând datele din ultimul grafic cu cele prezentate anterior, se poate concluziona că efectele benefice ale creșterii temperaturii sunt mult mai importante decât cele negative.

3.2.2. Influența concentrației MeOH folosit asupra performanțelor DMFC

Concentrația MeOH folosit este un parametru cu influență semnificativă asupra performanțelor DMFC [57]. Creșterea concentrației are atât efecte benefice – îmbunătățirea cineticii proceselor anodice, cât și îmbunătățirea transportului de masă la nivelul anodului, cât și efecte negative – creșterea cantității de MeOH care traversează membrana în timpul funcționării pilei.

Toate testele au fost efectuate păstrând constante temperatura de lucru, debitului gazului oxidant și debitul combustibilului. **BUPT**

În vederea studierii influenței concentrației MeOH asupra performanțelor pilei de combustie au fost trasate curbele de polarizare anodice, cât și curbele de polarizare globale în cazul utilizării unor soluții de MeOH cu concentrații diferite în cazul pilelor de combustie MeOH / aer(oxigen).

În figura 3.11 sunt reprezentate curbele de polarizare anodice obținute pentru DMFC în cazul utilizării unor soluții de MeOH cu concentrații cuprinse între 0,125 M și 2 M.

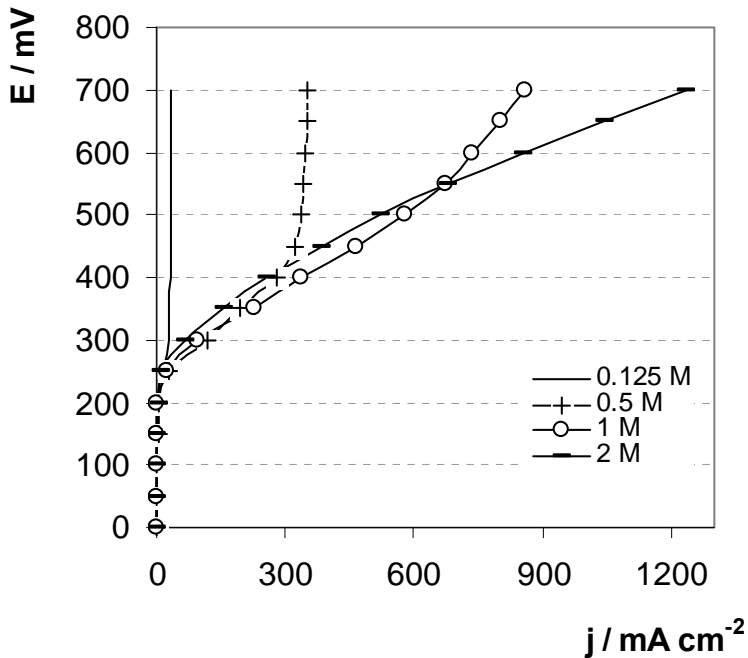


Fig. 3.12. Curbele de polarizare anodice obținute pentru pila MeOH/O₂ la diferite concentrații ale MeOH.

Din datele prezentate în figura 3.11 se observă că, prin creșterea concentrației MeOH utilizat, se produce o creștere a performanțelor anodului, aceasta echivalând cu creșterea densității maxime de curent debitate de către anodul pilei de combustie.

Valorile scăzute ale performanțelor anodului pentru concentrații mici ale MeOH (0,125 M și 0,5 M) sunt atribuite transportului de masă deficitar la nivelul stratului catalitic anodic, ceea ce conduce la apariția curentului limită de difuziune.

Creșterea concentrației MeOH utilizat are ca efect îmbunătățirea transportului de masă la nivelul stratului catalitic anodic (cantități mult mai mari de MeOH ajung la nivelul centrilor electrochimic activi unde sunt electrooxidate). Ținând cont de acest fapt este de așteptat ca prin creșterea concentrației metanolului să se producă o îmbunătățire substanțială a performanțelor pilei de combustie.

În figura 3.12 sunt reprezentate curbele de polarizare globale cât și densitățile de putere ale pilei de combustie MeOH/aer.

Așa cum se poate observa din figura 3.11, la valori scăzute ale concentrației metanolului utilizat pentru alimentarea pilei de combustie, performanțele sistemului sunt reduse. Acest lucru este atribuit performanțelor scăzute ale anodului, cât și apariției unei limitări în transportul de masă al protonilor la catod datorită producerii unei cantități insuficiente de protoni în spațiul anodic.

Creșterea concentrației MeOH are ca efect o îmbunătățire a cineticii procesului anodic și a transportului de masă în interiorul stratului catalitic anodic. Astfel, se poate constata că performanța maximă obținută este corespunzătoare concentrației de 1 M. Creșterea concentrației MeOH la 2 M conduce la o scăderea a performanței pilei de combustie. Acest fapt poate fi explicat dacă ținem cont și de efectele nedorite ale creșterii concentrației MeOH: simultan cu creșterea concentrației se produce și creșterea cantității de MeOH care traversează membrana și care este oxidat la catod, conducând astfel la scăderea performanțelor catodului, ceea ce se reflectă asupra întregii pile de combustie.

În figura 3.13 sunt prezentate curbele de polarizare și densitățile de putere obținute în cazul pilei de combustie MeOH/O₂.

BUPT

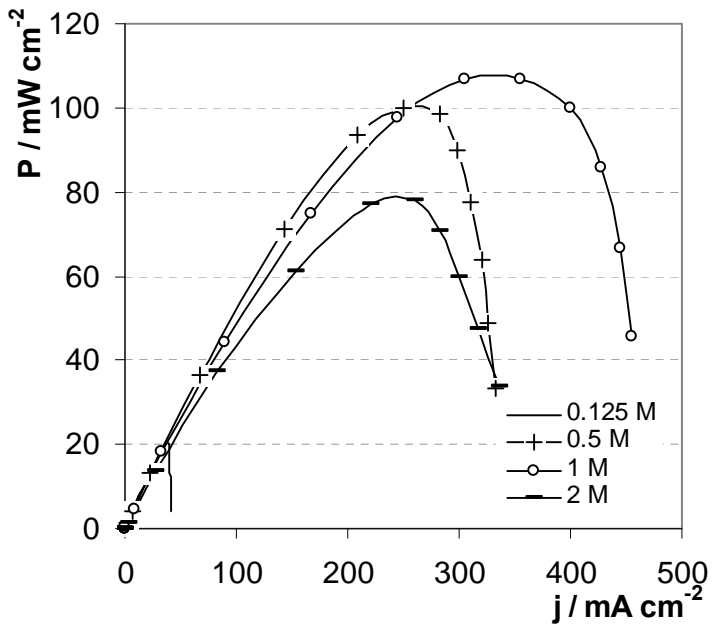
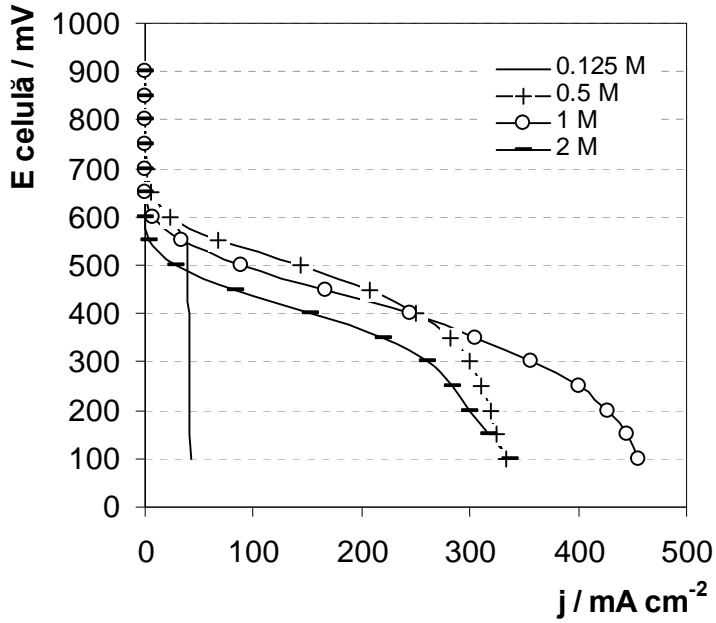


Fig. 3.12. Curbele de polarizare și densitățile de putere obținute pentru celula de combustie MeOH/aer.

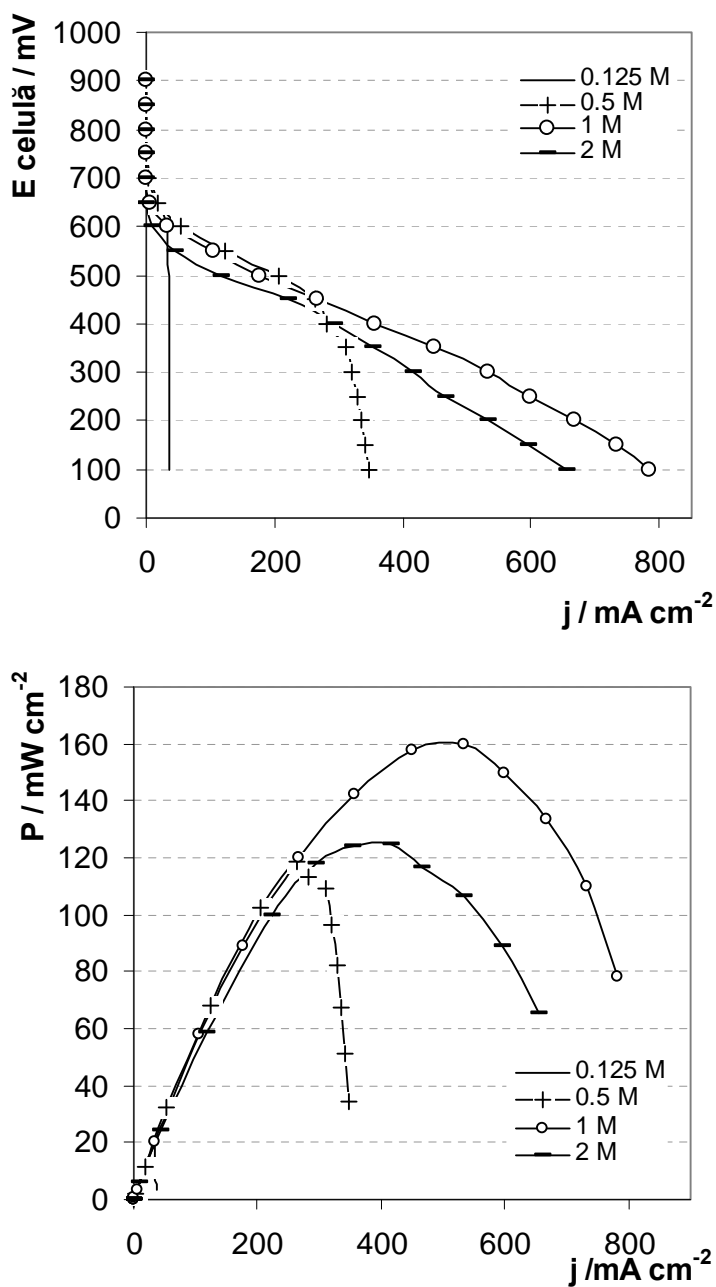


Fig. 3.13. Curbele de polarizare și densitățile de putere obținute pentru celula de combustie MeOH/O_2 pentru soluții cu diferite concentrații ale MeOH .

Din figura 3.13 se poate constata că și în cazul utilizării oxigenului ca oxidant, pila de combustie prezintă o comportare asemănătoare cu cazul în care s-a folosit ca oxidant aerul.

Creșterea performanțelor la valori ale concentrației MeOH de 1 M este atribuită îmbunătățirii transportului de masă la nivelul stratului catalitic anodic, iar scăderea ce apare la concentrația de 2 M se datorează creșterii cantității de MeOH care traversează electrolitul polimer solid în timpul funcționării pilei de combustie.

Tabelul 3.4. Variațiile procentuale ale performanțelor maxime în funcție de concentrația MeOH utilizat.

Concentrația MeOH	Creșterea performanței (aer) [%]	Creșterea performanței (oxigen) [%]
0,125 M	referință	referință
0,5 M	488,4	602,5
1 M	522,3	813,5
2 M	381,0	635,6

În tabelul 3.4 sunt prezentate variațiile procentuale ale puterii maxime debitate de pila de combustie pentru diferite valori ale concentrației MeOH utilizat în cazul folosirii aerului și respectiv oxigenului ca oxidant.

În figura 3.14 sunt prezentate comparativ variațiile densităților de putere și respectiv ale densităților de curent corespunzătoare maximelor de putere debitate de către pila de combustie în cazul în care aceasta funcționează cu aer/oxigen.

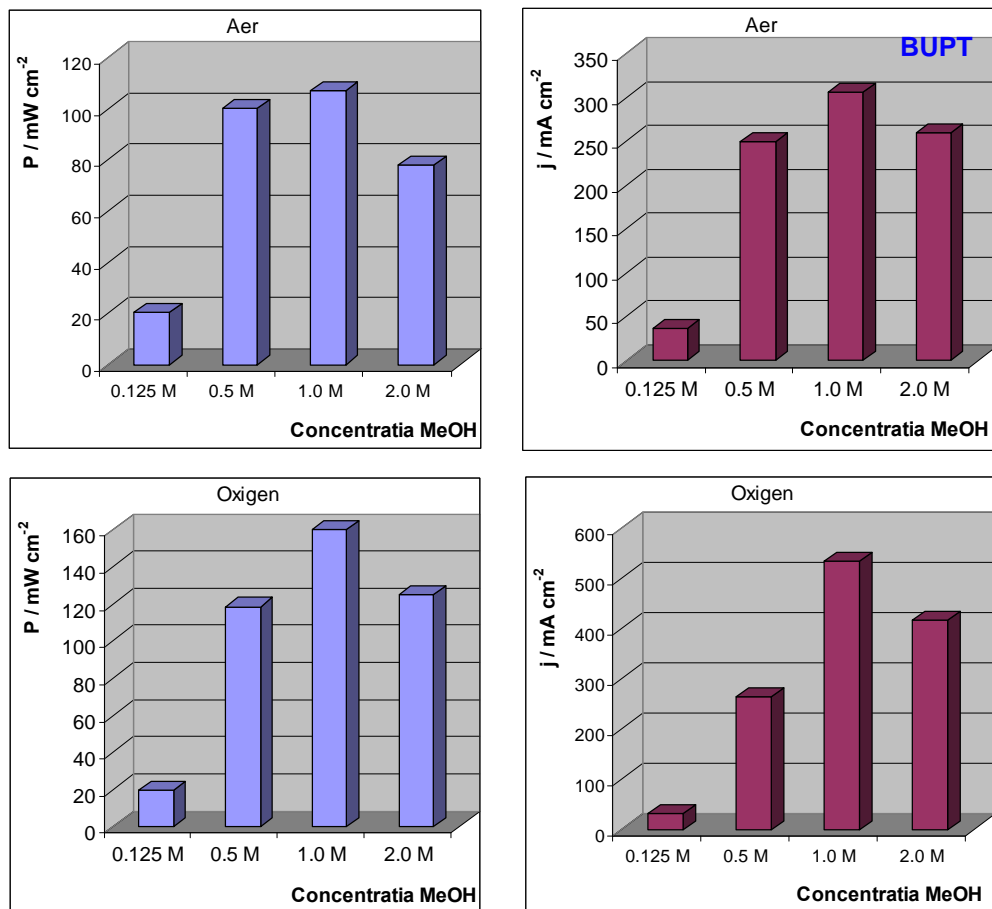


Fig. 3.14. Variația densităților de putere și a densităților de curent corespunzătoare maximumului puterii în funcție de concentrația MeOH utilizat.

Analizând datele prezentate în figura 3.15 se poate observa că și în acest caz natura oxidantului folosit influențează performanțele obținute.

De asemenea, păstrând constantă concentrația MeOH, a fost evaluată influența utilizării oxigenului/aerului asupra maximumului puterii debitate de către pila de combustie.

În tabelul 3.5 sunt prezentate valorile maximumelor de putere obținute în cazul utilizării aerului și respectiv oxigenului, în funcție de concentrația MeOH utilizat, cât și creșterea procentuală a maximumului puterii în cazul utilizării oxigenului ca oxidant.

Tabelul 3.5. Densitățile maxime de putere obținute pentru aer / oxigen și creșterea puterii maxime la utilizarea oxigenului. **BUPT**

Concentrația MeOH	Densitatea de putere maximă (aer) [mW/cm ²]	Densitatea de putere maximă (O ₂) [mW/cm ²]	Ceșterea performanței în cazul utilizării drept oxidant a oxigenului față de cazul utilizării aerului [%]
0,125 M	20,4	19,6	-3,9
0,5 M	100,0	118,	18,5
1 M	106,9	160,0	49,6
2 M	78,0	125,0	60,2

În figura 3.15 sunt prezentate comparativ densitățile de putere debitate de pila de combustie în cazul utilizării MeOH cu concentrațiile de 1 și respectiv 2 M, atunci când este utilizat aer / oxigen.

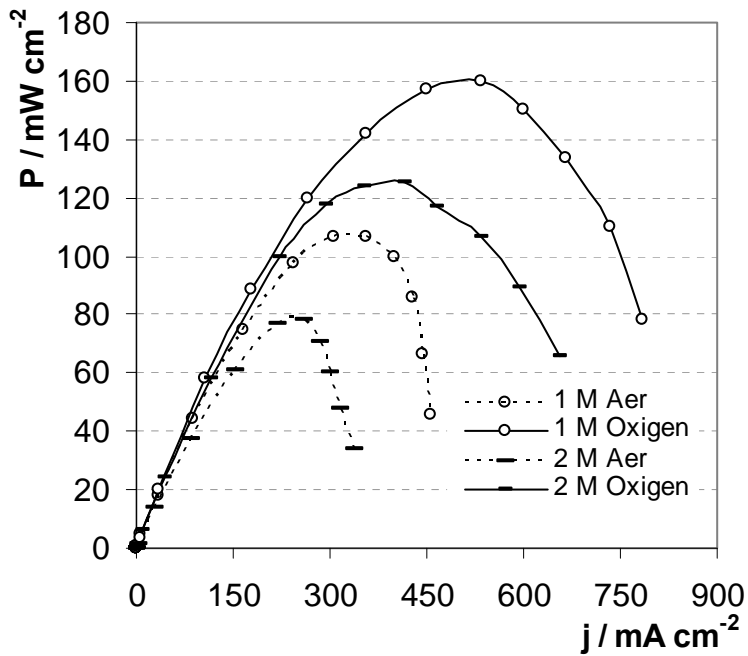


Fig. 3.15 Influența concentrației și a naturii oxidantului asupra puterii celulei de combustie.

În figura 3.16 sunt prezentate diferențele de tensiune dintre pila de combustie care funcționează cu aer și respectiv cu oxigen, în cazul utilizării unor soluții cu concentrații diferite.

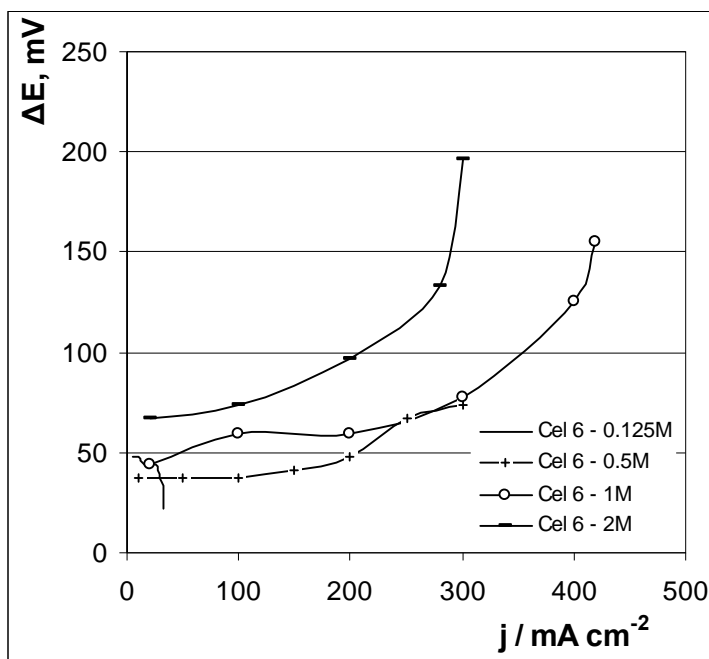


Fig. 3.16 – Influența naturii oxidantului asupra performanțelor sistemului

Din analiza figurii 3.16 se poate constata că, la valori mari ale densității de curent debitate de pila de combustie, se atinge o valoare limită care este atribuită degradării activității catodului datorită inundării acestuia [132].

De asemenea, s-a determinat și influența concentrației MeOH asupra cantității de MeOH care traversează membrana în unitatea de timp pe unitatea de suprafață. Creșterea concentrației MeOH utilizat conduce la creșterea cantității de MeOH care migrează de la anod (concentrație mare) în zona catodică.

În vederea determinării cantității de MeOH care traversează membrana, sunt asigurate condițiile pentru desfășurarea exclusivă a procesului de electrooxidare a MeOH la nivelul catodului. În acest scop, la catod este alimentat azot umidificat, la diferite presiuni și debite cu scopul de a simula efectul fizic al prezenței oxidantului la catod, efectul presiunii gazului asupra membranei, cât și asupra eliminării apei și respectiv a urmelor de MeOH prezente la nivelul catodului;

potențialul catodului este inversat astfel încât să se asigure electrooxidarea MeOH. Polarizarea celulei de combustie se face până când voltajul este de aproximativ 1 V în vederea asigurării electrooxidării complete a MeOH cât și în vederea eliminării eventualelor urme de otravă de la nivelul stratului catalitic catodic.

În figura 3.17 este reprezentată dependența dintre concentrația MeOH și cantitatea de MeOH care traversează membrana în unitatea de timp, pe unitatea de suprafață. Analizând datele prezentate se poate constata că, prin creșterea concentrației de la 1 M la 2 M, se produce o dublare a cantității de MeOH (de la 7,37 $\mu\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ la 15,97 $\mu\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$), care traversează membrana, ceea ce afectează performanțele pilei de combustie și este în deplină concordanță cu datele obținute din curbele de polarizare globale.

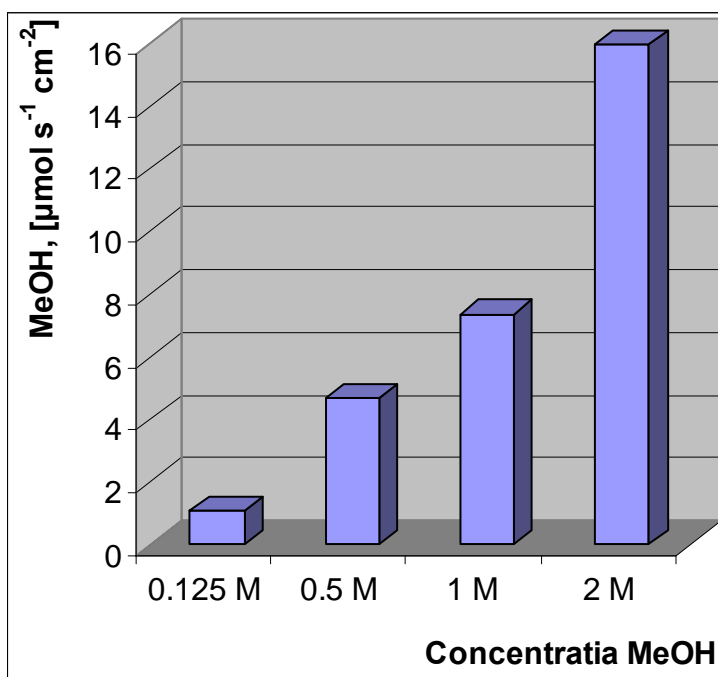


Fig. 3.18. Dependența dintre cantitatea de MeOH difuzată și concentrația MeOH utilizat

3.2.3. Influența debitului oxidantului asupra performanțelor DMFC

BUPT

Testele efectuate în vederea evaluării influenței debitului de curgere al oxidantului asupra performanțelor pilei de combustie au fost conduse în condițiile menținerii unui debit constant la anod și a impunerii unei presiuni constante de 1,2 bar la ieșirea catodului. În testele efectuate a fost utilizat ca oxidant atât aerul cât și oxigenul.

Este de așteptat ca cinetica proceselor catodice să fie influențată de debitul oxidantului folosit. Creșterea debitului gazului oxidant echivalează cu creșterea presiunii parțiale a componentilor, ceea ce conduce la îmbunătățirea transportului de masă al oxigenului în interiorul stratului catalitic și deci la îmbunătățirea activității la nivelul centrilor activi din stratul catalitic.

Utilizarea de debite mici ale gazului oxidant conduce la o scădere a concentrației oxigenului de-a lungul canalelor de curgere cu efecte negative asupra densității de curent [62]. De asemenea, la valori mici ale debitelor gazului oxidant este posibil să apară deficiențe în managementul apei la nivelul catodului, ceea ce conduce la inundarea acestuia și implicit la scăderea performanțelor pilei de combustie. Acest fenomen apare datorită apei care traversează membrana, cât și apei care se formează în urma procesului.

Datele experimentale obținute au condus la concluzia că, indiferent de natura gazului oxidant, comportarea pilei de combustie este aceeași. În figura 3.18 sunt prezentate curbele de polarizare globale, cât și densitățile de putere corespunzătoare obținute pentru pila de combustie MeOH / O₂.

Analizând datele prezentate în figura 3.19 se poate observa că debitul gazului oxidant influențează în mod evident performanțele pilei de combustie până la atingerea unei anumite valori maxime (170 mW cm⁻² pentru un debit de 0,8 L min⁻¹), după care, la creșterea debitului oxidantului, performanțele sistemului rămân practic neschimbate (170 mW cm⁻² pentru un debit de 1,2 L min⁻¹). În cazul acestei noi pile de combustie (ce conține numai 1 mg cm⁻² catalizator), observațiile sunt în deplină concordanță cu datele existente în literatura de specialitate [55,129].

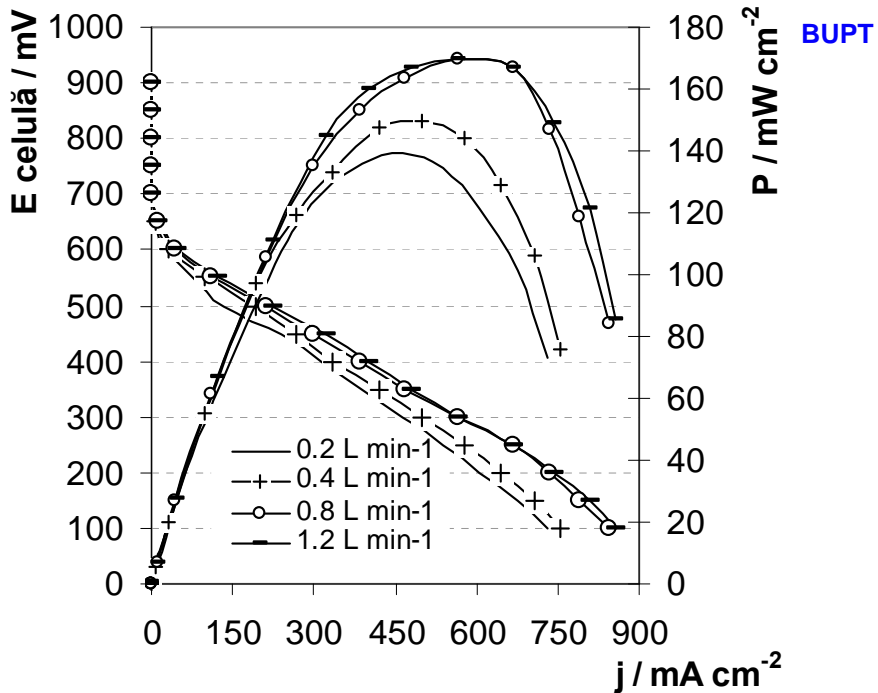


Fig. 3.18 Curbele de polarizare globale și densitățile de putere pentru celula de combustie MeOH/O₂ obținute la diferite valori ale debitului oxidantului.

Creșterea performanțelor prin creșterea debitului oxidantului este explicată prin modificarea cineticii proceselor catodice, cât și prin îmbunătățirea transportului de masă la nivelul catodului. Limitarea în creșterea performanțelor sistemului atunci când debitul oxidantului depășește o anumită valoare poate fi explicată prin faptul că în acest caz sunt consumați toți protonii care sunt produși la anod și transportați la nivelul catodului de către electrolitul polimer solid, rămânând astfel oxigen neconsumat care se elimină. De asemenea, creșterea debitului oxidantului conduce la un mai bun management al apei la nivelul catodului, evitându-se astfel inundarea și blocarea centrilor catalitic activi.

În figura 3.19 sunt prezentate comparativ densitățile de putere maxime, cât și valorile corespunzătoare ale densităților de curent funcție de debitul oxidantului folosit pentru alimentarea pilei de combustie.

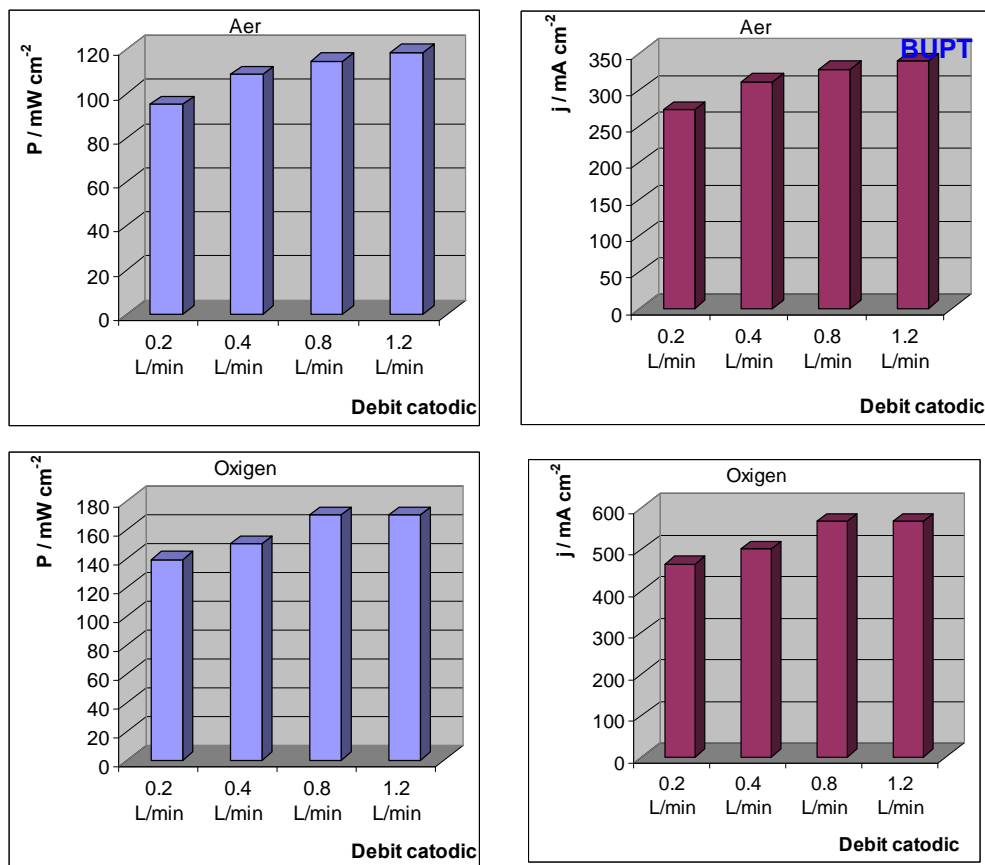
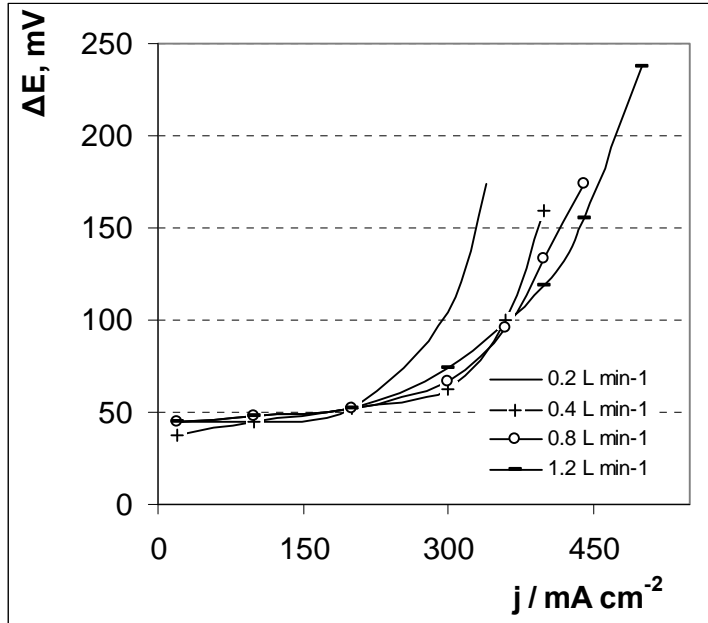


Fig. 3.19. Variația densităților de putere și a densităților de curent corespunzătoare maximului puterii în funcție de debitul oxidantului.

Din analiza graficelor prezentate în figura 3.19 se poate observa că, indiferent de natura oxidantului folosit, performanțele pilei de combustie cresc cu creșterea debitului oxidantului folosit până la o anumită valoare limită dincolo de care performanțele sistemului rămân practic neschimbate.

De asemenea, a fost studiată și influența naturii oxidantului asupra performanțelor pilei de combustie. Așa cum se poate observa și din figura 3.20, schimbarea agentului oxidant (aer/oxigen) conduce la creșterea tensiunii de celulă pentru aceași valoare a curentului debitat.



BUPT

Fig. 3.20. Influența naturii oxidantului asupra performanțelor pilei de combustie.

Așa cum se poate observa din figura 3.20, utilizarea oxigenului în locul aerului conduce la creșterea densității de curent debitate de către pila de combustie; de asemenea, se poate constata că, la valori mici ale debitului oxidantului, apare un curent limită care este asociat degradării activității catodului asociată cu deficiențe ale managementului apei și inundarea catodului.

În figura 3.21 este reprezentată dependența cantității de MeOH care traversează electrolitul polimer solid în funcție de debitul catodic.

Din datele prezentate în figura 3.21 se poate constata că, prin creșterea debitului catodic, se produce o ușoară creștere a cantității de MeOH care traversează membrana. Această creștere ar putea fi explicată prin faptul că, la creșterea debitului catodic, lichidul din interiorul catodului este evacuat mult mai ușor.

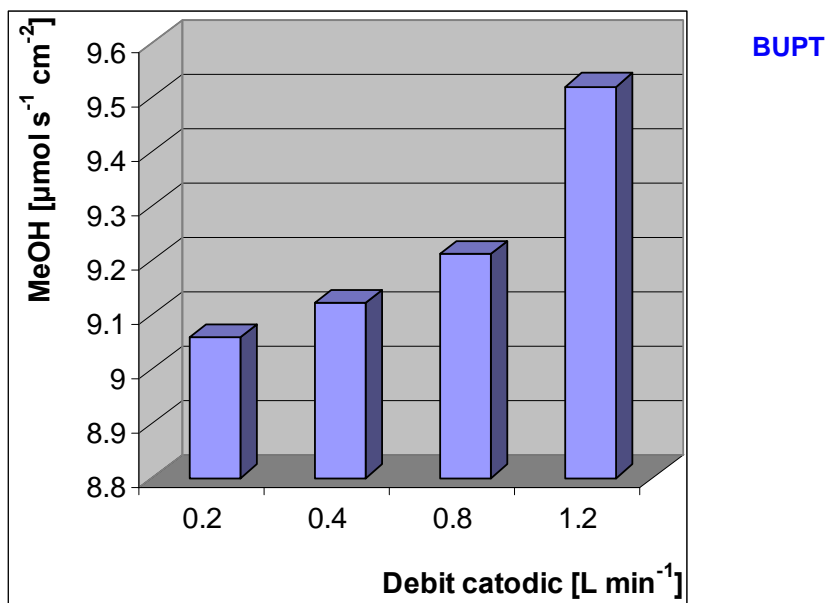


Fig. 3.21. Dependența cantității de MeOH care traversează membrana în funcție de debitul catodic.

3.2.4. Influența debitului MeOH asupra performanțelor pilei de combustie directă cu metanol

Pe lângă studiile privind influența debitului oxidantului utilizat, a fost studiată și influența debitului combustibilului utilizat asupra performanțelor pilelor de combustie. În timpul studiilor s-au păstrat constante temperatura de lucru, concentrația metanolului utilizat și debitul oxidantului. Astfel, au fost trasate curbele de polarizare anodice cât și cele globale.

În figura 3.22 sunt prezentate curbele de polarizare anodice obținute pentru diferite debite de curgere ale combustibilului utilizat.

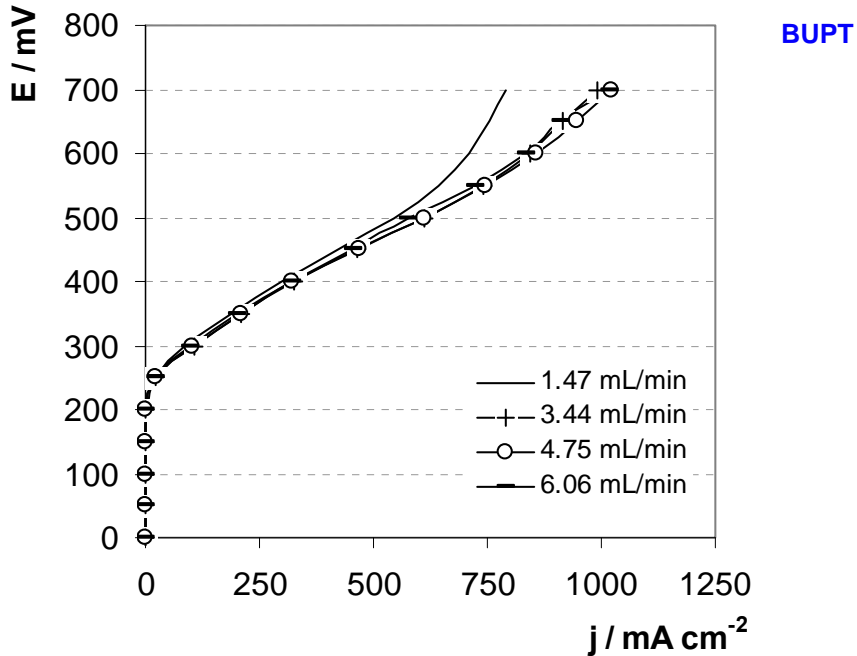


Fig. 3.22. Curbele de polarizare anodică obținute pentru diferite debite ale MeOH.

Din analiza curbelor prezentate în figura 3.22 se poate observa modul în care debitul MeOH influențează performanțele anodului. Astfel, la valori mici ale debitului metanolului se poate constata apariția unui curent limită la valori ridicate ale densității de curent. Creșterea debitului de combustibil la nivelul anodului are ca efect îmbunătățirea performanțelor acestuia, cât și dispariția curentului limită. O creștere ulterioară a debitului nu mai influențează performanțele anodului. Acest comportament poate fi explicat prin îmbunătățirea transportului de masă la nivelul electrodului gaz difuziv anodic cu creșterea debitului combustibilului folosit, până la atingerea unei valori maxime. Dincolo de acest punct creșterea debitului nu mai produce modificări semnificative în transportul de masă la nivelul anodului, conducând astfel la obținerea unor performanțe asemănătoare.

Ținând cont de comportarea anodului este de așteptat să se obțină o comportare asemănătoare pentru întreaga pilă de combustie. În figura 3.23 sunt

prezentate curbele de polarizare globale obținute pentru pila de combustie MeOH / oxigen.

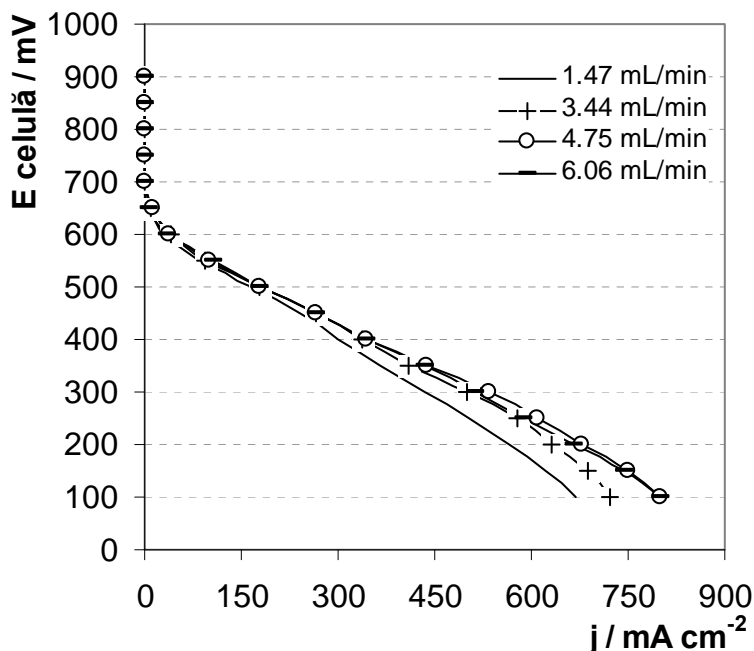


Fig. 3.23 Curbele de polarizare globale pentru pila MeOH/O₂.

Din analiza curbelor de polarizare prezentate în figura 3.23 se poate observa că pila de combustie are o comportare similară în toate cazurile studiate. Cum era de așteptat, creșterea debitului combustibilului utilizat conduce la îmbunătățirea performanțelor celulei de combustie până la atingerea unei valori maxime. Creșterea în continuare a debitului are ca efect o diminuare ușoară a performanțelor sistemului. Această comportare este foarte bine evidențiată de către densitățile de putere debitate de către pila de combustie reprezentate în figura 3.24.

Creșterea debitului MeOH utilizat conduce la apariția a două efecte:

- se îmbunătățește transportul de masă la nivelul anodului (crește cantitatea de MeOH care ajunge la nivelul stratului catalitic, cu efecte benefice asupra performanțelor debitate de sistem);
- crește cantitatea de MeOH care traversează electrolitul polymer solid și este oxidat la catod în timpul funcționării celulei de combustie.

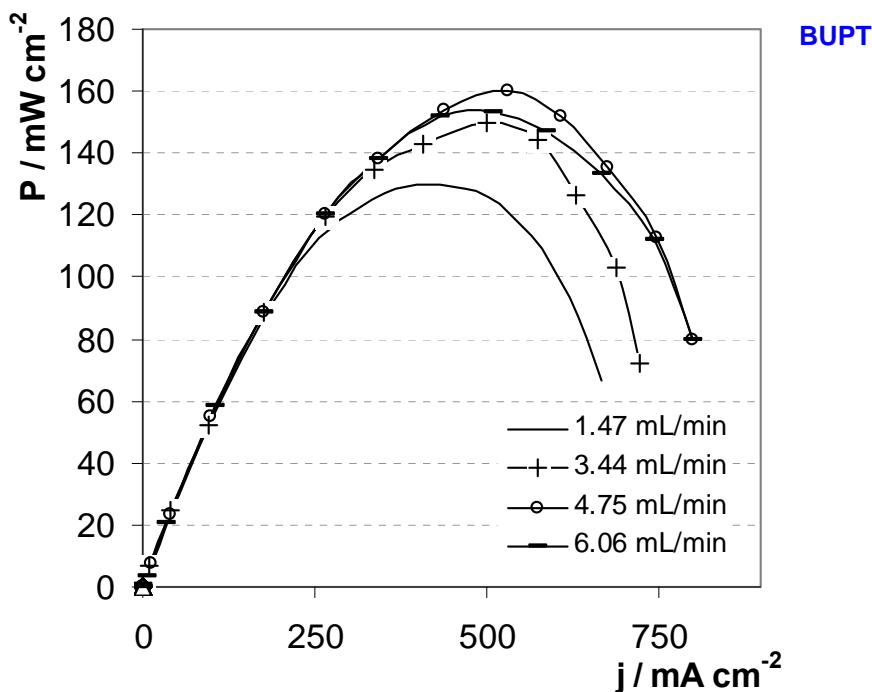


Fig. 3.24 Densitățile de putere debitate de celula de combustie MeOH / O₂ la diferite debite ale MeOH.

Performanțele pilei de combustie în condițiile menționate sunt rezultatul combinării efectelor pozitive și respectiv negative mai sus menționate. Astfel, la creșterea debitului MeOH utilizat până la valoarea de 4,75 mL min⁻¹ efectele pozitive sunt predominante, ceea ce conduce la o îmbunătățire a performanțelor. Crescând în continuare debitul MeOH utilizat, efectele negative capătă o mai mare importanță, ceea ce conduce la o ușoară micșorare a performanțelor debitate de pila de combustie. Practic, prin creșterea debitului MeOH de la 1,47 mL min⁻¹ la 4,75 mL min⁻¹ densitatea de putere crește de la 130 mW cm⁻² la 160 mW cm⁻². Creșterea ulterioară a debitului MeOH la 6,06 mL min⁻¹ conduce la scăderea densității de putere la 153,3 mW cm⁻².

O comportare asemănătoare a fost observată și în cazul utilizării aerului ca oxidant, cu singura mențiune că, așa cum este de așteptat, în acest din urmă caz performanțele maxime debitate de către pila de combustie sunt mai scăzute comparativ cu cazul utilizării oxigenului ca oxidant.

Din cele prezentate până acum se poate afirma că o influență deosebită asupra performanțelor debitate de către pila de combustie o are și natura oxidantului folosit. Practic, la folosirea oxigenului se constată îmbunătățirea performanțelor sistemului, ceea ce se poate asocia cu o îmbunătățire a performanțelor catodului datorită creșterii cantității de oxigen ce ajunge la nivelul stratului catalitic.

În figura 3.25 este prezentată comparativ influența naturii oxidantului (aer, respectiv oxigen) asupra performanțelor pilei de combustie studiate (la o valoare constantă a debitului combustibilului de $3,44 \text{ mL min}^{-1}$).

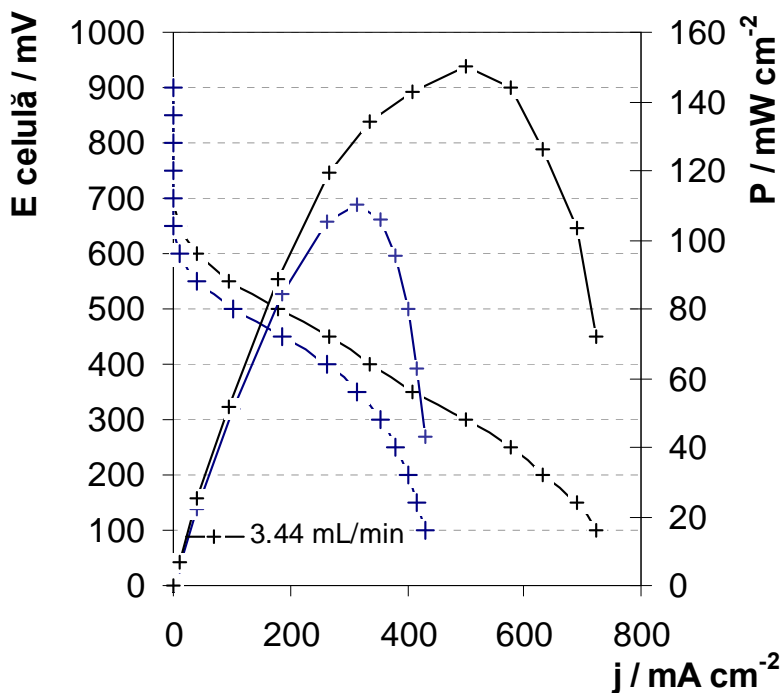


Fig. 3.25. Influența naturii oxidantului asupra performanțelor sistemului studiat.

În figura 3.26 sunt prezentate comparativ densitățile de putere maxime debitate de pila de combustie, cât și valorile corespunzătoare ale densităților de curent în funcție de debitul MeOH.

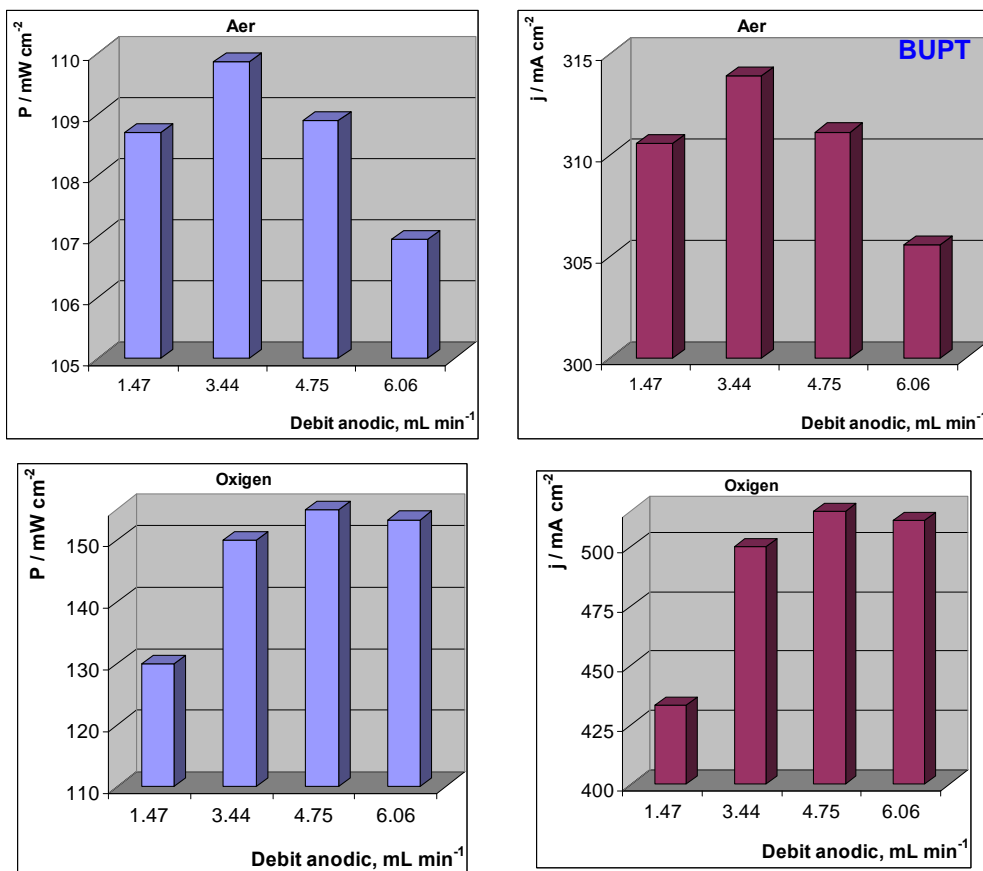


Fig. 3.26. Variația densităților de putere și a densităților de curent corespunzătoare maximului puterii în funcție de debitul metanolului utilizat.

Analizând datele prezentate în figura 3.26 se poate constata o comportare asemănătoare a pilei de combustie în cele două cazuri. Astfel, indiferent de natura oxidantului utilizat performanțele maxime debitare de sistem cresc cu creșterea debitului de metanol până la atingerea unei valori limită. Dincolo de această valoare creșterea debitului conduce la o scădere a performanțelor maxime dezvoltate de celula de combustie.

Această comportare poate fi explicată prin efectele negative pe care le are creșterea cantității de MeOH care traversează electrolitul polimer solid și care este oxidat la catod. În figura 3.27 este reprezentată cantitatea de MeOH care traversează membrana în funcție de debitului electrolitului la anod.

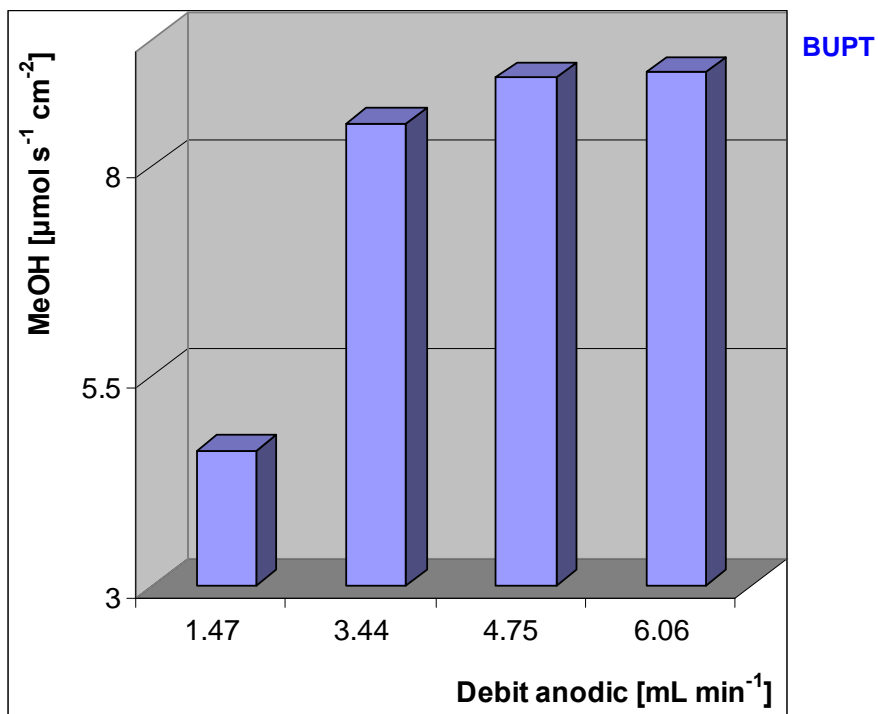


Fig. 3.27 Dependența MeOH crossover / debit anodic

Figura 3.27 arată că, prin creșterea debitului MeOH se produce o creștere a cantității de metanol care traversează electrolitul polimer solid, deoarece în același timp are loc și o creștere a cantității de metanol care traversează electrodul gaz difuziv și ajunge la nivelul electrolitului polimer solid.

3.2.5. Concluzii:

Pe baza rezultatelor experimentale obținute se pot formula următoarele concluzii:

- performanțele DMFC sunt influențate în mod evident de condițiile de operare ale sistemului (temperatura de lucru, concentrația și debitul MeOH folosit, tipul și debitul oxidantului);
- creșterea temperaturii influențează viteza proceselor anodice și duce la creșterea densității de putere debitate, dar, pe de altă parte, duce la intensificarea difuziei metanolului din spațiul anodic în cel catodic.

Aceasta echivalează cu pierderi de combustibil și reacții secundare nedorite la nivelul catodului;

BUPT

- creșterea concentrației metanolului are efecte benefice până la o anumită limită. Depășirea concentrației de 1 M induce efecte nedorite, în principal accentuarea difuziei metanolului prin membrană;
- creșterea debitului de alimentare prezintă efecte similare. Initial are loc o mărire a puterii debitate, apoi la valori mai mari decât $3,44 \text{ mL min}^{-1}$ (pentru sistemul MeOH/aer), respectiv $4,75 \text{ ml min}^{-1}$ (pentru sistemul MeOH/O₂) se remarcă o regresie a performanțelor pilelor de combustie studiate;
- natura oxidantului prezintă o influență puternică asupra performanțelor pilelor de combustie. Astfel, în toate cazurile studiate, s-au obținut rezultate net superioare la înlocuirea aerului cu oxigen;
- mărirea debitului de alimentare a oxidantului duce la creșterea densității de putere dezvoltate de pilele de combustie. Rezultatele optime s-au obținut la valori de $0,8 \text{ L min}^{-1}$, respectiv $1,2 \text{ L min}^{-1}$.

Capitolul 4

BUPT

Studii asupra pilei alcaline de combustie directă cu metanol (DAMFC)

4.1. Pila de combustie convențională

Cercetările experimentale au avut drept scop realizarea și testarea unei pile de combustie metanol-aer care să funcționeze în mediu alcalin. De asemenea, s-a urmărit și reducerea costurilor de producție prin înlocuirea electrozilor pe bază de metale platinice cu electrozi pe bază de nichel. Alegerea nichelului ca material de electrod s-a bazat pe activitatea catalitică a acestuia față de reacția de oxidare a metanolului, precum și pe rezistența acestuia în mediu alcalin. În vederea îmbunătățirii activității electrocatalitice s-a recurs la mărirea accentuată a suprafeței specifice prin utilizarea unui electrod de nichel scheletat obținut prin tehnica pulverizării în arc electric [133,140].

4.1.1. Construcția pilei

În cadrul măsurătorilor experimentale s-a utilizat o pilă de combustie de concepție proprie. Pila de combustie constă dintr-o celulă paralelipipedică cu dimensiunile 110×70×60 mm confecționată din folie de plexiglass cu o grosime de 5 mm.

Compartimentarea a fost realizată prin intermediul unei membrane schimbătoare de anioni - ANION MA-3475. În fiecare compartiment se găsește câte un electrod de lucru și un electrod de referință de Ag/AgCl. Pentru a reduce căderea ohmică în soluție electrozii de referință au fost apropiați cât mai mult posibil de electrozii de lucru prin intermediul unei capilare [131].

În compartimentul anodic s-a introdus o soluție alcalină de metanol, la anod având loc reacția de oxidare a metanolului. În compartimentul catodic s-a introdus o soluție de hidroxid de sodiu în care se barbotează oxigen (aer), la catod având loc reacția de reducere a oxigenului.

În figura 4.1 este redată schematic pila de combustie realizată [131].

BUPT

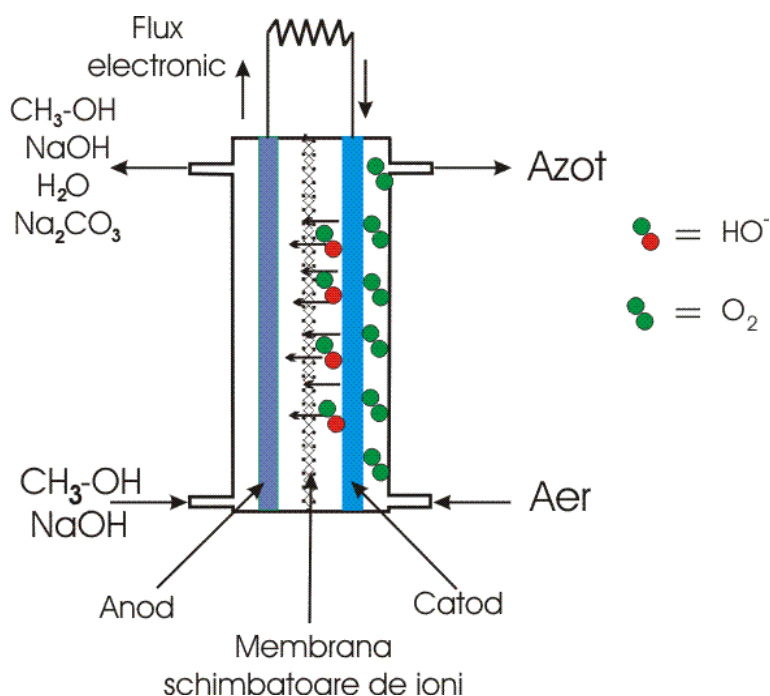


Fig. 4.1. Schema pilei de combustie.

4.1.2. Materii prime și materiale

În calitate de anod s-a folosit un electrod de nichel scheletat obținut prin pulverizare termică în arc electric.

Principiul pulverizării în arc electric constă în formarea unui arc electric la punctul de convergență a doi electrozi, ce reprezintă materialul depus. Cei doi electrozi înaintează cu o viteză constantă, pe măsură ce are loc topirea lor în arcul electric. Un gaz inert este alimentat sub presiune în spatele arcului electric, cu rolul de a îndepărta materialul topit, de a-l pulveriza sub formă de picături fine și de a-l propulsa spre substrat. Se obține astfel o acoperire cu o structură poroasă.

Pentru obținerea anodului s-au utilizat două sârme diferite, una de Ni (99,2%) și una de Al (99,5%), lucrând la o intensitate $I = 160 \text{ A}$ și o tensiune

U = 44 V a arcului electric. Depunerea s-a realizat pe un suport de oțel carbon cu dimensiunile 100×300×3 mm. Pentru efectuarea determinărilor experimentale s-au decupat electrozi cu dimensiunile 15×10 mm, având suprafața $S = 1,5 \text{ cm}^2$. Electrocul astfel obținut a fost supus unei etape de dizolvare alcalină, cu o soluție de NaOH 1 mol L^{-1} , la temperatura de 80°C, timp de 4 ore, cu scopul de a mări porozitatea inițială prin îndepărtarea aluminiului. Pentru a asigura contactul soluției de electrolit numai cu stratul electroactiv, partea din spate a electrocului a fost izolată prin aplicare de silicon.

Înainte de fiecare serie de determinări anodul a fost activat prin prepolarizare catodică în soluție de NaOH 1 mol L^{-1} , la un potențial de -1,5 V/Ag/AgCl, timp de aproximativ 15 minute.

Performanțele pilei de combustie depind în mare măsură de activitatea catalitică a celor doi electrozi. Din acest motiv, în calitate de catod au fost testate următoarele 4 materiale diferite:

- Nichel scheletat;
- Plasă / pânză de nichel platinat;
- Platină;
- Platină platinată.

Pentru separarea compartimentului anodic de cel catodic s-a utilizat o membrană de tip ANION MA-3475. Proprietățile membranei sunt prezentate în tabelul 4.1.

Tabelul 4.1. Caracteristici ale membranei ANION MA-3475.

Grosime, [mm]	0,40
Capacitate de schimb, [mEq/gm]	0,9
Rezistența suprafeței, [$\Omega \text{ cm}^{-1}$] 0,1 N NaCl (1,0 N NaCl)	50 (25)
Permeabilitate selectivă, 0,5 N NaCl/1,0 N NaCl	99
Permeabilitate la apă, [$\text{ml h}^{-1} \text{ m}^{-2}$] la 0,34 atm	270
Stabilitatea termică maximă, °C	80
Stabilitatea chimică, pH	1-10
Densitatea de curent maximă, [A m^{-2}]	540
Forma ionică	clorură

Membrana schimbătoare de ioni este livrată în stare uscată pentru ușurință în manevrare și stocare. Până în momentul utilizării trebuie păstrată în ambalajul original, într-un mediu uscat. Pentru asigurarea unui timp de viață cât mai îndelungat membrana trebuie preparată prin imersare într-o soluție cu compoziția identică cu cea a soluției utilizate în proces, în apă sau în saramură. Este de preferat ca temperatura soluției să nu depășească 55°C, iar timpul de contact să fie de minim 3 ore.

În cadrul tuturor determinărilor experimentale soluția de electrolit din compartimentul catodic a fost NaOH 1 mol L⁻¹, iar în compartimentul anodic s-a lucrat cu o soluție de metanol în hidroxid de sodiu de diverse concentrații.

4.1.3. Modul de lucru

Testarea performanțelor pilei de combustie de concepție proprie s-a realizat prin înregistrarea curbelor curent-potențial în regim galvanostatic, pe baza cărora s-a determinat tensiunea la bornele celulei și puterea generată. În acest scop s-a utilizat un montaj galvanostatic simplu, prezentat în figura 4.2 [131].

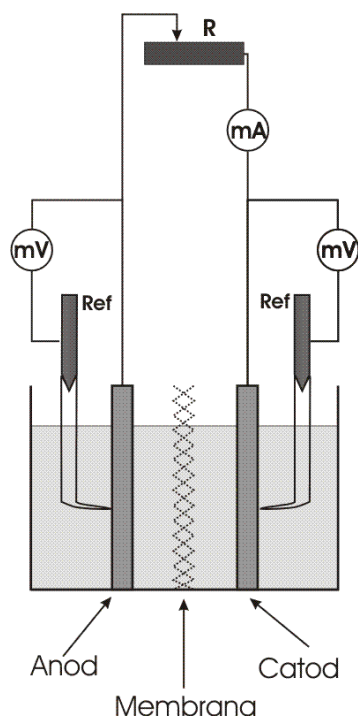


Fig. 4.2. Schema montajului galvanostatic.

Montajul constă din pila de combustie legată în serie cu miliampermetrul și o rezistență variabilă Hansen RD-1000. Potențialul fiecărui electrod a fost măsurat la diferite valori ale intensității curentului cu ajutorul unui milivoltmetru electronic față de un electrod de referință de Ag/AgCl. Pe baza curbelor curent-potențial obținute s-a determinat tensiunea și puterea pilei de combustie.

Cercetările experimentale au urmărit stabilirea influenței naturii catodului, a concentrației metanolului și a temperaturii asupra performanțelor pilei de combustie.

Pentru a studia influența concentrației metanolului asupra tensiunii de celulă au fost efectuate determinări cu soluții de electrolit din compartimentul anodic având următoarele compoziții:

- $\text{CH}_3\text{OH } 0,5 \text{ mol L}^{-1} + \text{NaOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$;
- $\text{CH}_3\text{OH } 1 \text{ mol L}^{-1} + \text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$;
- $\text{CH}_3\text{OH } 2 \text{ mol L}^{-1} + \text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$;
- $\text{CH}_3\text{OH } 3 \text{ mol L}^{-1} + \text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$;
- $\text{CH}_3\text{OH } 4 \text{ mol L}^{-1} + \text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$.

Influența temperaturii asupra caracteristicilor pilei de combustie a fost urmărită prin înregistrarea curbelor curent-potențial la diferite temperaturi.

4.1.4. Rezultate și discuții

4.1.4.1. Influența naturii catodului asupra tensiunii de celulă

Inițial s-a încercat utilizarea nichelului scheletat atât pentru confecționarea anodului cât și a catodului. S-au obținut următoarele valori ale potențialului de electrod la curent zero:

$$E_{\text{anod}} = -0,958 \text{ V / Ag/AgCl}$$

$$E_{\text{catod}} = -0,945 \text{ V / Ag/AgCl.}$$

Se constată că potențialul catodului este cu mult mai negativ decât era de așteptat pentru reacția de reducere a oxigenului. De asemenea, diferența între potențialul catodului și cel al anodului, adică forța electromotoare a pilei, este practic egală cu zero. Având în vedere aceste determinări preliminare, se poate afirma că utilizarea nichelului scheletat este indicată doar pentru realizarea anodului dar nu dă rezultatele scontate în cazul catodului.

Electrodul plasă / pânză de nichel platinată:

BUPT

Deoarece electrodul de nichel scheletat nu a prezentat activitate catalitică față de reacția de reducere a oxigenului, s-a încercat înlocuirea acestuia cu un electrod confecționat din plasă de nichel, respectiv din pânză de nichel platinată.

Obținerea electrodului plasă / pânză de nichel platinat s-a făcut într-o baie galvanică cu următoarea compoziție:

- HCl 0,025N;
- Acid hexacloroplatinic H_2PtCl_6 3%;
- Acetat de plumb 0,025%.

Condițiile în care s-a realizat depunerea platinei sunt:

- densitate de curent, $i = 10 \text{ mA cm}^{-1}$;
- timp de depunere, $t = 15 \text{ min}$.

În figura 4.3.a sunt prezentate curbele curent-potențial obținute în cazul utilizării electrodului plasă de nichel platinată. Pe baza acestora au fost calculate tensiunea și puterea celulei, redate grafic în figura 4.3.b.

Rezultatele obținute arată că intensitatea curentului maxim la care se poate lucra este de 0,325 mA, tensiunea maximă a celulei este de 0,35 V iar puterea maximă de 0,035 mW. Valorile obținute sunt foarte mici comparativ cu datele prezentate în literatură, prin urmare activitatea electrodului plasă de nichel platinată nu este corespunzătoare.

Este de așteptat ca electrodul realizat din pânză de nichel platinată să prezinte o comportare mai bună, deoarece are o suprafață specifică mult mai mare decât cea a plasei de nichel. Datele obținute pentru acest tip de electrod sunt redate în figura 4.4. Se observă că în acest caz curbele curent-potențial obținute au o formă asemănătoare, dar diferența între potențialul la curent zero al anodului și al catodului este mai mare decât în cazul utilizării electrodului de plasă de nichel platinată. Valoarea maximă a tensiunii de celulă este de aproape 0,7 V, curentul maxim este de 1,3 mA, iar puterea maximă de 0,37 mW. Comparativ cu electrodul confecționat din plasă de nichel platinată se remarcă o creștere de aproape 10 ori a puterii generate.

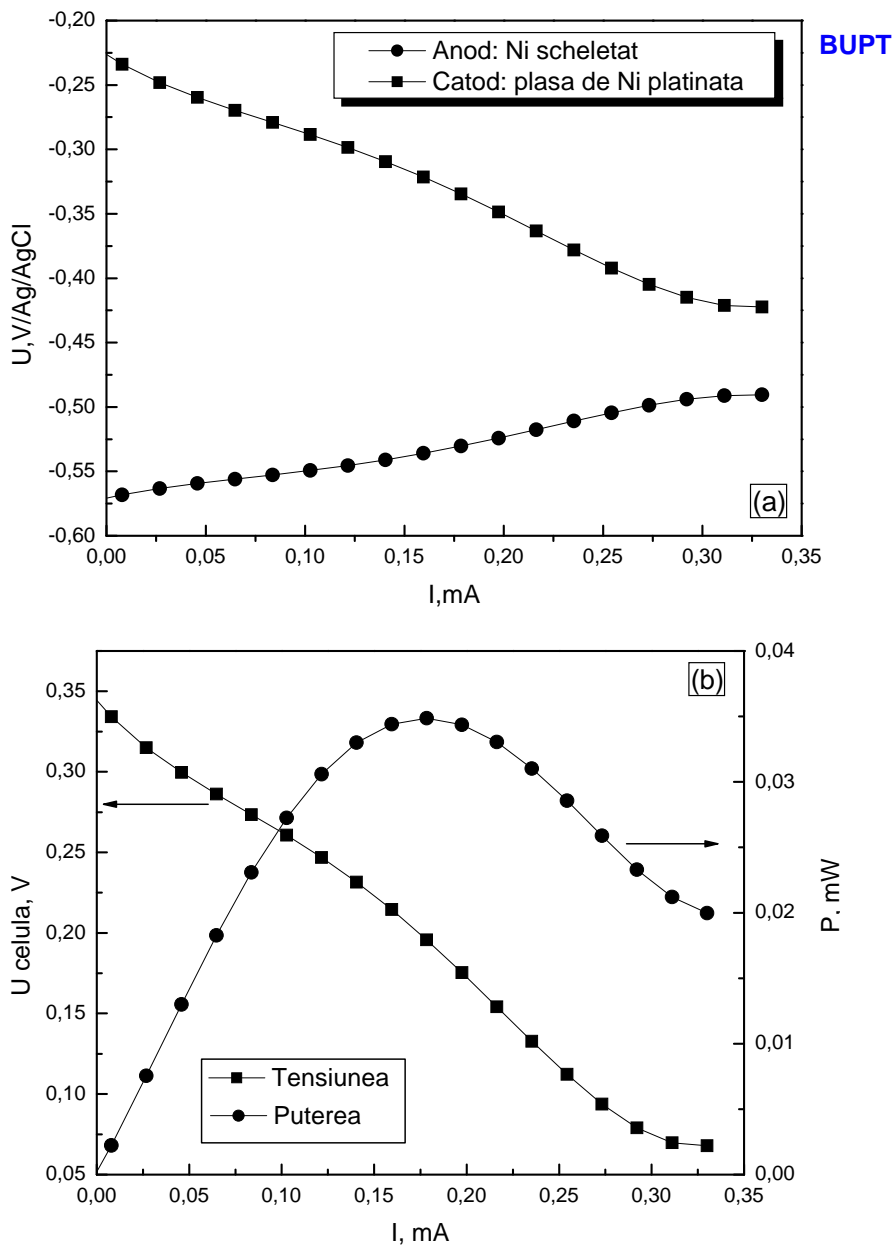


Fig. 4.3. (a) Curbele de polarizare anodică și catodică; (b) tensiunea și puterea celulei. Anod: nichel scheletat, electrolit CH_3OH 0,5 M + NaOH 0,5 M; Catod: plasă de nichel platinată, electrolit NaOH 1 M + barbotare aer.

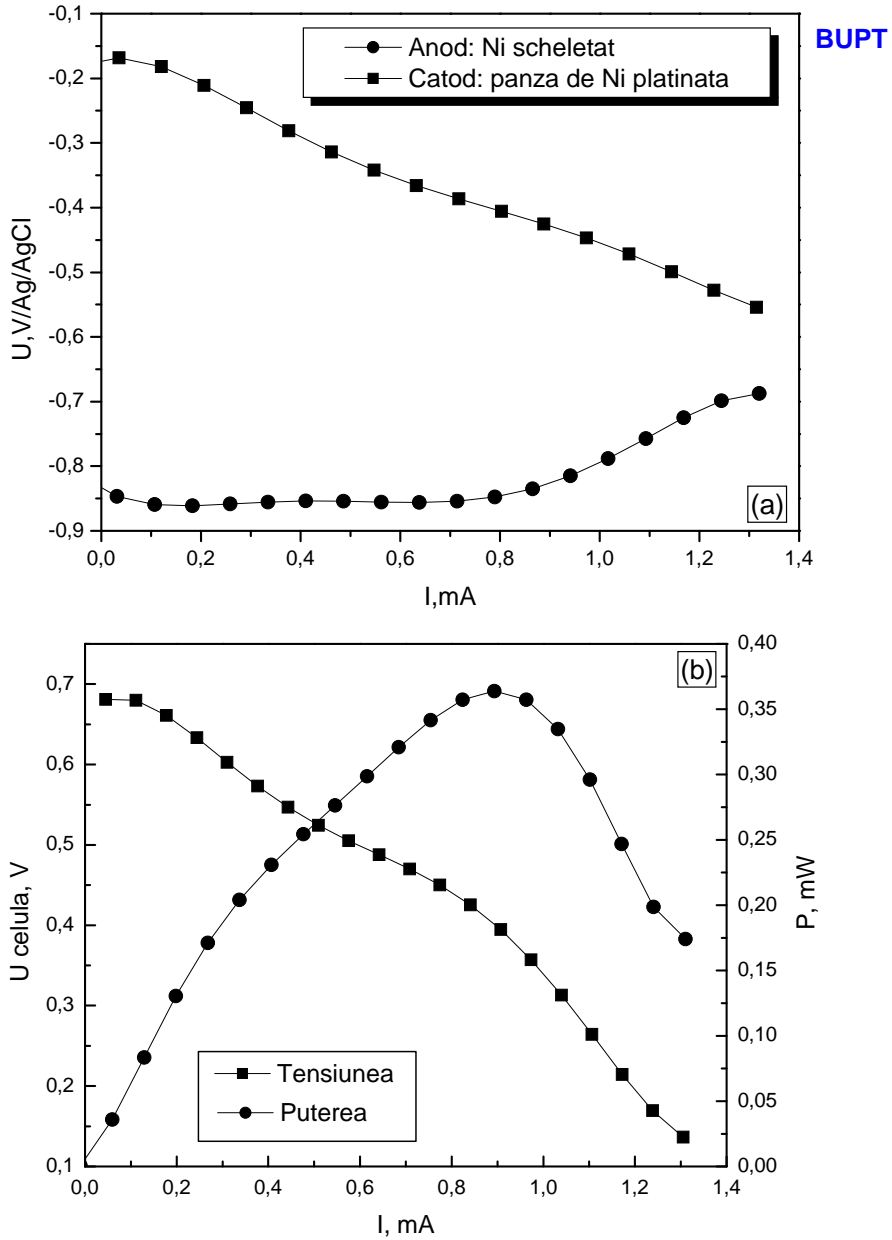


Figura 4.4. (a) Curbele de polarizare anodică și catodică; (b) tensiunea și puterea celulei. Anod: nichel scheletat, electrolit CH_3OH 0,5 M + NaOH 0,5 M; Catod: pânză de nichel platinată, electrolit NaOH 1 M + barbotare aer.

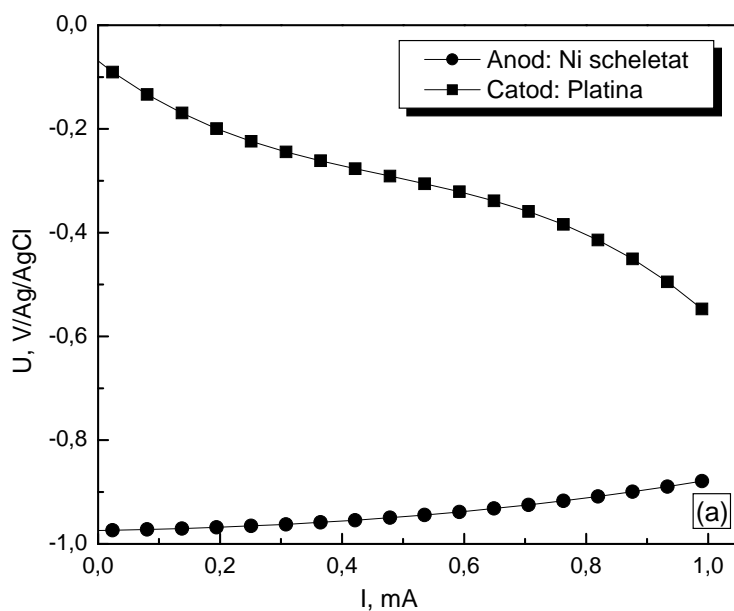
Electrodul de platină: este confecționat dintr-o folie de platină cu o grosime de aproximativ 0,1 mm. Din această folie a fost tăiată o plăcuță dreptunghiulară cu suprafața de 1 cm². Înainte de prima utilizare acest electrod a fost decapat prin imersare într-o soluție de HNO₃.

Rezultatele obținute prin utilizarea electrodului de platină în calitate de catod al pilei de combustie sunt prezentate în figura 4.5. Valorile potențialelor înregistrate la curent zero au fost:

$$E_{\text{anod}} = -0,973 \text{ V/Ag/AgCl}$$

$$E_{\text{catod}} = -0,07 \text{ V/Ag/AgCl.}$$

Se observă că pentru catodul de platină potențialul la curent zero are o valoare mai pozitivă decât pentru electrozii de nichel plasă sau pânză platinată. Acest fapt duce la creșterea tensiunii de celulă, valoarea maximă în acest caz fiind de 0,903 V. De asemenea, se remarcă și o ușoară creștere a puterii generate, valoarea acesteia atingând maximul de 0,41 mW la o intensitate de aproximativ 0,8 mA.



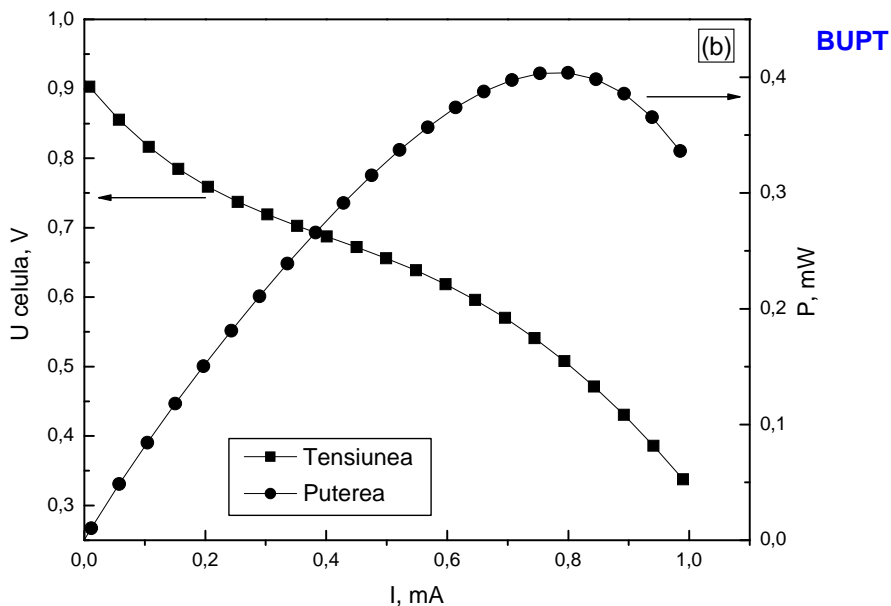


Fig. 4.5. (a) Curbele de polarizare anodică și catodică; (b) tensiunea și puterea celulei.

Anod: nichel scheletat, electrolit CH_3OH 0,5 M + NaOH 0,5 M; Catod: platină, electrolit NaOH 1 M + barbotare aer.

Electrodul de platină platinată: a fost obținut prin platinare electrochimică într-o baie cu compoziția identică cu aceea a băii utilizate la platinarea nichelului.

În acest caz platinarea s-a efectuat în următoarele condiții:

- densitate de curent, $i = 1 \text{ mA cm}^{-1}$;
- timp de depunere, $t = 150 \text{ min}$.

După platinare electrodul astfel obținut a fost spălat pentru aproximativ 1 – 2 minute cu apă de robinet urmată de spălare cu apă distilată. Până la folosire este recomandat ca electrodul să fie păstrat în apă distilată.

Curbele curent-potențial, respectiv tensiunea și puterea celulei obținute pentru electrodul de platină platinată sunt prezentate în figura 4.6.

BUPT

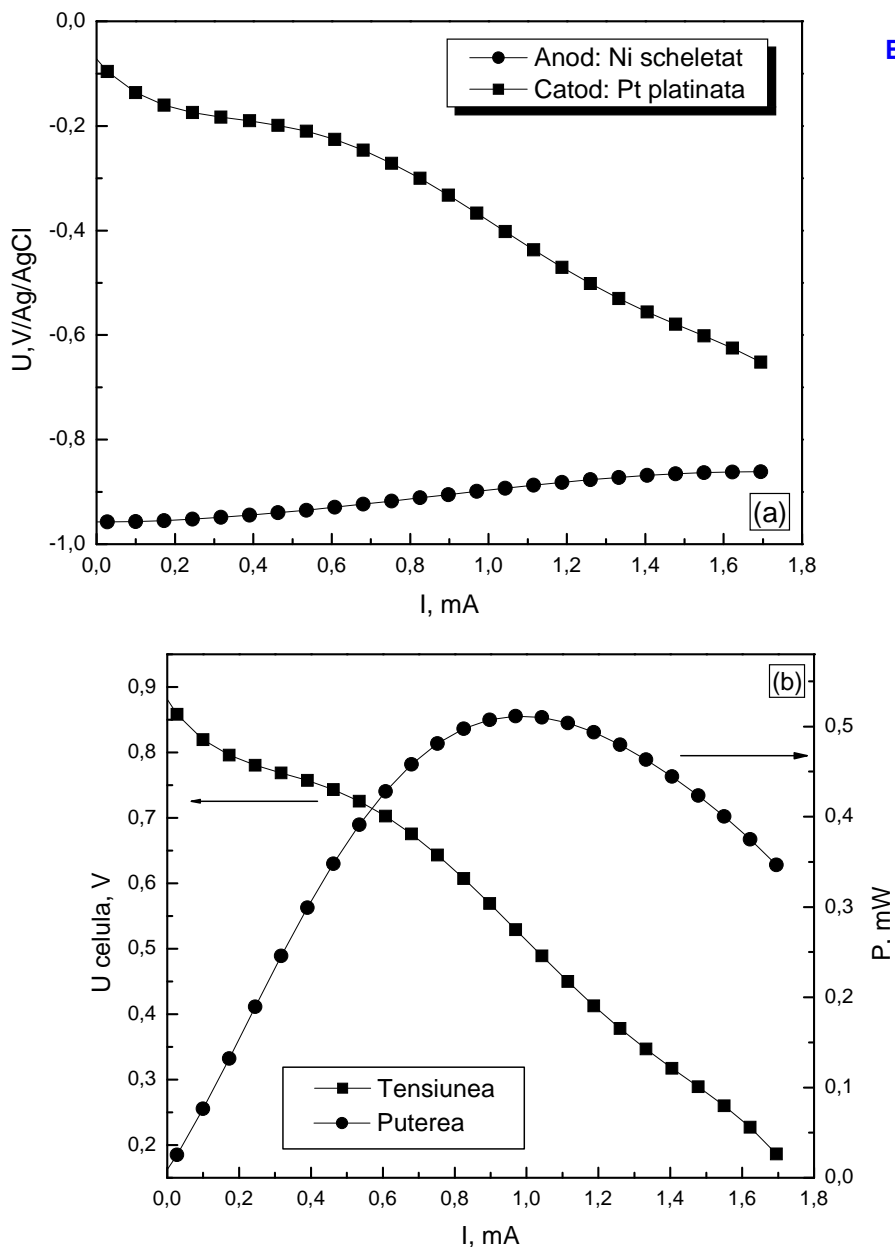


Fig. 4.6. (a) Curbele de polarizare anodică și catodică; (b) tensiunea și puterea celulei. Anod: nichel scheletat, electrolit CH_3OH 0,5 M + $NaOH$ 0,5 M; Catod: platină platinată, electrolit $NaOH$ 1 M + barbotare aer.

Se constată o comportare similară cu cea a electrodului de platină, cu deosebirea că puterea maximă atinsă este de 0,51 mW, iar curentul maxim de 1,7 mA. BUPT

Datele experimentale obținute referitor la studiul influenței naturii catodului asupra performanțelor pilei de combustie sunt prezentate sintetic în tabelul 4.2 și în figura 4.7.

Tabelul 4.2. Performanțele pilei de combustie în funcție de natura catodului.

Electrod	I_{\max} [mA]	U_{\max} [V]	P_{\max} [mW]
Plasă de Ni platinată	0,325	0,35	0,035
Pânză de Ni platinată	1,3	0,7	0,37
Platină	1	0,903	0,41
Platină platinată	1,7	0,890	0,51

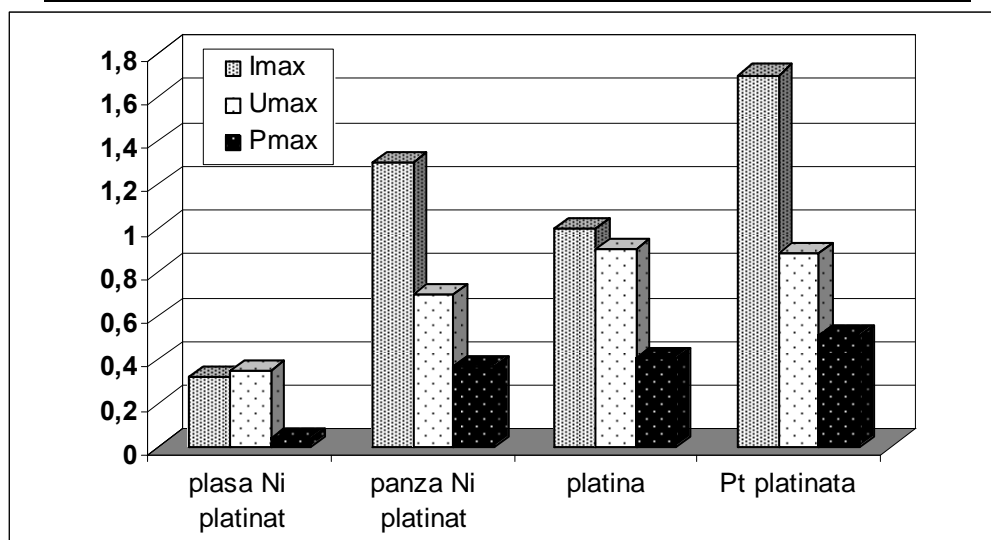


Fig. 4.7. Valorile parametrilor I , U și P în funcție de natura catodului.

4.1.4.2. Influența concentrației metanolului asupra tensiunii pilei

Pentru a studia influența concentrației metanolului asupra tensiunii pilei s-au înregistrat curbele curent-potențial pentru diferite concentrații ale metanolului în soluția de electrolit din compartimentul anodic, prezentate în figura 4.8.

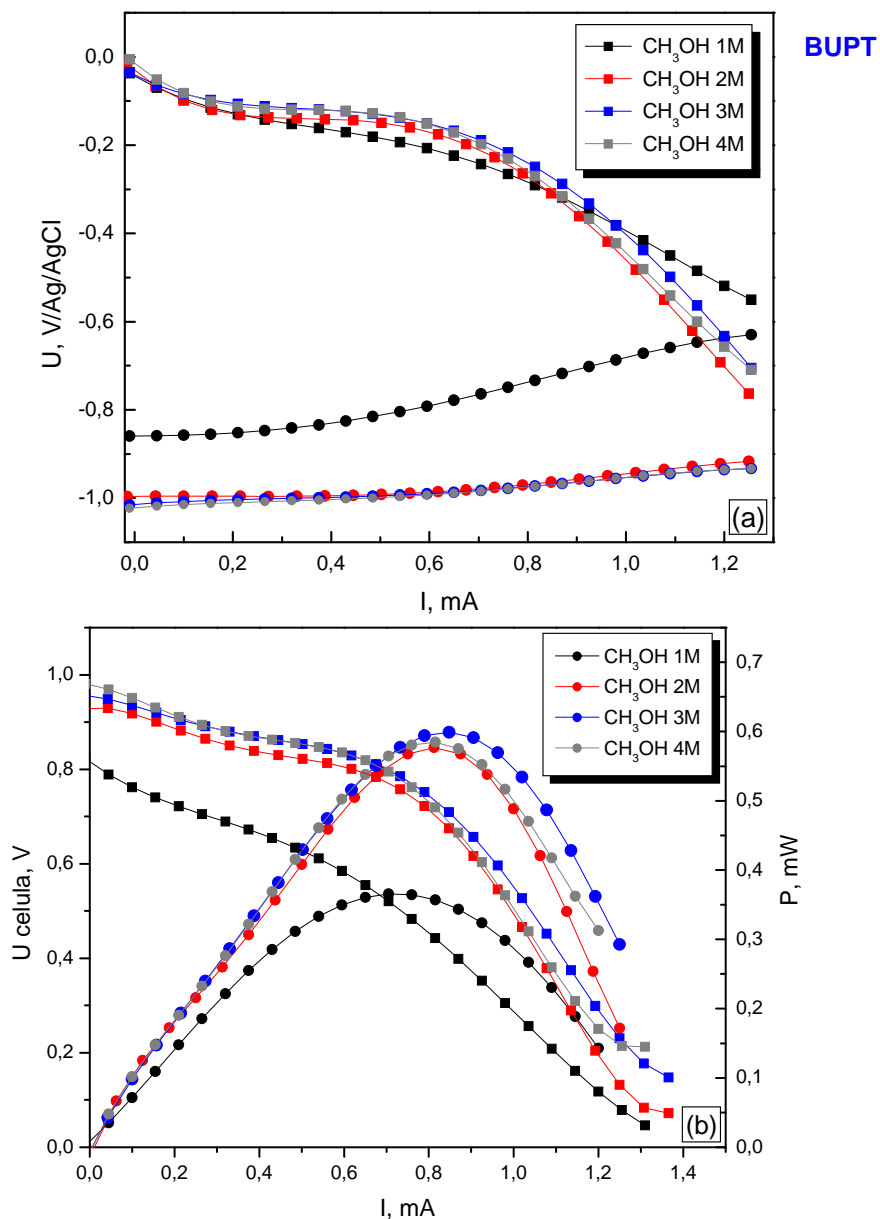


Fig. 4.8. (a) Curbele de polarizare anodice și catodice; (b) tensiunea și puterea celulei. Anod: nichel scheletat, electrolit $\text{CH}_3\text{OH} + \text{NaOH}$ 1 M; Catod: platină platinată, electrolit NaOH 1 M + barbotare aer.

Datele obținute indică o îmbunătățire accentuată a performanțelor anodului la creșterea concentrației metanolului de la 1 la 2 mol L⁻¹. Astfel, potențialul la curent zero scade de la -0,860 V/Ag/AgCl la -0,994 V/Ag/AgCl. Creșterea în continuare a concentrației metanolului nu mai are o influență atât de importantă asupra curbei curent-potențial, valorile înregistrate sunt practic suprapuse.

În ceea ce privește tensiunea maximă a pilei, se observă o creștere bruscă a acesteia odată cu modificarea concentrației de la 1 la 2 mol L⁻¹, urmată de o creștere mai lentă la concentrații mai mari ale metanolului. La valori mai ridicate ale curentului se constată o ușoară scădere a tensiunii la utilizarea unei soluții de CH₃OH 4 mol L⁻¹ comparativ cu o soluție cu concentrația 3 mol L⁻¹. Această comportare poate fi explicată pe baza depolarizării catodului datorită difuziei metanolului prin membrana schimbătoare de anioni în spațiul catodic.

Dependența puterii celulei în funcție de concentrația metanolului este asemănătoare, astfel, puterea crește cu creșterea concentrației, până la 3 mol L⁻¹, după care scade ușor pentru soluția cu concentrația 4 mol L⁻¹, deoarece crește gradul de difuzie a metanolului prin membrană [138].

Variația tensiunii și a puterii pilei de combustie în funcție de concentrația soluției de metanol din compartimentul anodic este redată grafic în figura 4.9.

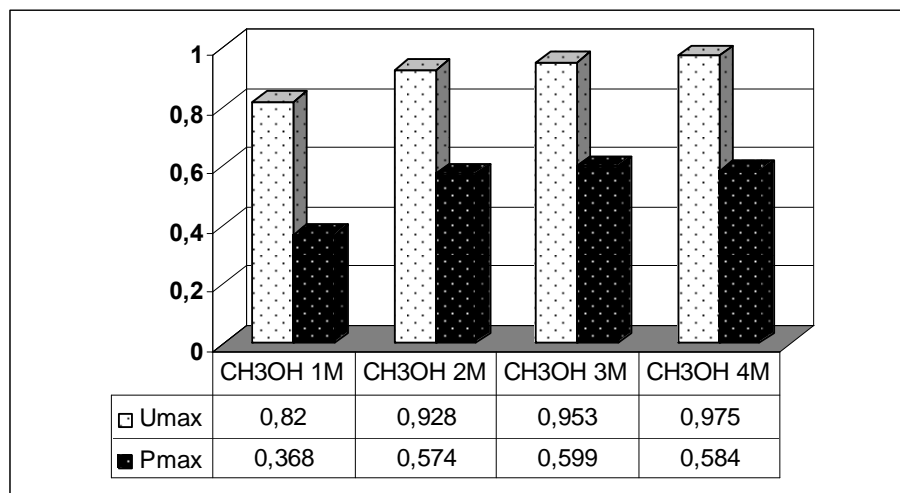


Fig. 4.9. Influența concentrației metanolului asupra tensiunii și puterii maxime a celulei.

4.1.4.3. Influența temperaturii asupra tensiunii pilei

Influența temperaturii asupra performanțelor pilei de combustie **BURT** studiată pentru o soluție de electrolit cu compoziția CH_3OH 4 mol L^{-1} + NaOH 1 mol L^{-1} în compartimentul anodic, rezultatele obținute la două temperaturi diferite fiind prezentate în figura 4.10.

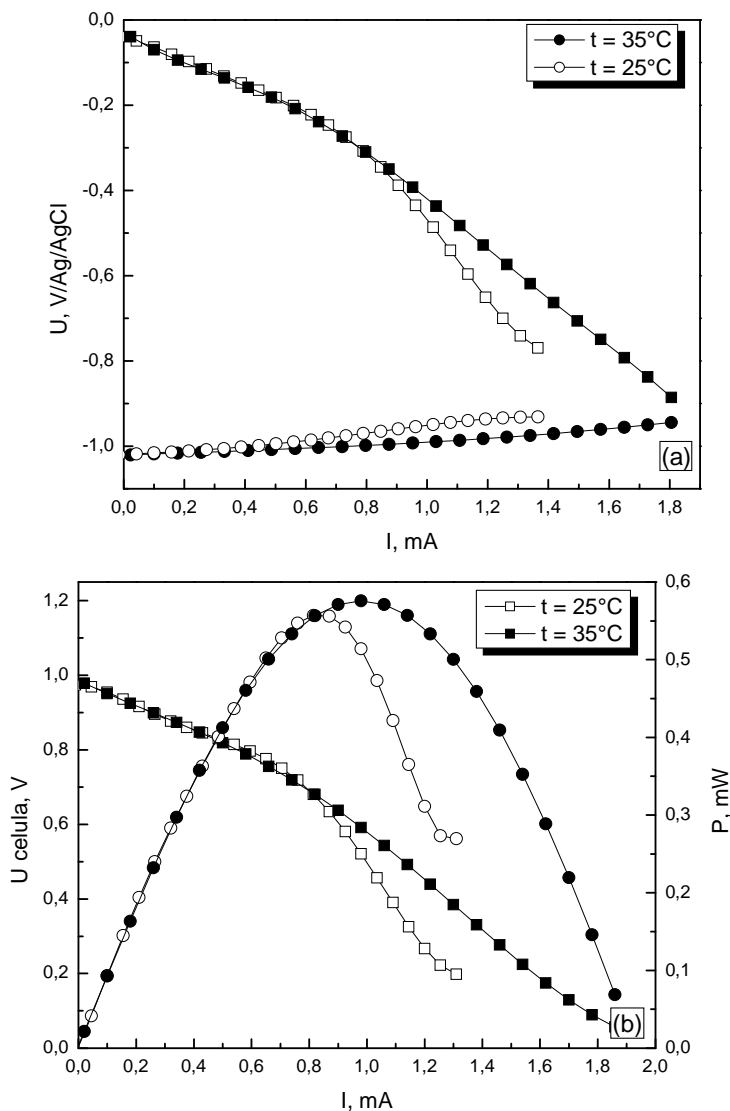


Fig. 4.10. (a) Curbele de polarizare anodice și catodice; (b) tensiunea și puterea celulei. Anod: nichel scheletat, electrolit CH_3OH 4 M + NaOH 1 M; Catod: platină platinată, electrolit NaOH 1 M + barbotare aer.

Conform datelor obținute se poate aprecia că performanțele pilei de combustie cresc cu creșterea temperaturii, astfel, curentul maxim înregistrat crește de la 1,4 mA la 25°C la 1,8 mA la o temperatură de 35°C. De asemenea, reprezentarea grafică a tensiunii pilei în funcție de intensitatea curentului indică o scădere a polarizării de concentrație odată cu creșterea temperaturii. Aceasta are ca efect creșterea puterii celulei de la 0,57 mW la 0,59 mW, precum și modificarea curentului la care se înregistrează puterea maximă, de la valoarea de 0,85 mA la valoarea de 1 mA.

4.1.4.4. Concluzii :

Pe baza datelor experimentale obținute se constată că pila de combustie de concepție proprie este funcțională. Pentru optimizarea performanțelor pilei s-au studiat parametrii care influențează în cea mai mare măsură caracteristicile pilei de combustie:

- natura electrozilor;
- concentrația combustibilul (metanol);
- temperatura.

Se constată că utilizarea nichelului scheletat este potrivită numai în calitate de anod, nu și de catod. Curba curent-potențial a anodului de nichel-scheletat arată că suprapotențialul pentru reacția de oxidare a metanolului este redus, adică potențialul electrodului se modifică foarte puțin odată cu creșterea intensității curentului.

Cel mai bun material electrodic pentru confecționarea catodului s-a dovedit a fi platina platinată, pe care reacția de reducere a oxigenului molecular decurge cel mai eficient.

Creșterea concentrației metanolului are ca efect creșterea tensiunii la borne și a puterii pilei de combustie, deși la o concentrație ridicată a metanolului (4 mol L^{-1}) se constată o ușoară scădere a acestora, probabil datorită difuziei metanolului în spațiul catodic.

Creșterea temperaturii duce de asemenea la o îmbunătățire a performanțelor pilei de combustie, datorită reducerii polarizării de concentrație, ca urmare a creșterii constantei de difuzie a speciei electroactive în soluția de electrolit și a micșorării grosimii stratului de difuziune.

4.2. Pila alcalină de combustie directă cu metanol

BUPT

În cursul testelor efectuate au fost construite pile de combustie echipate cu straturi catalitice anodice pe bază de Pt – Ru/C, Ni, plasă de Ni și straturi catodice pe bază de Pt/C. Pentru pilele construite au fost trasate curbele de polarizare pe baza cărora au putut fi calculate puterile debitate în fiecare caz în parte.

Studiile parametrice pentru DAMFC au fost efectuate pe pilele de combustie echipate cu membrană anion schimbătoare (ADP – Morgane), Pt – Ru/C drept catalizator anodic și respectiv Pt/C drept strat catalitic catodic.

Plecând de la aceste considerente s-a confecționat un ansamblu electrod-membrană echipat cu membrană anion schimbătoare, strat catalitic anodic pe bază de aliaj Pt – Ru/C (E-TEK USA) și strat catalitic catodic pe bază de Pt/C (E-TEK USA). Atât la anod cât și la catod au fost folosite straturi catalitice cu încărcătura de 1 mg cm^{-2} catalizator.

Electrozii (anod/catod) utilizați au următoarea compoziție:

- GDL – hârtie de carbon (toray E-TEK) cu 20 % PTFE;
- MPL – carbon Ketjen Black + 10 % PTFE;
- CL – suspensie catalitică cu 5 % Nafion 117;

Membranele utilizate:

- membrană cation schimbătoare Nafion 117 (DuPont);
- membrană anion schimbătoare ADP Morgane (Solvay).

Pentru asigurarea unui bun contact cu membrana schimbătoare de ioni pe suprafața electrozilor (anod/catod) a fost sprayat un strat foarte fin de Nafion 117 (aproximativ $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$).

Datele experimentale obținute pentru pila de combustie construită conform specificațiilor de mai sus au demonstrat funcționalitatea acestor sisteme cât și îmbunătățirea performanțelor acestora comparativ cu sistemele echipate cu straturi catalitice pe bază de Pt/C (datele prezentate în literatura de specialitate menționează obținerea unor denistăți maxime de putere de aproximativ 10 mW cm^{-2} pentru pilele de combustie echipate cu straturi catalitice cu încărcătura de 2 mg cm^{-2} (studiate de E.Yu [77])) și respectiv Ni.

În cazul DAMFC a fost studiată influența:

- temperaturii de lucru;
- debitului combustibilului;

- concentrației metanolului.

După obținerea MEA, membrana schimbătoare de anioni se găsește în stare anhidră (atât datorită stocării acesteia, cât și datorită eliminării eventualelor urme de apă în timpul procesului de presare la cald); de aceea este necesar ca înaintea începerii studiilor parametrice să se realizeze condiționarea pilelor de combustie în vederea rehidratării membranei.

Condiționarea sistemelor a fost realizată prin recircularea apei în sistem pentru 24 h, urmată de circularea electrolitului de lucru (NaOH + MeOH) pentru încă 24 h; în toată această perioadă în pila de combustie a fost menținută o temperatură constantă de 60°C (temperatura maximă de funcționare).

În timpul procesului de hidratare a membranei au fost înregistrate curbele de polarizare pentru pila de combustie; pe baza acestora fiind obținute densitățile de putere ale sistemului în diferitele momente ale procesului.

Lipsa apei din membrană la începutul procesului de condiționare, echivalentă cu o rezistență electrică internă foarte mare (datorită rezistenței electrice mari a membranei anion schimbătoare), duce la obținerea unor performanțe foarte scăzute. Pe măsură ce electrolitul pătrunde în membrană, se produce hidratarea acesteia (scade rezistența internă a sistemului) cu efecte benefice asupra performanțelor sistemului (cresc atât puterea, cât și curentul maxim debitat).

În figura 4.11 sunt prezentate curbele de polarizare și respectiv densitățile de putere obținute în timpul primei zile de condiționare a celulei de combustie.

Din analiza curbelor de polarizare prezentate în figura 4.3 se poate spune că, încă de la început, pila de combustie prezintă o FEM foarte ridicată (~825 mV), dar curentul debitat este scăzut datorită rezistenței interne foarte mari. De asemenea, panta curbei de polarizare este foarte mare. Pe măsura trecerii timpului se produce hidratarea membranei, ceea ce conduce la scăderea rezistenței interne a acesteia. Creșterea gradului de hidratare a membranei conduce la scăderea pantei curbelor de polarizare datorită reducerii rezistenței interne, simultan constatându-se și îmbunătățirea performanțelor pilei de combustie.

Astfel, în momentul inițial când membrana era în stare uscată, pila de combustie debita o putere maximă de 0,45 mW cm⁻² la o valoare a curentului de 1 mA cm⁻²; iar după 24 h de condiționare puterea a ajuns la 2,60 mW cm⁻² și un curent corespunzător maximului puterii de 7,78 mA cm⁻². În urma procesului de

condiționare se produce o creștere de 5,7 ori a maximului puterii debitate, în timp ce densitatea de curent maxim debitată crește de la 1,7 mA cm⁻² la 13,34 mA cm⁻².

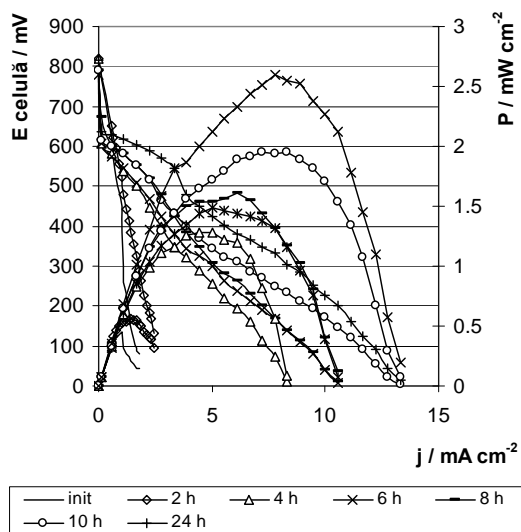


Fig. 4.11. Curbele de polarizare și densitățile de putere obținute în timpul condiționării pilei de combustie

Totuși, odată cu creșterea gradului de hidratare se produce și migrarea metanolului din spațiul anodic în spațiul catodic, deci apare potențialul mixt la catod, ceea ce se traduce prin scăderea FEM pilei de combustie. Din datele experimentale obținute s-a observat că după 24 h de condiționare FEM pilei a scăzut de la 820 mV la 817 mV.

4.2.1. Pila de combustie alcalină directă cu metanol echipată cu membrană cation schimbătoare – Nafion 117

Utilizarea Nafion în acest tip de celulă de combustie este posibilă datorită capacității Nafion de a realiza transportul ionic prin intermediul ionilor de sodiu. Practic, în acest caz, prin electrolitul polymer solid, se transportă ionii de sodiu și moleculele de apă. Procesele care au loc în acest caz sunt reprezentate în figura 4.12.

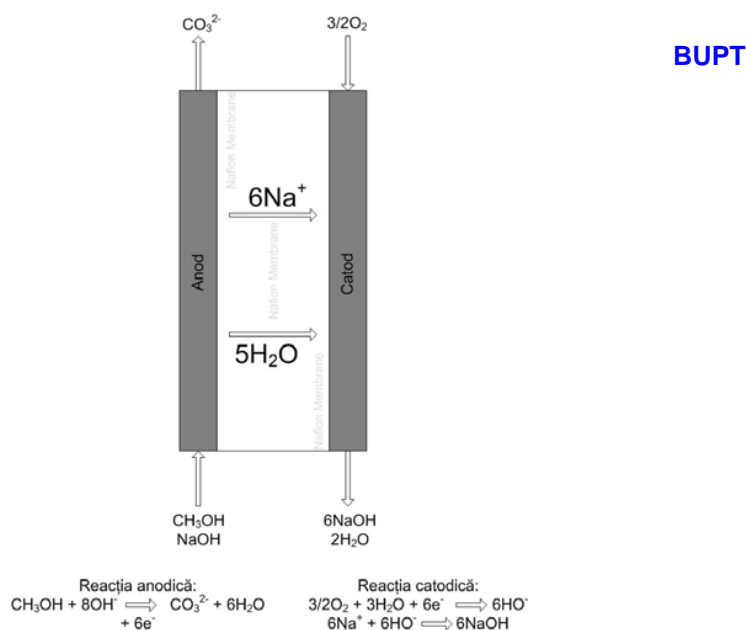


Fig. 4.12. Conducția în Nafion în cazul utilizării unui electrolit alcalin

Din figura 4.12 se observă că, ionii de sodiu traversează electrolitul polimer solid și participă în procesele catodice.

Este bine cunoscut faptul că, în cazul pilelor de combustie rezistența electrolitului polimer solid influențează foarte puternic performanțele acestora. Ținând cont de mecanismul de conducție se poate afirma că rezistența internă a Nafionului este determinată de către conductivitatea membranei pentru ionii de sodiu. Datorită dimensiunilor foarte mari pe care le au comparativ cu protonii, ionii de sodiu prezintă în soluție apasă o mobilitate mult mai scăzută decât aceștia din urmă ($\mu_{\text{Na}^+} = 5,19 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$, $\mu_{\text{H}^+} = 36,30 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$, $\mu_{\text{OH}^-} = 20,52 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$) [11].

Pe baza mobilităților ionilor se poate determina conductanța ionică a membranei pentru cele două tipuri de ioni. Întrucât, mobilitatea ionilor de Na^+ este mult mai mică decât mobilitatea H^+ , conductanța Nafionului pentru Na^+ va fi mult mai mică decât cea corespunzătoare H^+ , deci este de așteptat să apară diferențe între performanțele pilelor de combustie în cele două situații.

În prima fază am contruit pile de combustie echipate cu strat catalitic anodic pe bază de Ni. În vederea obținerii stratului catalitic anodic, pe suprafața unui

electrod gaz difuziv (format din hârtia de carbon pe suprafața căreia a fost aplicat stratul microporos) a fost pulverizat un strat de acetat de nichel cu grosimea echivalentă încărcăturii dorite de catalizator (1 mg cm^{-2}). După uscarea acestui strat, s-a procedat la descompunerea termică a sării de nichel, prin menținerea întregului sistem la o temperatură de 400°C pentru aproximativ 2 ore.

În timpul preparării catalizatorului anodic prin procedeul de descompunere termică a acetatului de nichel, au apărut numeroase probleme datorate slabei aderențe a stratului catalitic pe suprafața electrodului gaz difuziv. În vederea creșterii aderenței a fost utilizat un liant (PTFE), caz în care o parte dintre centrii catalitice activi sunt blocați de macromoleculele liantului. Pentru a se îmbunătăți performanțele stratului catalitic anodic ar fi recomandată creșterea cantității de Ni utilizată (în experimentele efectuate au fost utilizați electrozi cu 1 mg cm^{-2} Ni) sau folosirea unor compuși ai Ni care prezintă activitatea catalitică pentru procesul de electrooxidare a MeOH.

În figura 4.13 sunt prezentate curbele de polarizare și densitățile de putere obținute pentru pilele echipate cu anodi din Ni, Ni plasă. Performanțele au fost înregistrate în aceleași condiții de temperatură, presiune și același debit al combustibilului.

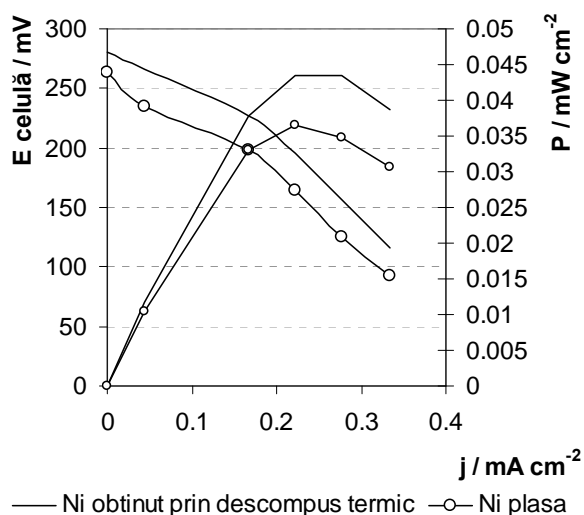


Fig. 4.13. Curbele de polarizare și densitățile de putere pentru pila echipată cu strat catalitic anodic din Ni obținut prin termodescompunere, Ni plasă și strat catalitic catodic din Pt/C.

La temperaturi ridicate este posibil ca la nivelul catodului, să apară anumite blocaje datorită formării unui strat solid de NaOH. Pentru evitarea acestui fenomen testele au fost efectuate la temperatura de 90°C. În vederea evaluării comportării pilei de combustie în aceste condiții au fost trasate curbele de polarizare pentru pila care utilizează aerul drept oxidant, prezentate în figura 4.14.

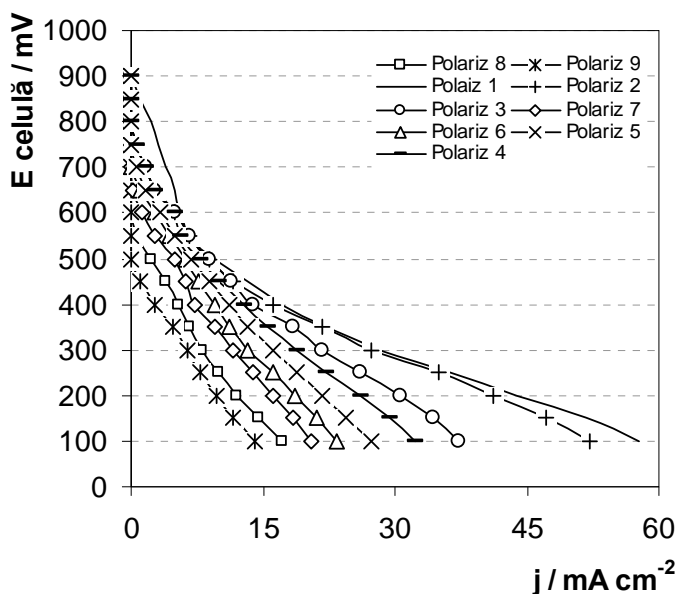


Fig. 4.14. Curbele de polarizare obținute pentru DAMFC (MeOH/aer) echipată cu Nafion.

Așa cum se poate observa din figura 4.15, au fost trasate un număr de 9 curbe de polarizare succesive, constatându-se diminuarea într-un timp foarte scurt a performanțelor debitate de pila de combustie studiată.

Această scădere a performanțelor debitate de către pila de combustie este foarte bine reflectată de către curbele care reprezintă variația densităților de putere reprezentate în figura 4.15.

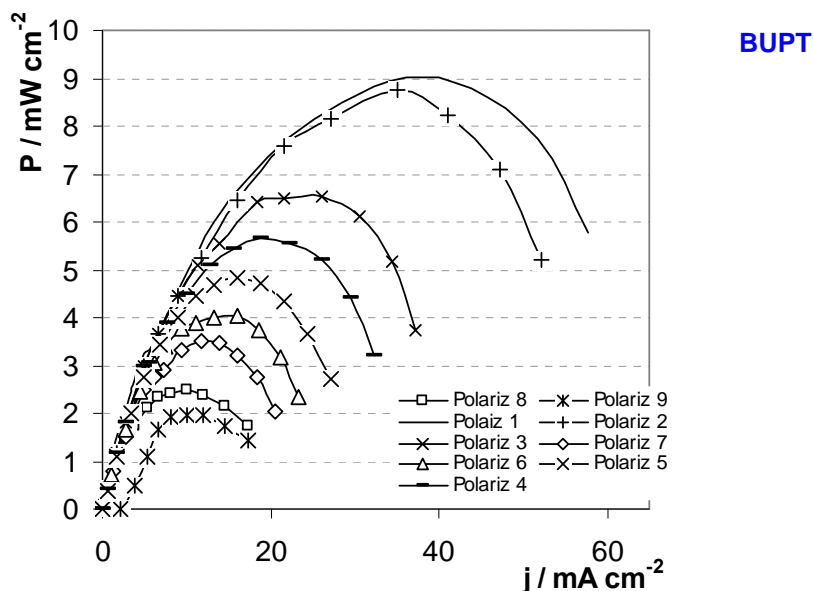


Fig. 4.15. Densitățile de putere obținute pentru DAMFC (MeOH/Aer) echipată cu Nafion

Practic, se poate constata că puterea sistemului scade în decursul unei jumătăți de oră de 5 ori. În această situație s-a procedat la spălarea catodului cu apă distilată; soluția colectată avea un pH cuprins între 13 și 13,5. În urma procesului de curățare a catodului s-a putut constata că performanțele sistemului se recuperează în proporție de 85 – 90%, dar după efectuarea primei polarizări acestea scad mult mai rapid. Ținând cont de cele prezentate mai sus s-a considerat că nu este oportună repetarea testelor și în cazul utilizării oxigenului ca oxidant.

După încheierea testelor ansamblul electrod-membrană utilizat a fost dezmembrat și s-a constatat prezența unui strat de NaOH între electrolitul polimer solid și stratul catalitic.

Pe baza rezultatelor experimentale obținute se poate concluziona că utilizarea Nafion pentru construcția ansamblurilor electrod-membrană care să echipeze DAMFC nu este recomandată întrucât performanțele debitate de sistem sunt foarte scăzute comparativ cu DMFC. Această diferență poate fi explicată dacă se ține cont de mobilitatea mult mai mică a ionilor Na^+ care asigură conducția ionică la nivelul electrolitului polimer solid.

4.2.2. Pila de combustie alcalină directă cu metanol echipată cu membrană anion schimbătoare – ADP Morgan BUPT

În acest caz ansamblul electrod-membrană a fost echipat cu o membrană anion schimbătoare ADP – Morgane. În figura 4.16 este explicat modul în care se produce conducția în interiorul ADP și sunt reprezentate procesele care au loc la cei doi electrozi.

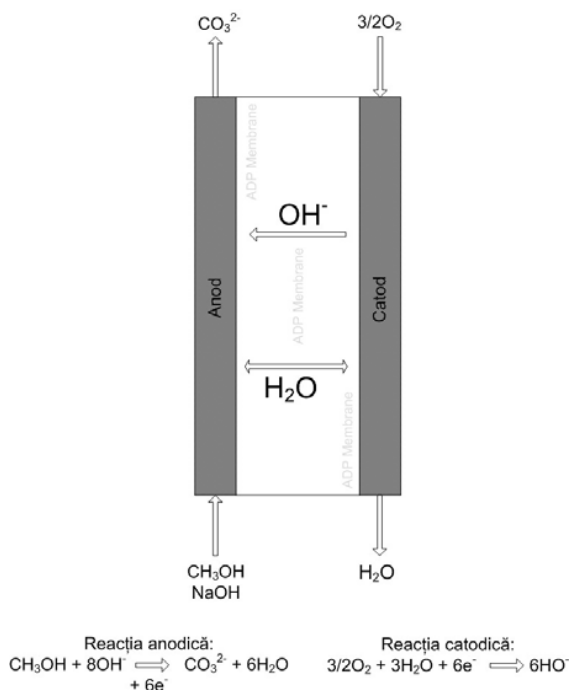


Fig. 4.16. Conducția în interiorul ADP și procesele care au loc la electrozi

Așa cum se poate observa, în acest caz, conducția ionică în interiorul electrolitului polimer solid este asigurată de către ionii hidroxil, a căror mobilitate este de 4 ori mai ridicată decât mobilitatea ionilor de sodiu și este de așteptat ca performanțele sistemului să fie superioare.

Pe baza acestor considerente s-a apreciat că prezintă importanță studiul detaliat al acestui tip de pilă de combustie. S-a avut în vedere stabilirea influenței parametrilor de operare (temperatură, concentrație și debit de metanol) asupra performanțelor.

4.2.2.1. Influența temperaturii asupra performanțelor DAMFC

BUPT

În vederea determinării influenței temperaturii asupra performanțelor DAMFC s-a utilizat o pilă alcalină de combustie directă cu metanol (DAMFC), echipată cu membrană ADP – Morgane (Solvay – Franța); pentru alimentarea anodului a fost utilizată o soluție ce conține NaOH 1M și MeOH 1M, iar ca oxidant a fost folosit atât aerul cât și oxigenul.

În figura 4.17 sunt reprezentate curbele de polarizare și densitățile de putere obținute pentru pila de combustie funcționând la temperaturile de 30°, 40°, 50° și respectiv 60°C, atunci când ca oxidant s-a folosit aerul. La creșterea temperaturii de lucru se produce o intensificare a proceselor de difuzie și îmbunătățirea cineticii proceselor de electrod, ceea ce echivalează cu o creștere a performanțelor debitate de pila de combustie.

Analizând curbele de polarizare corespunzătoare pilei de combustie prezentate în figura 4.17, putem observa influența majoră a temperaturii de lucru asupra puterii generate de către pila de combustie. Practic, creșterea temperaturii de lucru de la temperatura ambiantă (30°C) la temperatura maximă suportată de membrană are ca efect o creștere a puterii debitate cu 55,7%, concomitent cu o creștere a curentului corespunzător maximului puterii cu 66,7%. De asemenea, se poate observa și o modificare a pantei curbelor de polarizare care poate fi explicată prin creșterea conductivității ionice în interiorul sistemului odată cu creșterea temperaturii.

În cazul utilizării oxigenului ca oxidant, așa cum reiese și din figura 4.18, poate fi constatată îmbunătățirea performanțelor odată cu creșterea temperaturii de lucru. Și în acest caz poate fi observată o creștere cu 60% a puterii debitate de pila de combustie atunci când aceasta funcționează la temperatura de 60°C, comparativ cu puterea generată la temperatura ambiantă. Simultan se produce dublarea curentului corespunzător maximului puterii debitate de către pilă.

Așa cum se poate observa din datele prezentate până acum, o influență deosebită asupra performanțelor sistemului studiat o are oxidantul folosit (aer / oxigen). Folosirea oxigenului ca oxidant conduce atât la creșterea puterii maxime debitate de pila de combustie, cât și la creșterea densității maxime de curent pe care pila o poate dezvolta.

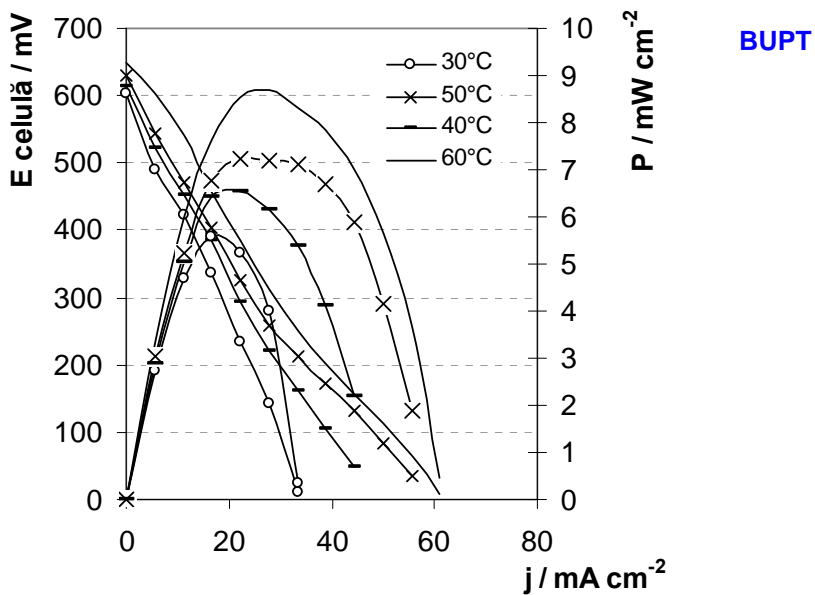


Fig. 4.17. Curbele de polarizare pentru celulă și densitatea de putere (MeOH/aer)

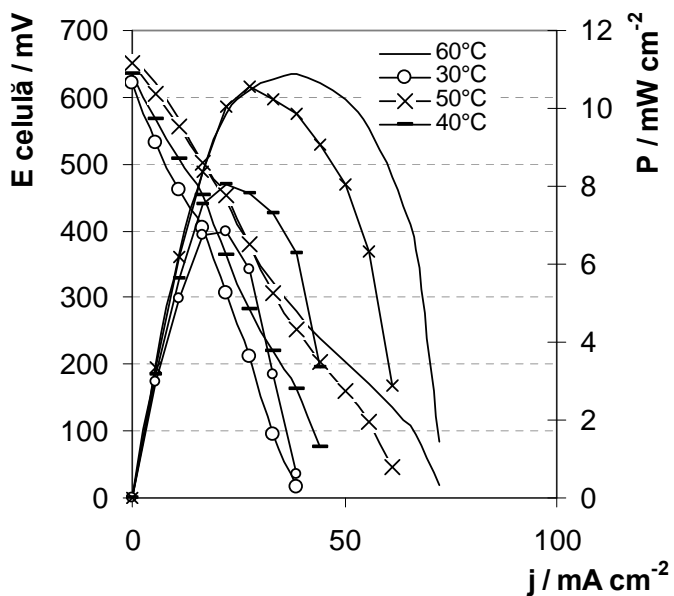


Fig. 4.18. Curbele de polarizare pentru celulă și densitatea de putere (MeOH/O₂).

În figura 4.19 sunt prezentate comparativ densitățile maxime de putere și densitățile de curent corespunzătoare picului de putere pentru cazul în care sistemul funcționează cu aer sau cu oxigen.

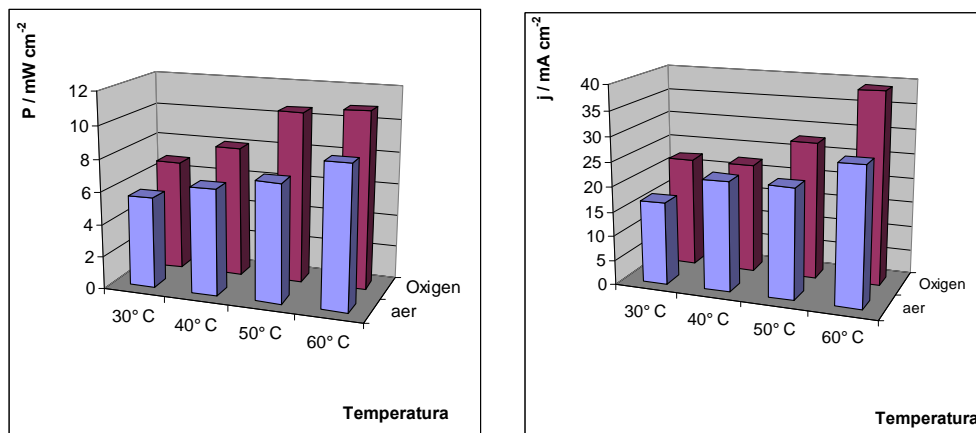


Fig. 4.19. Variația densităților de putere și a densităților de curent funcție de natura oxidantului folosit și de temperatura de lucru.

În tabelul 4.3 sunt prezentate creșterile performanțelor sistemului (corespunzătoare maximului densității de putere) ca urmare a creșterii temperaturii de funcționare a acestuia.

Tabelul 4.3. Creșterea densității de putere funcție de temperatură.

Temperatura	Creșterea performanței – aer [%]	Creșterea performanței – oxigen [%]
30° C	referință	referință
40° C	16,8	17,8
50° C	29,2	54,3
60° C	55,5	59,2

În tabelul 4.4. sunt prezentate creșterile procentuale ale performanțelor sistemului studiat în cazul utilizării oxigenului în locul aerului ca oxidant.

Tabelul 4.4. Creșterile procentuale ale densității de putere în cazul utilizării O_2 . BUPT

Temperatura	Densitatea de putere maximă (aer), [mW cm ⁻²]	Densitatea de putere maximă (O ₂), [mW cm ⁻²]	Ceșterea performanței %
30° C	5,6	6,8	22,1
40° C	6,5	8,0	23,2
50° C	7,2	10,5	45,8
60° C	8,7	10,8	25,0

Indiferent de temperatura de lucru, utilizarea oxigenului permite obținerea unor performanțe superioare comparativ cu cele obținute în cazul utilizării aerului ca oxidant. Acest fapt poate fi explicat prin numărul mai mare de molecule de oxigen care difuzează în interiorul stratului catalitic catodic, ceea ce are ca efect mărirea performanțelor catodului (electronii generați în procesul anodic vor fi consumați mult mai rapid).

4.2.2.2. Influența concentrației MeOH utilizat

În vederea stabilirii influenței concentrației combustibilului utilizat au fost trasate curbele de polarizare pentru pila de combustie în cazul utilizării unor soluții de metanol cu diferite concentrații. Este de dorit ca pilele de combustie să fie capabile să genereze densități de putere cât mai ridicate; în acest caz este recomandată utilizarea unor soluții de MeOH cu concentrație cât mai ridicată. Utilizarea soluțiilor cu concentrații ridicate ale metanolului are însă și efecte nedorite, dintre care cele mai semnificative ar fi otrăvirea straturilor catalitice și transportul metanolului prin membrană [6,7].

Testele au fost efectuate pentru pila de combustie funcționând la temperatura de 60°C. Compoziția soluțiilor utilizate în testele efectuate este prezentată în tabelul 4.5.

Tabelul 4.5. Compoziția soluțiilor utilizate pentru efectuarea testelor.

Soluția	Concentrația NaOH [mol L ⁻¹]	Concentrația MeOH [mol L ⁻¹]
1	1	1
2	1	2
3	1	4

BUPT

În vederea observării diferențelor de performanță care apar datorită modificării concentrației combustibilului utilizat au fost trasate curbele de polarizare anodică, cât și curbele de polarizare globale pe baza cărora au fost determinate densitățile de putere corespunzătoare. A fost studiată comportarea pilei de combustie atât la funcționarea acesteia cu aer, cât și la funcționarea cu O₂.

În figura 4.20 sunt prezentate curbele de polarizare corespunzătoare anodului în cazul utilizării unor soluții cu concentrații diferite de metanol.

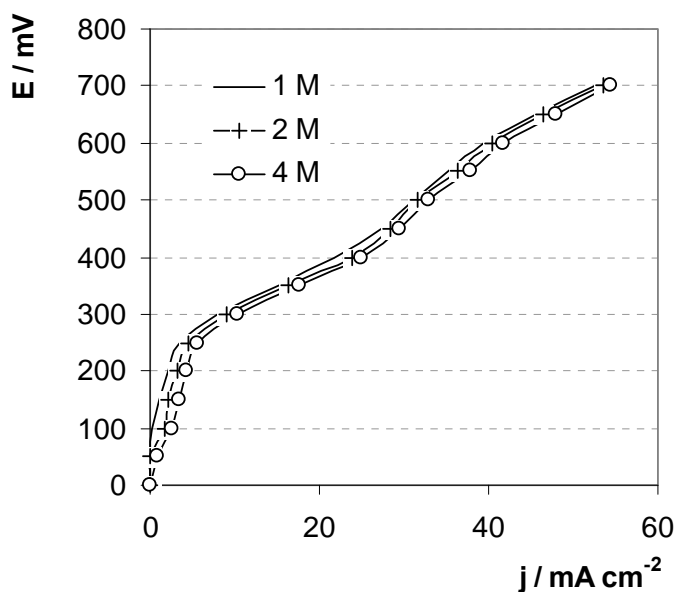


Fig. 4.20. Curbele de polarizare anodice.

Din analiza acestor curbe de polarizare prezentate (figura 4.20) se poate concluziona că, prin creșterea concentrației metanolului, nu se constată apariția unor modificări notabile în ceea ce privește performanța anodului. Practic, se

produce o foarte ușoară creștere a performanței anodului cu creșterea concentrației MeOH, ceea ce ar putea fi explicată printr-o ușoară creștere a cantității de MeOH care difuzează în interiorul stratului catalitic. Prin urmare, este de așteptat să se constate și o îmbunătățire a performanțelor pilei de combustie.

În figura 4.21 sunt reprezentate curbele de polarizare globale cât și densitățile de putere corespunzătoare cazului în care pila de combustie utilizează aerul ca oxidant.

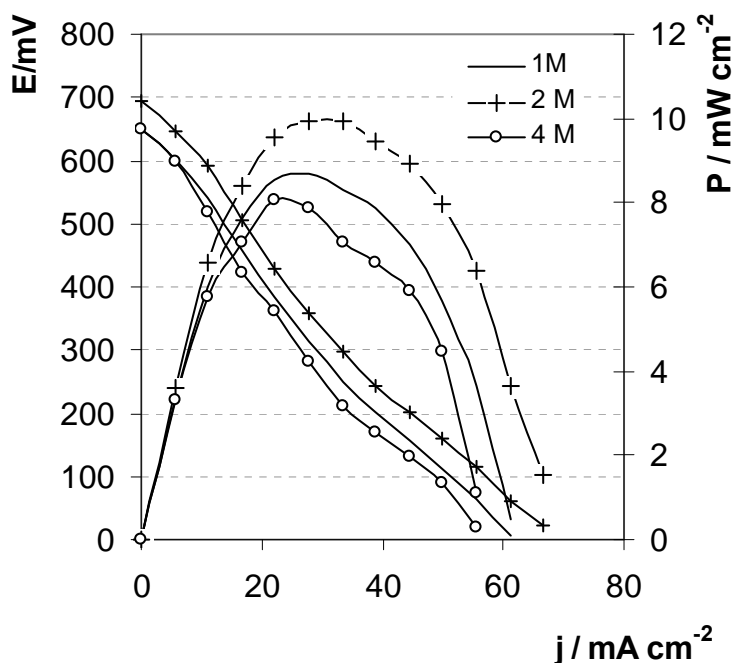


Fig. 4.21. Curbele de polarizare pentru celula de combustie MeOH/aer și densitățile de putere corespunzătoare.

Analizând curbele prezentate în figura 4.21 se poate constata că, indiferent de concentrația metanolului utilizat, pila de combustie are o comportare asemănătoare. Creșterea concentrației MeOH de la 1 M la 2 M are ca efect o ușoară îmbunătățire a performanțelor celulei de combustie, în timp ce prin creșterea în continuare a concentrației la 4 M, se poate constata scăderea performanțelor sistemului utilizat. Diminuarea performanțelor pilei de combustie la concentrații

ridicate ale MeOH poate fi explicată prin creșterea cantității de metanol care traversează membrana anion schimbătoare. **BUPT**

În cazul utilizării oxigenului ca oxidant, se remarcă o comportare asemănătoare a pilei de combustie; practic la creșterea concentrației de la 1 M la 2 M se produce o îmbunătățire a performanțelor acesteia (densitatea de putere crește de la aproximativ 11 mW cm^{-2} la aproximativ 13 mW cm^{-2}), în timp ce prin creșterea în continuare a concentrației la 4 M se constată o scădere a performanțelor sistemului până la aproximativ 9 mW cm^{-2} . Această comportare poate fi explicată la fel ca și în cazul precedent prin creșterea cantității de metanol care traversează membrana, ceea ce conduce la scăderea performanțelor catodului, ca urmare a desfășurării unui proces secundar de oxidare concurențială a metanolului la nivelul catodului.

În figura 4.22 sunt prezentate curbele de polarizare globale cât și densitățile de putere corespunzătoare utilizării oxigenului ca oxidant în celula de combustie.

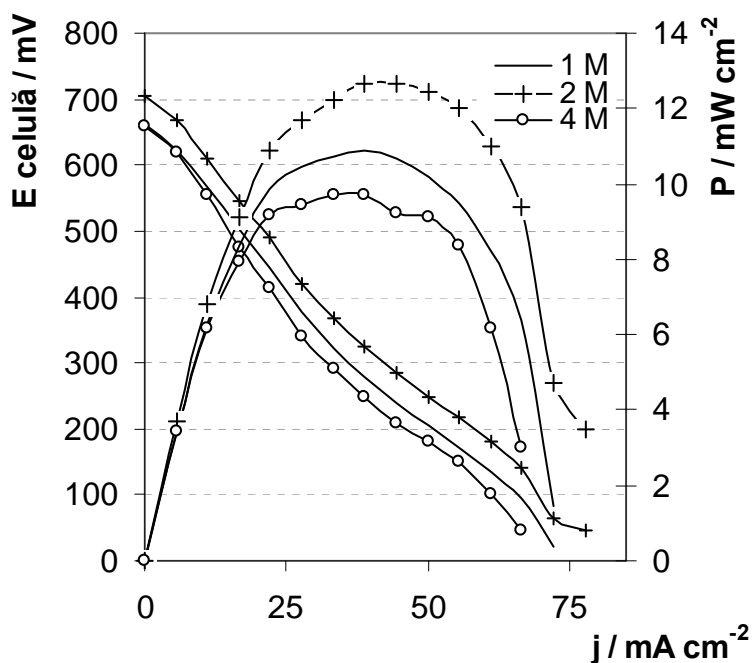


Fig. 4.22. Curbele de polarizare pentru pila de combustie MeOH/oxigen și densitățile de putere corespunzătoare.

În figura 4.23 sunt reprezentate: variația densității de putere și respectiv densității curentului corespunzătoare maximelor de putere în funcție de variația concentrației MeOH folosit la alimentarea pilei de combustie în cazul utilizării aerului și respectiv oxigenului drept oxidant.

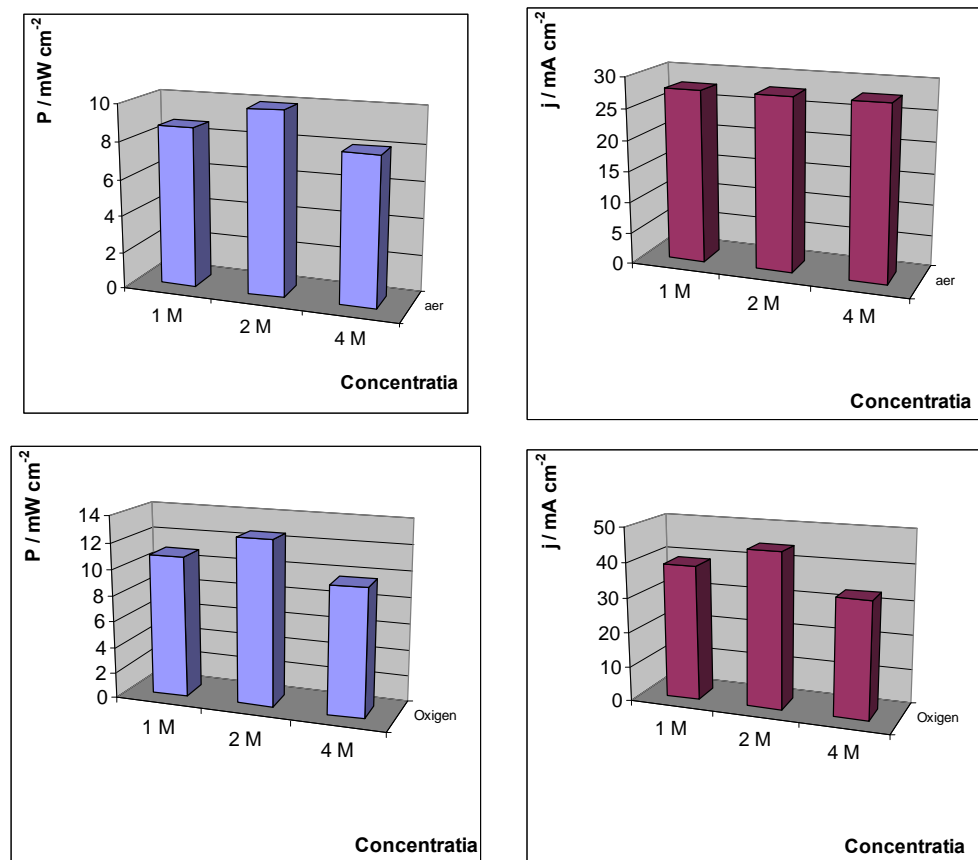


Fig. 4.23. Variația densităților de putere și a densităților de curent corespunzătoare maximului puterii în funcție de concentrația metanolului utilizat.

Așa cum se poate observa din figura 4.23, în ambele cazuri se produce o creștere a puterii maxime debitată de pila de combustie atunci când concentrația metanolului crește de la 1 M la 2 M, urmată de scăderea puterii maxime dezvoltate cu creșterea concentrației la 4 M. În ceea ce privește densitatea de curent

corespunzătoare puterii maxime în cazul utilizării aerului ca oxidant, aceasta rămâne neschimbată la creșterea concentrației combustibilului (MeOH) utilizat; în schimb la utilizarea oxigenului se constată că se produce creșterea densității de curent corespunzătoare maximului pentru concentrația de 2 M, în timp ce pentru valoarea de 4 M densitatea de curent corespunzătoare maximului scade.

Se poate concluziona că, în ambele cazuri, la creșterea concentrației metanolului folosit de la 1 M la 2 M se produce o creștere a densității maxime de putere generate de către pila de combustie, în timp ce creșterea ulterioară a concentrației MeOH la 4 M conduce la scăderea acesteia.

Acest comportament este în deplină concordanță cu datele prezente în literatura de specialitate [4] și se datorează creșterii cantității de metanol care traversează membrana ca urmare a creșterii concentrației combustibilului utilizat. În această situație, la nivelul catodului, simultan cu procesul dorit, de electroreducere a oxigenului, se produce și electrooxidarea metanolului ceea ce afectează performanțele catodului, deci performanțele întregului ansamblu.

În tabelul 4.6 sunt prezentate variațiile performanțelor pilelor de combustie (corespunzătoare maximului densității de putere) ca urmare a creșterii concentrației metanolului utilizat pentru alimentarea pilei de combustie.

Tabelul 4.6. Creșterea performanțelor debitate funcție de creșterea concentrației MeOH utilizat.

Concentrația MeOH	Creșterea performanței – aer [%]	Creșterea performanței – oxigen [%]
1 M	referință	referință
2 M	14,1	16,1
4 M	-7,7	-10,6

De asemenea, în cazul fiecărei concentrații a MeOH utilizate a fost determinat efectul asupra performanței sistemului atunci când este folosit oxigenul în locul aerului. Practic se poate constata că în orice moment performanțele pilelor de combustie care funcționează cu oxigen sunt superioare acelor care funcționează cu aer.

În tabelul 4.7 sunt prezentate comparativ maximele densităților de putere pentru pilele funcționând cu aer și respectiv oxigen. **BUPT**

Tabelul 4.7. Creșterea performanțelor debitate în cazul utilizării ca oxidant a oxigenului comparativ cu cazul utilizării aerului.

Concentrația	Maximul densității de putere – aer [mW cm ⁻²]	Maximul densității de putere – oxigen [mW cm ⁻²]	Creșterea performanței (%)
1 M	8,7	10,8	25,0
2 M	9,9	12,6	27,2
4 M	8,0	9,7	21,0

4.2.2.3. Influența debitului combustibilului utilizat asupra performanțelor DAMFC

În timpul funcționării DAMFC, conform reacțiilor de electrod, apa este implicată în desfășurarea procesului catodic, prezența acesteia la catod fiind obligatorie pentru o bună funcționare a pilelor de combustie. Alimentarea cu apă a catodului este posibilă datorită transportului acesteia prin membrana anion schimbătoare sau prin umidificarea oxidantului folosit.

Pornind de la acest fapt, a fost studiată comportarea pilei de combustie atunci când se modifică debitul combustibilului alimentat la anod, având în vedere că o creștere a debitului de combustibil la nivelul anodului conduce la o creștere a presiunii la nivelul acestuia.

Teoretic, această creștere a debitului și implicit a presiunii la nivelul anodului produce o solicitare pe fața anodică a membranei schimbătoare de anioni, ceea ce conduce la creșterea cantității de apă care traversează membrana în unitatea de timp. De asemenea, prin creșterea debitului metanolului se realizează o îmbunătățire a transportului de masă la nivelul electrodului gaz difuziv anodic, cu efecte benefice asupra performanțelor pilei de combustie [77].

Dar creșterea debitului MeOH are și efecte nedorite: pe lângă creșterea cantității de apă care traversează membrana se produce și o creștere a cantității de MeOH care migrează din zona anodică în zona catodică. Acest lucru afectează performanțele catodului, cu efecte negative asupra performanțelor întregului pilei.

În vederea stabilirii modului în care variația debitului metanolului afectează performanțele pilei de combustie, a fost studiată comportarea acestora în cazul utilizării diferitelor debite ale combustibilului în condițiile în care drept oxidant a fost utilizat aerul cât și oxigenul.

În figura 4.24 sunt prezentate curbele de polarizare corespunzătoare anodului pilei de combustie obținute la diferite debite ale MeOH.

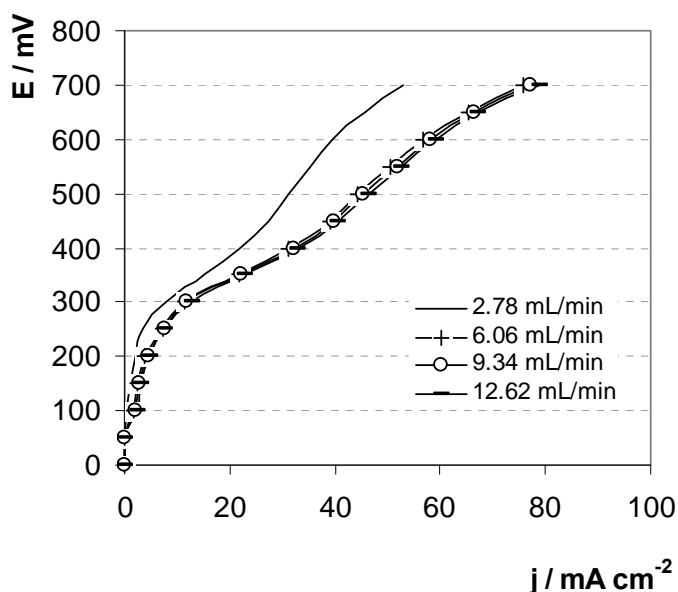


Fig. 4.24. Curbele de polarizare corespunzătoare anodului pilei de combustie în cazul diferitelor debite ale MeOH.

Studiul diagramelor de polarizare redată în figura 4.24 indică o creștere a performanțelor anodului odată cu mărirea debitului metanolului de la 2,78 la 6,06 mL min⁻¹. Această creștere a performanțelor anodului poate fi explicată prin îmbunătățirea transportului de masă la nivelul electrodului gaz difuziv, ceea ce permite unor cantități mai mari de metanol să ajungă la nivelul centrilor electrochimic activi din interiorul stratului catalitic.

În figura 4.25 sunt prezentate curbele de polarizare obținute pentru pila de combustie MeOH/aer în cazul utilizării diferitelor debite ale combustibilului, cât și densitățile de putere corespunzătoare.

Simultan cu această îmbunătățire a performanțelor anodului este de așteptat o creștere a gradului de hidratare a membranei, deci implicit creșterea cantității de apă care traversează membrana și participă la reacția catodică. În acest fel pot fi explicate rezultatele mai bune atunci când debitul MeOH utilizat crește de la $2,78 \text{ mL min}^{-1}$ la $6,06 \text{ mL min}^{-1}$.

Pe de altă parte, creșterea gradului de hidratare a membranei are însă și efecte nedorite, deoarece în acest caz se produce o creștere a cantității de metanol care traversează membrana, ceea ce afectează performanțele pilei. Astfel, la mărirea în continuare a debitului anodic (de la $6,06$ la $9,34 \text{ mL min}^{-1}$) performanțele pilei studiate se modifică nesemnificativ.

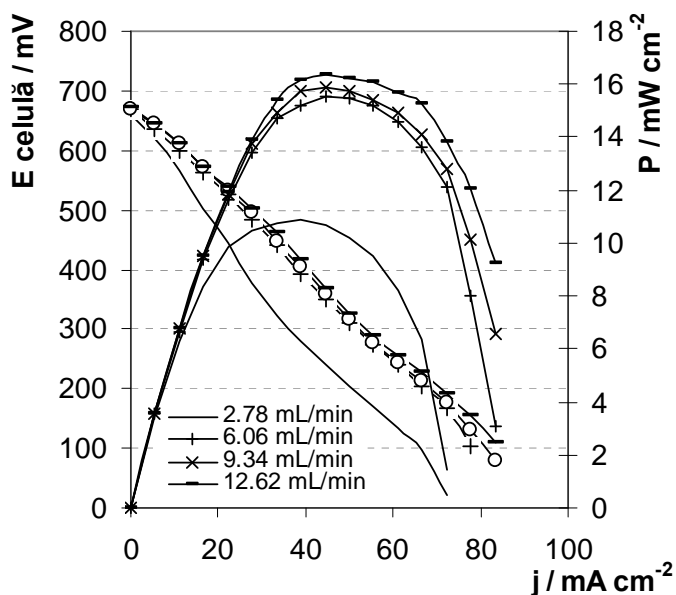


Fig. 4.25. Curbele de polarizare pentru pila de combustie MeOH/oxigen și densitățile de putere corespunzătoare.

Și în cazul utilizării oxigenului s-a remarcat o comportare asemănătoare a pilei de combustie. La creșterea gradului de hidratare a membranei – creșterea cantității de apă care traversează membrana – se produce o creștere a performanțelor debitate de către pila de combustie. Practic, această mărire a performanțelor sistemului nu este foarte accentuată, deoarece simultan cu creșterea

debitului metanolului se produce și creșterea cantității de metanol ce traversează membrana și este oxidat la nivelul catodului. **BUPT**

În figura 4.26 sunt prezentate variațiile densităților de putere și a densităților de curent corespunzătoare maximelor de putere în funcție de debitul MeOH alimentat la anod pentru cazul utilizării aerului și respectiv oxigenului.

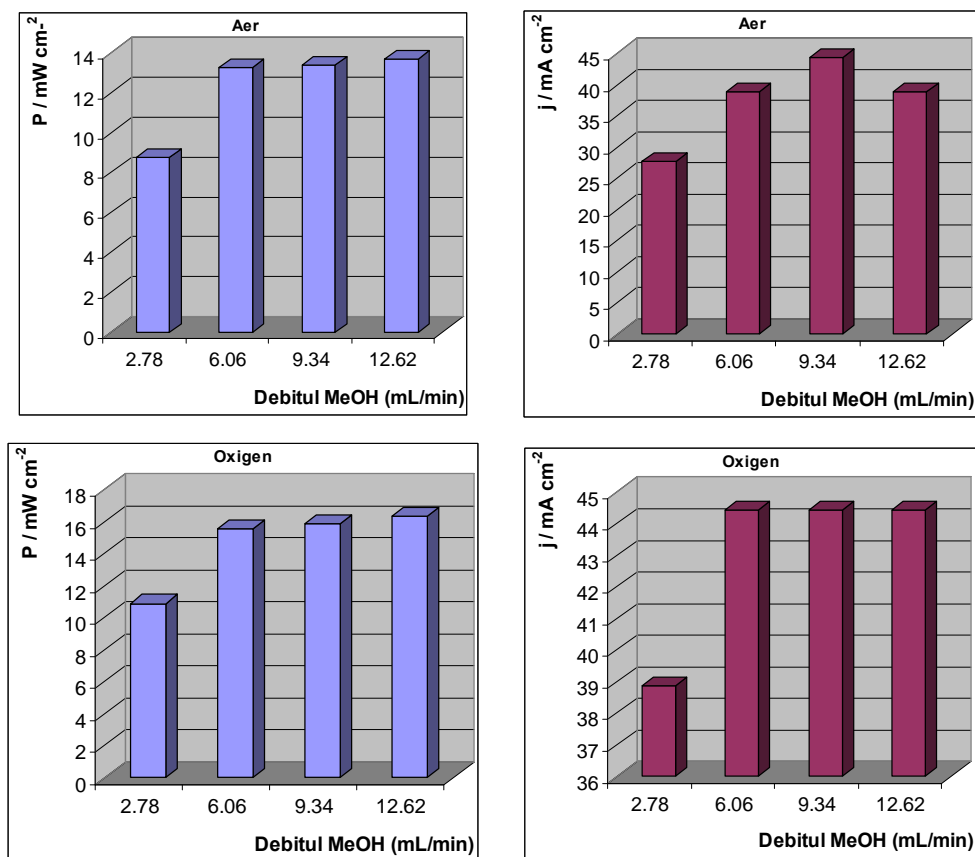


Fig. 4.26. Variația densităților de putere și a densităților de curent corespunzătoare maximului puterii în funcție de debitul MeOH utilizat

Reprezentările grafice din figura 4.26 arată că o creștere importantă a maximului de putere debitat de către pila de combustie se produce atunci când debitul MeOH crește de la $2,78 \text{ mL min}^{-1}$ la $6,06 \text{ mL min}^{-1}$. Creșterea ulterioară a debitului MeOH are ca efect creșteri mult mai mici ale maximului de putere, fapt ce este atribuit creșterii cantității de MeOH care difuzează prin membrană și este oxidat

la catod. În același timp se poate constata o variație neregulată a densității de curent corespunzătoare picului de putere al pilei de combustie. **BUPT**

În tabelul 4.8 sunt prezentate creșterile performanțelor pilei de combustie (corespunzătoare maximului densității de putere) ca urmare a creșterii debitului metanolului utilizat pentru alimentarea celulei de combustie în cazul utilizării aerului și respectiv oxigenului drept oxidant.

Tabelul 4.8. Variația performanțelor debitate de pila de combustie funcție de debitul anodic.

Debitul MeOH	Creșterea performanței - aer [%]	Creșterea performanței - oxigen [%]
2,78 mL min ⁻¹	referință	referință
6,06 mL min ⁻¹	51,7	42,6
9,34 mL min ⁻¹	53,3	45,9
12,62 mL min ⁻¹	56,9	50,0

De asemenea, pentru diferitele debite ale MeOH utilizate, a fost determinat efectul asupra performanței pilei de combustie atunci când este folosit oxigenul în locul aerului. Practic se poate constata că indiferent de debitul utilizat la alimentarea cu metanol performanțele pilelor care funcționează cu oxigen sunt superioare acelor care funcționează cu aer (datorită diferențelor între presiunile parțiale ale oxigenului la nivelul catodului). În tabelul 4.9 sunt prezentate comparativ maximele densităților de putere pentru pilele funcționând cu aer și respectiv oxigen.

Tabelul 4.9. Variația maximelor puterii în funcție de debitul anodic

Debitul MeOH	Maximul densității de putere - aer [mW.cm ⁻²]	Maximul densității de putere - oxigen [mW.cm ⁻²]	Diferența [%]
2,78 mL min ⁻¹	8,7	10,8	25,0
6,06 mL min ⁻¹	13,2	15,3	17,5
9,34 mL min ⁻¹	13,3	15,8	18,9
12,62 mL min ⁻¹	13,6	16,3	19,4

4.2.3. Concluzii:

BUPT

Cercetările experimentale efectuate au demonstrat că în cazul unei pile de combustie alcaline cu metanol, utilizarea unei membrane Nafion 117 ar fi posibilă din punct de vedere al mecanismului de conducție, dar este ineficientă în ceea ce privește performanțele sistemului. Acest lucru poate fi explicat dacă luăm în considerare dimensiunile și mobilitatea ionilor de sodiu, responsabil de conducția ionică în cazul utilizării Nafion.

Rezultate promițătoare au fost obținute în schimb prin utilizarea unei membrane anion – ADP Morgan. Comparativ cu datele prezentate în literatura de specialitate am obținut performanțe asemănătoare cu cantități de catalizator reduse la jumătate (1 mg cm^{-2} în cazul pilelor construite de mine, comparativ cu 2 mg cm^{-2} în cazul pilelor construite de E.H. Yu [77]). În acest caz s-au efectuat studii detaliate referitoare la influența parametrilor de operare (temperatură, concentrație și debit de metanol) asupra caracteristicilor pilei.

S-a constatat că o influență majoră o are temperatura de operare, creșterea acesteia ducând la mărirea performanțelor pilei de combustie, atât în cazul utilizării aerului cât și a oxigenului în calitate de oxidant.

Mărirea concentrației metanolului prezintă un efect benefic până la o anumită concentrație limită (2 M), depășirea acesteia inducând efecte secundare nedorite, cum ar fi creșterea cantității de metanol difuzat în spațiul catodic.

Similar, creșterea debitului de alimentare a metanolului prezintă inițial efecte pozitive, în schimb creșterea ulterioară peste o anumită limită ($6,06 \text{ ml min}^{-1}$) practic nu prezintă un efect semnificativ asupra performanțelor pilei de combustie studiate.

Capitolul 5

Studii asupra pilei de combustie directă cu borohidrură de sodiu (DBFC)

Pilele de combustie directă cu borohidrură de sodiu reprezintă o alternativă la pilele de combustie directă cu metanol. Principalul avantaj al acestora este reprezentat de faptul că în timpul procesului de generare a energiei electrice nu este eliberat CO₂ în atmosferă.

Ansamblul electrod-membrană cu care a fost echipată DBFC a fost construit utilizând un strat catalitic cu încărcătura de 1 mg cm⁻² catalizator, atât pentru anod, cât și pentru catod și două tipuri diferite de membrane schimbătoare de ioni [135]:

- membrană schimbătoare de anioni (ADP – Morgan, Solvay);
- membrană schimbătoare de cationi (Nafion 117 – Du Pont).

Trebuie menționat faptul că este pentru prima dată când în construcția stratului catalitic anodic al acestor pile a fost utilizat un catalizator de Pt-Ru/C și în același timp, tot pentru prima dată, aceste sisteme au fost echipate cu membrană schimbătoare de anioni ADP Morgane (Solvay).

Înainte de efectuarea testelor privind influența parametrilor de lucru asupra pilei de combustie directă cu borohidrură (DBFC) sistemul este condiționat în vederea rehidratării membranei schimbătoare de anioni. În acest scop în interiorul pilei de combustie a fost recirculată apă timp de 24 h, după care s-a recirculat soluția de lucru timp de încă 24 h.

După hidratarea sistemelor au fost efectuate o serie de teste pentru a observa modul în care variația diferiților parametri influențează performanțele pilelor de combustie directă cu borohidrură de sodiu.

Astfel, a fost testată influența:

- temperaturii de lucru;
- concentrației borohidruții de sodiu;
- concentrației electrolitului folosit (NaOH);
- debitului de combustibil.

Pe lângă testele menționate mai sus, în toate aceste cazuri, a mai fost studiată și influența oxidantului folosit (aer sau oxigen). BUPT

Pentru toate seturile de experimente s-a folosit același tip de ansamblu electrod-membrană, care atât la anod, cât și la catod, utilizează 1 mg cm^{-2} catalizator și o membrană schimbătoare de anioni. De asemenea, în toate determinările efectuate oxidantul utilizat nu a fost umidificat, apa necesară desfășurării procesului catodic fiind transportată prin membrană din zona anodică în zona catodică.

5.1. DBFC echipată cu membrană anion schimbătoare

5.1.1. Influența temperaturii asupra performanțelor sistemului

În acest scop pentru alimentarea anodului a fost utilizată o soluție de NaOH 1 M + NaBH₄ 1 M, iar drept oxidant a fost folosit atât aerul cât și oxigenul.

Determinările experimentale au fost efectuate între temperatura ambiantă și o temperatură de maximum 60°C. Temperatura maximă a fost de numai 60°C întrucât dincolo de această valoare are loc degradarea ireversibilă a membranei anion schimbătoare. În toate experimentele efectuate, au fost trasate curbele de polarizare anodice, cât și curbele de polarizare globale în vederea evidențierii efectului temperaturii asupra performanțelor pilelor de combustie.

Din analiza rezultatelor obținute se poate afirma că performanța acestor sisteme este foarte puternic influențată de temperatura de lucru. Practic, creșterea temperaturii la care operează pila de combustie influențează atât performanțele anodului, cât și cele ale întregului sistem.

Din curbele de polarizare anodice corespunzătoare diferitelor temperaturi de lucru se poate constata că se produce o îmbunătățire remarcabilă a performanțelor anodului (figura 5.3).

Aceasta poate fi explicată prin creșterea coeficientului de difuzie și a transferului de masă al reactanților la nivelul straturilor catalitice și implicit prin accelerarea cineticii procesului de oxidare electrochimică a borohidruului de sodiu. Îmbunătățirea performanțelor anodului la creșterea temperaturii de operare se reflectă asupra performanței totale a sistemului, conducând la îmbunătățirea acesteia.

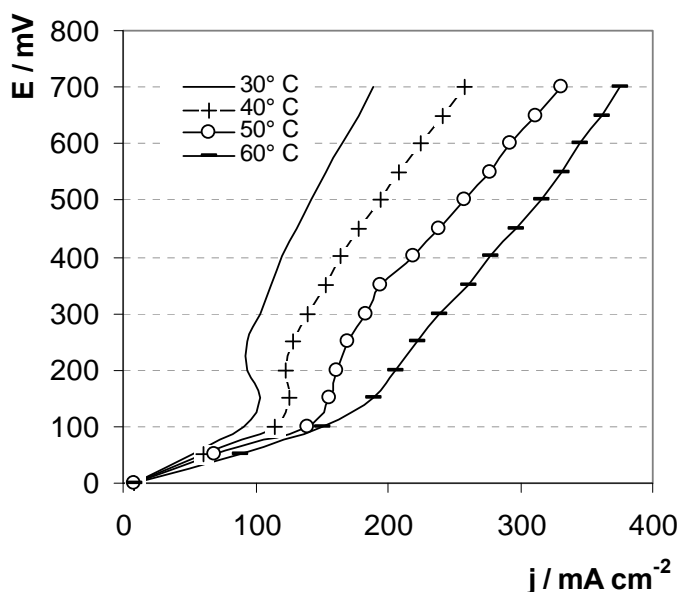


Fig. 5.3. Curbele de polarizare anodică în funcție de temperatură.

Din analiza datelor prezentate în figura 5.4 (curbele FEM – curent și curbele densitate de putere – curent) se poate constata că FEM nu este sensibil afectată de creșterea temperaturii de lucru, acesta având o valoare mai ridicată comparativ cu DAMFC – aproximativ 950 mV.

Dar, așa cum sublinia și Cheng et al [92], creșterea temperaturii are și efecte nedorite, printre care ar trebui să menționăm faptul că, la creșterea temperaturii, se produce o creștere a gradului de hidroliză a borohidruirii, deci apar pierderi de combustibil în procese secundare. Pe lângă aceste pierderi datorate hidrolizei, creșterea temperaturii mărește cantitatea de borohidruură capabilă să traverseze electrolitul polimer solid.

Din datele obținute se poate afirma că efectele nedorite ale creșterii temperaturii de lucru a sistemului sunt cu mult mai mici comparativ cu beneficiile obținute. În cazul pilei studiate nu s-a lucrat la o temperatură mai mare de 60°C, deoarece exista riscul de a distruge în mod ireversibil membrana schimbătoare de anioni.

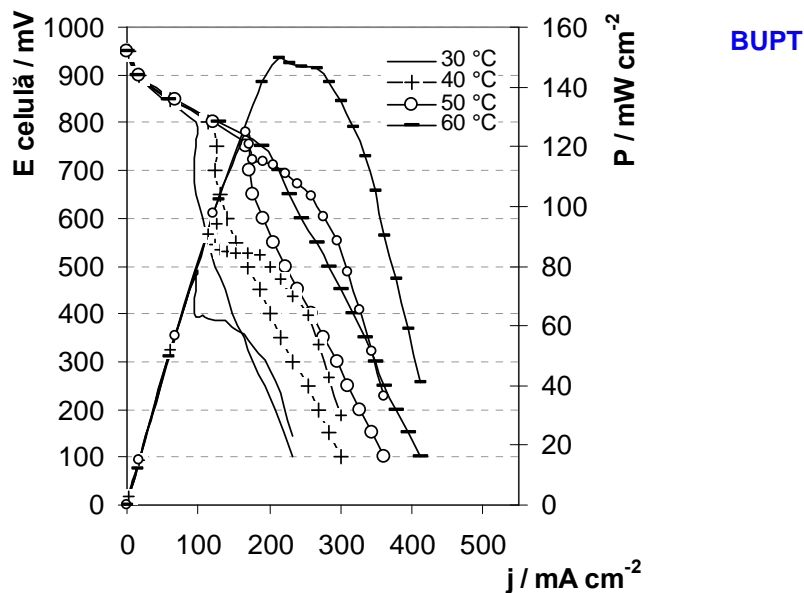


Fig. 5.4. Curbele de polarizare globală și densitățile de putere ale DBFC înregistrate pentru o celulă cu suprafața activă de 9 cm^2 utilizând ca oxidant oxigenul.

În figura 5.5 sunt reprezentate variația densității de putere și respectiv densității curentului corespunzătoare maximelor de putere în funcție de variația temperaturii de lucru a sistemului.

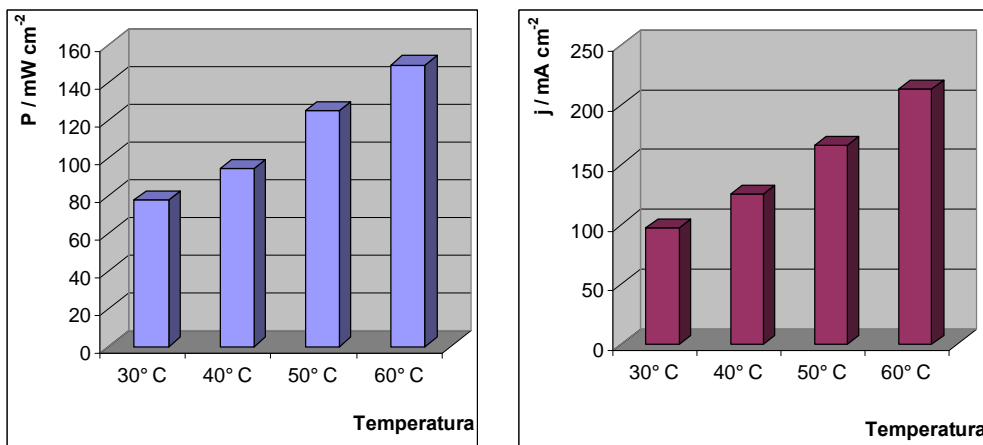


Fig. 5.5. Variația maximului densității de putere și a densității de curent corespunzătoare maximului de putere funcție de temperatură pentru DBFC / oxigen.

Totuși, așa cum se poate observa și din figura 5.5, se înregistrează o dublare a performanțelor sistemului atunci când temperatura crește de la 30°C până la valoarea de 60°C, ceea ce arată că efectele nedorite ale creșterii temperaturii sunt cu mult mai mici decât beneficiile datorate acestora.

Rezultate similare au fost obținute și în cazul în care ca oxidant a fost folosit aerul. Și în acest caz se poate observa o îmbunătățire semnificativă a performanțelor.

În figura 5.6 sunt prezentate variațiile densității de putere și respectiv densității de curent corespunzătoare maximelor de putere în funcție de temperatura de lucru a sistemului.

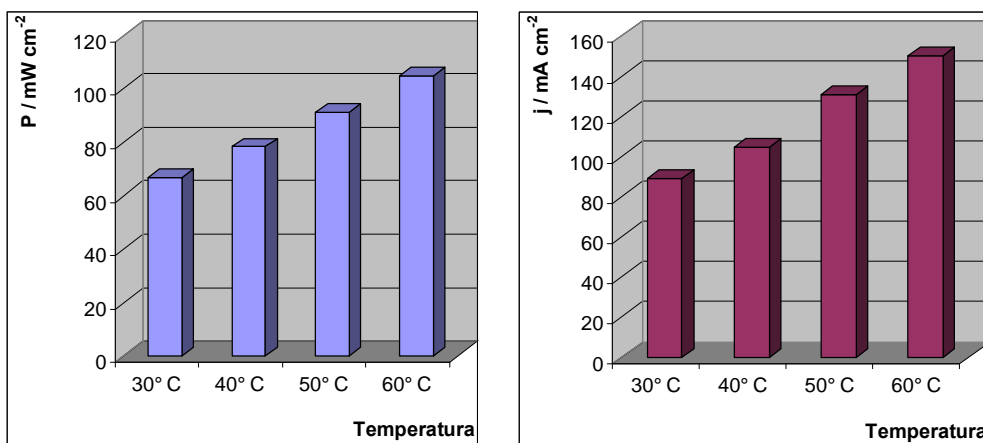


Fig. 5.6. Variația maximumului densității de putere și a densității de curent corespunzătoare maximumului de putere funcție de temperatura pentru DBFC / aer.

Analizând figurile 5.5 și 5.6 se poate constata, așa cum era și de așteptat, că indiferent de temperatura de lucru, utilizarea oxigenului are ca efect o îmbunătățire semnificativă a performanțelor sistemului.

În tabelul 5.2 sunt prezentate comparativ creșterile procentuale ale performanțelor maxime ale sistemului studiat în funcție de temperatura de lucru.

Tabelul 5.2. Creșterea procentuală a maximului performanței în funcție de temperatura de lucru a sistemului.

BUPT

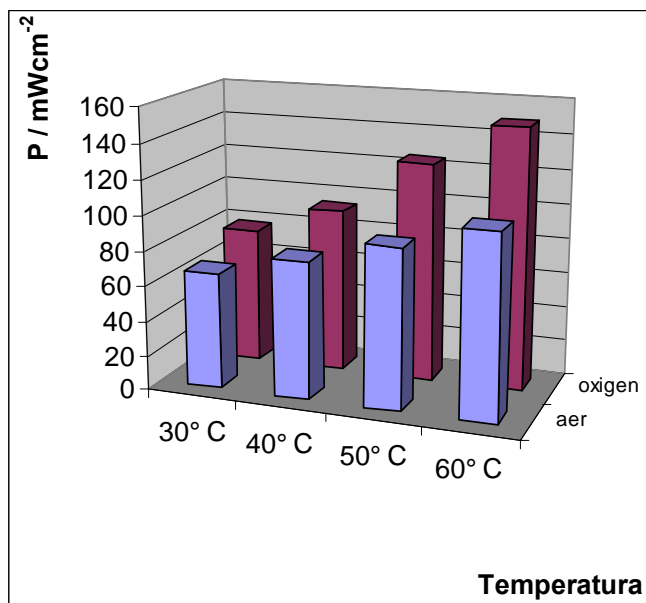
Temperatura	Creșterea performanței % [aer]	Creșterea performanței % [O ₂]
30° C	referință	referință
40° C	17,5	21,0
50° C	37,1	60,7
60° C	57,5	91,9

În tabelul 5.3 sunt prezentate creșterile procentuale ale performanțelor sistemului studiat în cazul utilizării oxigenului ca oxidant.

Tabelul 5.3. Diferențele procentuale ale maximelor de putere obținute în cazul utilizării O₂ comparativ cu cazul utilizării aerului ca oxidant.

Temperatura	Densitatea de putere maximă – aer, [mW cm ⁻²]	Densitatea de putere maximă – O ₂ , [mW cm ⁻²]	Creșterea performanței [%]
30° C	66,6	77,7	16,6
40° C	78,3	94,1	20,2
50° C	91,3	125,0	36,7
60° C	105,0	149,3	42,2

În figura 5.7 sunt prezentate în mod comparativ diferențele observate în cazul densităților de putere corespunzătoare maximului puterii pentru sistemele care funcționează cu aer / oxigen.



BUPT

Fig. 5.7. Comparația maximului densității de putere pentru aer / oxigen

În tabelul 5.4 este prezentată influența temperaturii de lucru asupra maximului densității de curent debitat de DBFC. Valorile prezentate indică mărirea densității curentului generat odată cu creșterea temperaturii.

Tabelul 5.4. Influența temperaturii de lucru asupra maximului densității de curent

Temperatura	j_{\max} (aer), mA cm ⁻²	j_{\max} (O ₂), mA cm ⁻²
30° C	163,8	233,3
40° C	194,4	301,1
50° C	283,8	361,1
60° C	292,2	411,4

5.1.2. Influența concentrației borohidruții de sodiu

A fost studiată de asemenea și influența concentrației combustibilului asupra performanțelor sistemului, atât în cazul utilizării aerului, cât și în cazul utilizării oxigenului ca oxidant. În acest scop, au fost trasate diagramele de polarizare anodice cât și cele globale în situația în care au fost utilizate soluții de borohidruță

cu concentrațiile de 1, 1,5 și respectiv 2 M în soluție de NaOH 1 M. Trebuie precizat faptul că toate testele efectuate pentru evidențierea influenței concentrației borohidruului de sodiu asupra performanțelor DBFC au fost conduse la temperatura de 60°C și presiune atmosferică la nivelul catodului.

Datele obținute semnifică faptul că modificarea concentrației borohidruului de sodiu influențează performanța pilei. Totuși, din aceste date se poate observa o comportare diferită a pilei atunci când oxidantul este aerul, respectiv oxigenul.

În figura 5.8 sunt prezentate diagramele de polarizare anodice și globale obținute pentru cele trei concentrații ale borohidruului în cazul utilizării aerului drept oxidant.

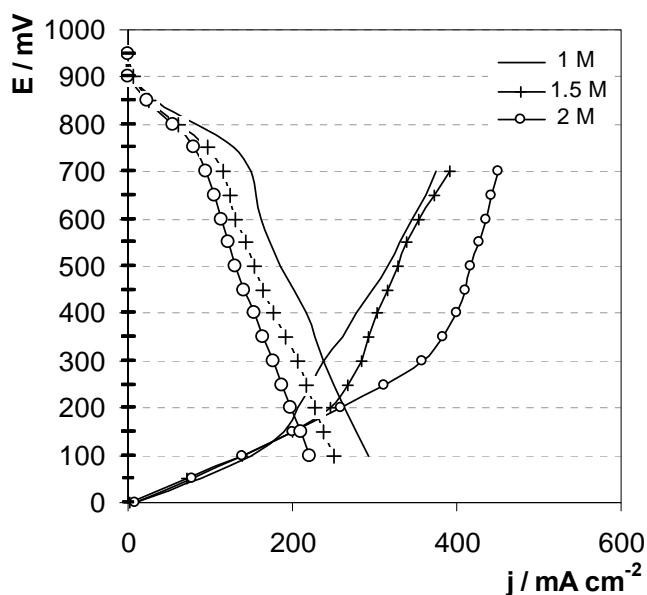


Fig. 5.8. Curbele de polarizare globale și anodice obținute pentru sistemul NaBH₄/aer.

Analizând diagramele de polarizare anodică se poate constata că, odată cu creșterea concentrației combustibilului se produce o îmbunătățire a performanțelor anodului, ceea ce poate fi explicat prin difuzia mult mai rapidă a reactanților în interiorul stratului catalitic, cât și printr-o accelerare a cineticii procesului de oxidare electrochimică a borohidruului.

Cu toate acestea, analizând influența concentrației borohidruului de sodiu asupra performanțelor globale, se remarcă o diminuare a acestora la creșterea concentrației. Acest comportament poate fi explicat prin proasta funcționare a catodului, așa cum se poate vedea din figura 5.9.

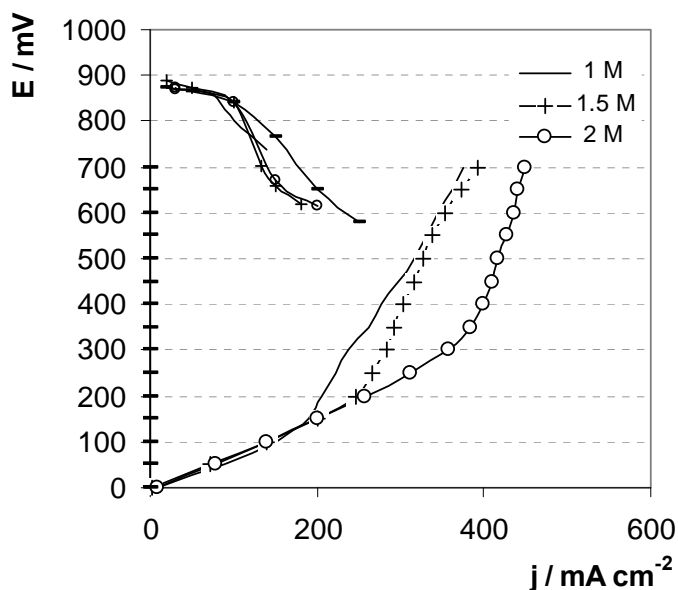


Fig. 5.9. Curbele de polarizare anodice și catodice (calculate) obținute pentru sistemul NaBH_4/aer .

În cazul de față, se poate constata o scădere a performanțelor sistemului cu aproximativ 30 %, așa cum se poate observa și din figura 5.10.

Din punct de vedere teoretic, ținând cont de reacția catodică, conform căreia în procesul de electroreducere catodică sunt implicați 8 electroni, se presupune că la debitul utilizat, la nivelul stratului catalitic catodic nu reușesc să difuzeze suficiente molecule de oxigen pentru a putea asigura consumarea în procesul de electroreducere a celor 8 electroni eliberați la electrooxidarea borohidruului.

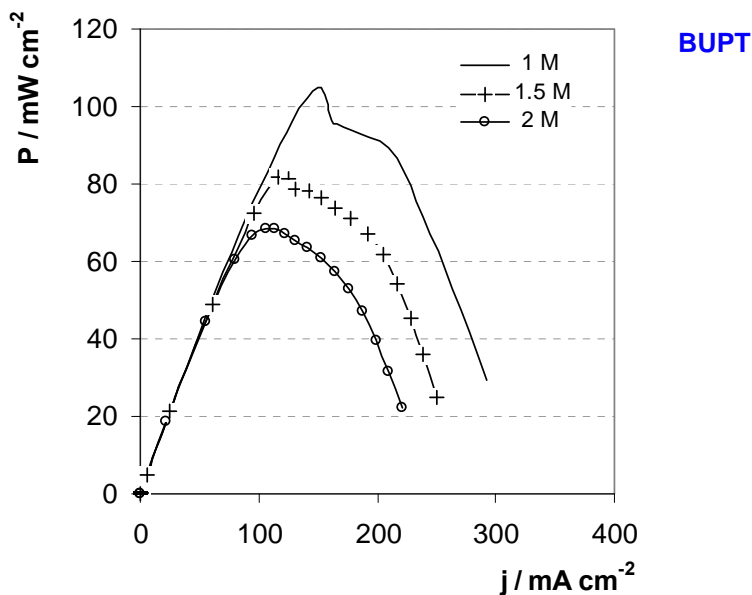


Fig. 5.10. Densitățile de putere obținute pentru diferite valori ale concentrației NaBH_4 , în cazul sistemului NaBH_4/aer .

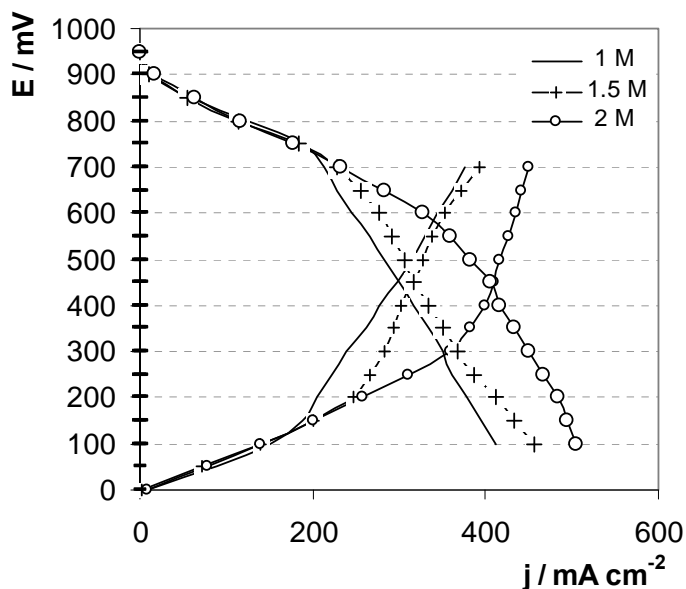
Creșterea concentrației borohidruului de sodiu are două efecte contrare:

- se intensifică transferul de masă și cinetica procesului de electrooxidare a borohidruului;

- crește cantitatea de borohidru care traversează membrana, cât și cantitatea care hidrolizează, ceea ce echivalează cu consumarea unei părți din combustibilul utilizat în procese secundare.

Cel de al doilea proces care apare cuplat cu creșterea concentrației borohidruului conduce la apariția potențialului mixt la catod, ceea ce afectează performanța catodului, conducând astfel la scăderea performanței întregii pile.

În cazul utilizării oxigenului, comportarea sistemului este una normală și așa cum ne așteptăm se constată o mărire a performanțelor pilei odată cu creșterea concentrației NaBH_4 . În figura 5.11 sunt prezentate curbele de polarizare globale și anodice, obținute în cazul NaBH_4/O_2 .



BUPT

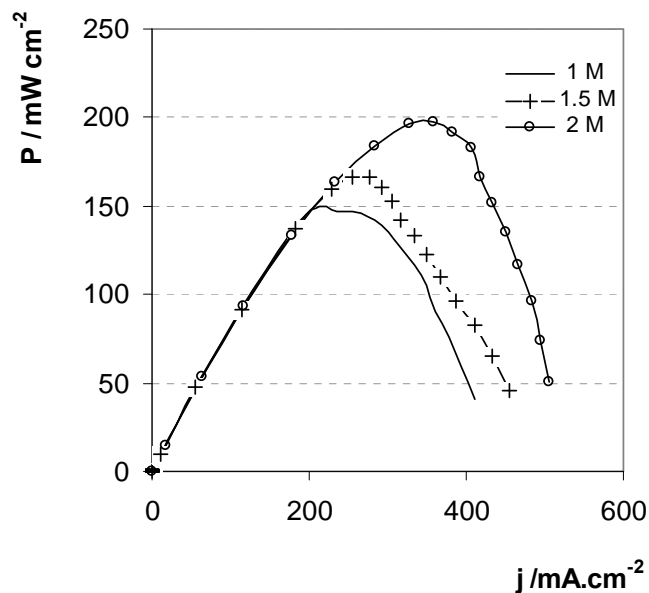
Fig. 5.11. Curbele de polarizare globale și anodice obținute în cazul sistemului NaBH_4/O_2 .

Din analiza curbelor de polarizare prezentate în figura 5.11 se poate constata că, la valori mici ale densităților de curent, se produce o scădere ușoară a performanțelor sistemului odată cu creșterea concentrației borohidruirii, datorită creșterilor pierderilor la nivelul catodului în această regiune, care ar putea fi explicate prin creșterea cantității de borohidruură care traversează membrana.

În domeniul densităților de curent ridicate, se constată creșterea performanțelor sistemului, datorită intensificării transportului de masă al ionilor borohidruură la nivelul stratului catalitic anodic cât și îmbunătățirii cineticii procesului de electrooxidare a borohidruirii, cuplată conform lui J.H. Kim et al [93] cu o reducere a cantității de borohidruură care traversează electrolitul polimer solid ca urmare a consumării acesteia în spațiul anodic.

În figura 5.12 sunt prezentate curbele densitate de putere – densitate de curent obținute în cazul utilizării oxigenului pentru diferite concentrații ale NaBH_4 .

Conform prevederilor, mărirea concentrației combustibilului utilizat are ca efect creșterea puterii maxime debitate de către pila de combustie studiată.



BUPT

Fig. 5.12. Densitățile de putere obținute pentru diferite valori ale concentrației NaBH_4 , în cazul sistemului NaBH_4/O_2 .

În tabelul 5.5 este prezentată comparativ influența creșterii concentrației asupra maximumului de putere a sistemului în cazul folosirii aerului / oxigenului drept oxidant.

Tabelul 5.5. Influența concentrației borohidruului asupra performanțelor sistemului

Concentrația	Ceșterea performanței [%] (aer)	Ceșterea performanței [%] (O_2)
1 M	referință	Referință
1,5 M	- 22,2	11,3
2 M	- 34,6	32,1

Influența concentrației borohidruului de sodiu este foarte bine evidențiată în figura 5.13, în care sunt reprezentate comparativ variațiile puterii maxime debitate de pila de combustie în funcție de concentrația combustibilului, pentru aer și respectiv oxigen. O variație similară a fost observată și pentru densitatea de curent

corespunzătoare maximului puterii, aceasta scăzând cu creșterea concentrației în cazul utilizării aerului, contrar cu cazul utilizării oxigenului. **BUPT**

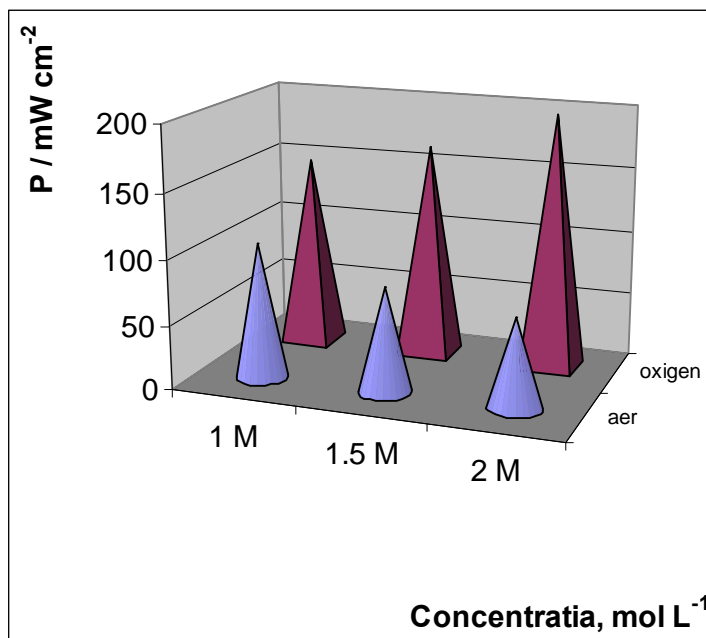


Fig. 5.13. Variația maximului densității de putere funcție de concentrație.

De asemenea, pentru fiecare valoare a concentrației poate fi determinat modul în care tipul oxidantului folosit (aer/oxigen) influențează performanțele pilei. Astfel, în tabelul 5.6 sunt prezentate densitățile maxime de putere corespunzătoare utilizării aerului și respectiv oxigenului, pentru fiecare concentrație a combustibilului utilizat, cât și creșterea procentuală a puterii maxime debitate datorată schimbării gazului oxidant.

Tabelul 5.6. Influența naturii oxidantului asupra performanțelor pilei de combustie.

Concentrația	Densitatea de putere maximă-aer, [mW cm ⁻²]	Densitatea de putere maximă-O ₂ , [mW cm ⁻²]	Ceșterea performanței [%]
1 M	105,0	149,3	42,2
1,5 M	81,6	166,3	103,6
2 M	68,6	197,3	187,6

În tabelul 5.7 este prezentată influența concentrației combustibilului utilizat asupra maximului densității de curent debitat de DBFC. Datele obținute arată că, în cazul utilizării aerului, curentul maxim debitat de către pilă scade de la 292 mA cm⁻¹ la 221,1 mA cm⁻¹, față de cazul utilizării oxigenului când acesta crește de la 411,1 mA cm⁻¹ la 505 mA cm⁻¹.

Tabelul 5.7. Influența concentrației borohidruirii asupra densității de curent

Concentrația	j_{\max} (aer), mA cm ⁻²	j_{\max} (O ₂), mA cm ⁻²
1 M	292,0	411,1
1,5 M	250,0	455,5
2 M	221,1	505,5

5.1.3. Influența concentrației NaOH

Pe lângă influența concentrației borohidruirii de sodiu asupra performanțelor pilelor de combustie studiate a fost investigată și influența concentrației electrolitului folosit. Amendola et al [83] au demonstrat că o creștere a concentrației NaOH folosit are ca efect diminuarea procesului de hidroliză a borohidruirii de sodiu.

Este de așteptat ca prin creșterea concentrației NaOH să se obțină rezultate mai bune, deoarece se mărește conductanța electrolitului și se îmbunătățesc performanțele membranei anion schimbătoare. Dar, creșterea concentrației electrolitului folosit poate să aibă și efecte nedorite deoarece în acest fel crește vâscozitatea sistemului, ceea ce afectează procesul de difuzie a borohidruirii la nivelul stratului catalitic.

În tabelul 5.8 este prezentată compoziția soluțiilor utilizate în vederea studierii influenței modificării concentrației hidroxidului de sodiu asupra performanțelor DBFC.

Tabelul 5.8. Compoziția soluțiilor utilizate pentru studierea influenței concentrației electrolitului asupra performanțelor DBFC. BUPT

Soluția	Concentrația NaOH	Concentrația NaBH ₄
1	1 M	1 M
2	1,5 M	1 M
3	2 M	1 M

În vederea studierii influenței concentrației, au fost trasate curbele de polarizare anodice și globale în cazul pilelor de combustie ce funcționează cu aer și respectiv cu oxigen.

În figura 5.14 sunt prezentate curbele de polarizare anodice și globale în cazul în care pila de combustie funcționează cu aer. Din analiza curbelor de polarizare prezentate în figura 5.14 se poate constata că, prin creșterea concentrației electrolitului folosit, performanța anodului este puțin afectată (densitatea curentului maxim debitat de anod scade de la 375 la 297 mA cm⁻²). Acest lucru se răsfrânge asupra performanței întregului sistem, practic se constată că densitatea curentului maxim debitat de către pila de combustie scade cu creșterea concentrației electrolitului folosit de la 292 la 264 mA cm⁻².

Așa cum este de așteptat, se constată că se produce o scădere a maximului puterii debitate de sistem ca urmare a creșterii concentrației electrolitului folosit. În figura 5.15 sunt prezentate curbele de polarizare și densitățile de putere obținute pentru celula de combustie NaBH₄/aer utilizând electroliți cu diferite concentrații.

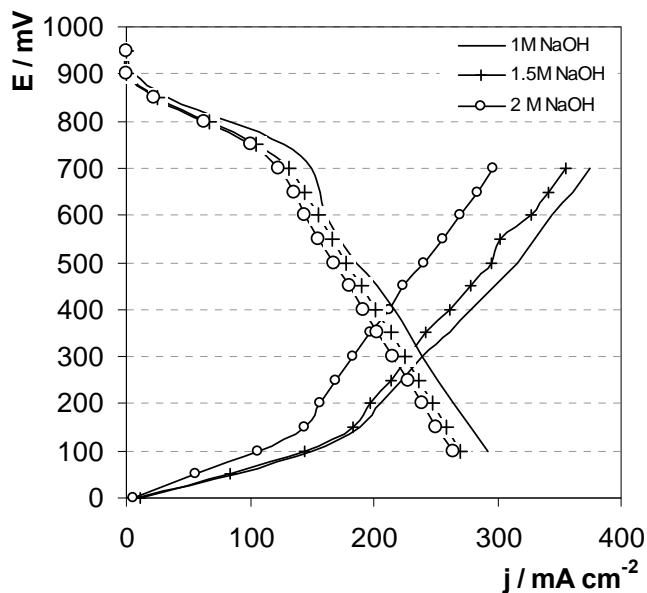


Fig. 5.14. Curbele de polarizare pentru anod și celula de combustie obținute pentru diferite valori ale concentrației NaOH în cazul sistemului NaBH_4/aer .

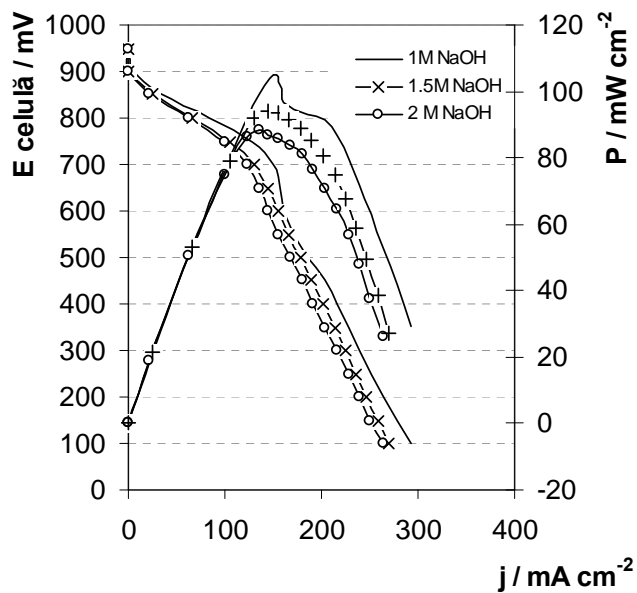


Fig. 5.15. Curbele de polarizare și densitățile de putere obținute pentru celula de combustie NaBH_4/aer .

BUPT

O comportare asemănătoare a sistemului apare în cazul în care ca oxidant este folosit oxigenul. Și în acest caz creșterea concentrației electrolitului folosit are ca efect o scădere a performanțelor celulei de combustie. Practic, performanța anodului rămâne în același domeniu, densitatea maximă de putere scade de la 149 la 142 mW cm^{-2} . În domeniul curenților mari se poate observa că modificarea concentrației electrolitului suport de la 1 M la 2 M are ca efect o creștere a performanțelor pilei de combustie.

În figura 5.16 sunt prezentate curbele de polarizare și densitățile de putere obținute pentru celula de combustie $\text{NaBH}_4/\text{oxigen}$, utilizând electroliți cu diferite concentrații.

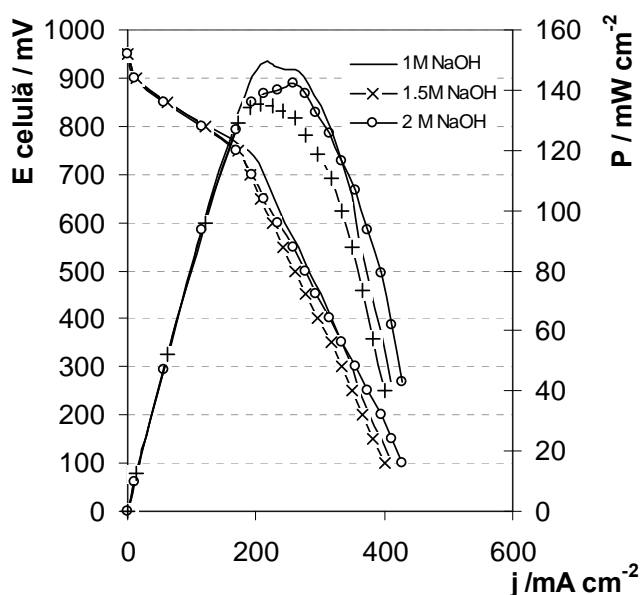


Fig. 5.16. Curbele de polarizare și densitățile de putere obținute pentru celula de combustie $\text{NaBH}_4/\text{oxigen}$.

În tabelul 5.9 este prezentată comparativ influența creșterii concentrației electrolitului folosit (NaOH) asupra maximului de putere a sistemului în cazul folosirii aerului / oxigenului drept oxidant.

Tabelul 5.9. Creșterile performanțelor pentru maximele de putere. BUPT

Concentrația	Creșterea performanței-aer, [%]	Creșterea performanței-O ₂ , [%]
1 M	referință	referință
1,5 M	-10,58	- 9,32
2 M	- 15,74	- 4,32

Deci, așa cum se poate observa din datele prezentate în tabelul 5.9, creșterea concentrației electrolitului folosit conduce la scăderea performanțelor pilei de combustie.

În figura 5.17 este prezentată comparativ variația maximelor de putere debitate de către pila de combustie în funcție de concentrația electrolitului folosit.

Analizând datele prezentate în tabelul 5.9 cât și figura 5.17 se poate afirma că și în acest caz utilizarea ca oxidant a oxigenului permite obținerea unor performanțe mult mai bune comparativ cu cazul în care drept oxidant a fost utilizat aerul. Astfel, considerând cazul soluției de electrolit cu concentrația de 1 M, în cazul utilizării oxigenului ca oxidant puterea pilei de combustie este de 149,33 mW cm⁻² comparativ cu cazul utilizării aerului când puterea este de 105 mW cm⁻².

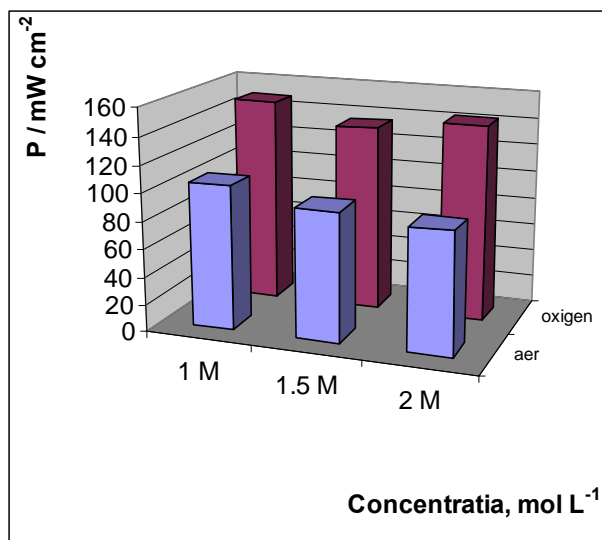


Fig. 5.17. Maximele puterii debitate de celula de combustie în funcție de concentrația electrolitului folosit.

Pe baza celor prezentate se poate concluziona că prin creșterea concentrației electrolitului folosit crește conductanța soluției, dar în același timp crește vâscozitatea acesteia, ceea ce are efecte negative asupra procesului de difuzie a combustibilului la nivelul stratului catalitic. În același timp, scade viteza procesului de hidroliză a borohidruții de sodiu, deci scade cantitatea de hidrogen care este electrooxidată la nivelul anodului simultan cu borohidruța de sodiu.

5.1.4. Influența debitului borohidruții de sodiu

Plecând de la faptul că apa necesară desfășurării reacției catodice ajunge în regiunea catodică prin osmoză, traversând membrana anion schimbătoare (datorită existenței unui gradient de concentrație și respectiv presiune între cele două regiuni), a fost studiată și influența creșterii debitului combustibilului utilizat asupra performanțelor DBFC.

Astfel, au fost trasate curbele de polarizare anodice cât și curbele de polarizare globale obținute pentru debite ale borohidruții variind între $2,78 \text{ mL min}^{-1}$ și $12,62 \text{ mL min}^{-1}$. În figura 5.18 sunt prezentate curbele de polarizare anodice obținute în cazul debitelor mai sus menționate.

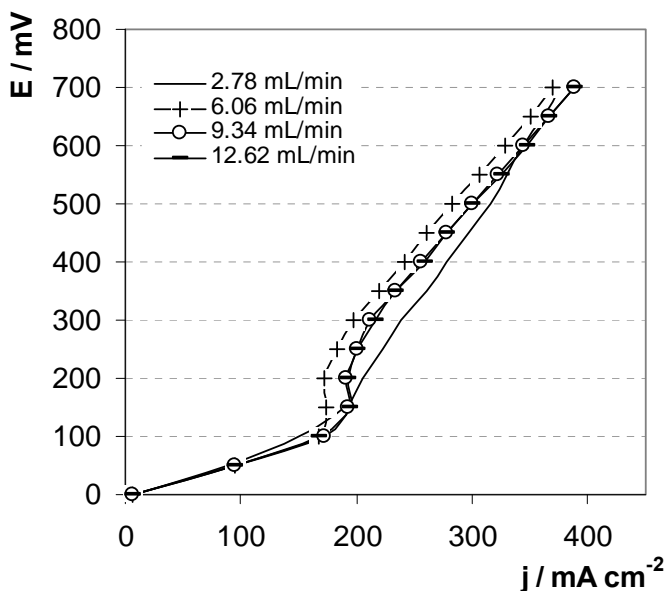


Fig. 5.18. Curbele de polarizare anodice pentru diferite debite al NaBH_4/O_2 .

Din analiza curbelor de mai sus se poate constata că anodul pilei de combustie prezintă practic aceeași comportare indiferent de debitul combustibilului.

O comportare asemănătoare este observată și în cazul întregului sistem, când se obțin practic aceleași curbe de polarizare indiferent de debitul combustibilului și natura oxidantului folosit, așa cum se poate vedea din figura 5.19.

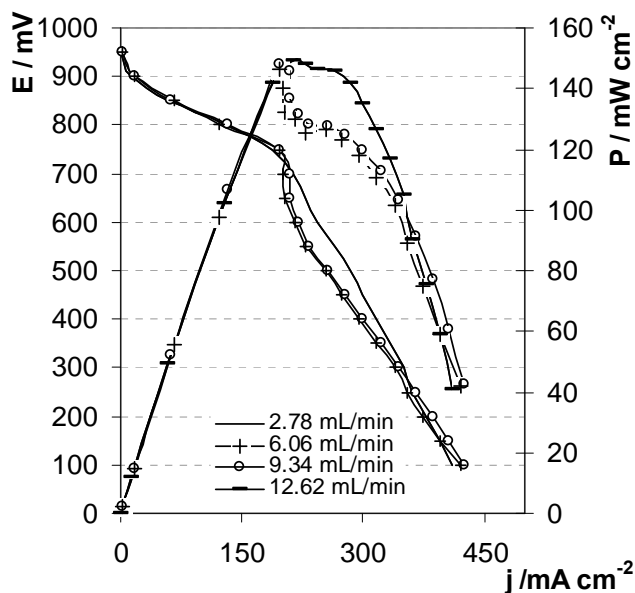


Fig. 5.19. Curbele de polarizare globale pentru pila $\text{NaBH}_4/\text{oxigen}$ obținute la diferite debite al NaBH_4 .

Analizând datele obținute se poate constata că performanța maximă a sistemului, cât și valoarea maximă a curentului debitat, nu sunt influențate în mod sensibil de creșterea debitului combustibilului.

În timpul funcționării pilei s-a constatat faptul că din regiunea anodică erau evacuate cantități foarte mari de gaze. Cum din procesul de electrooxidare a borohidruului de sodiu nu rezultă gaze înseamnă că simultan cu procesul dorit are loc și procesul de hidroliză a borohidruului de sodiu. Aceste observații sunt în concordanță cu datele obținute de Amendola et al [83,86] care au determinat volumul de gaz (hidrogen) obținut.

Ținând cont de aceste date ei au determinat numărul de electroni utilizați în procesul electrochimic dorit (electrooxidarea borohidruirii de sodiu). ^{BUPT} Datele experimentale au arătat că în cea mai mare parte a domeniului de potențial pentru producerea de energie electrică sunt disponibili $\sim 6,9$ electroni.

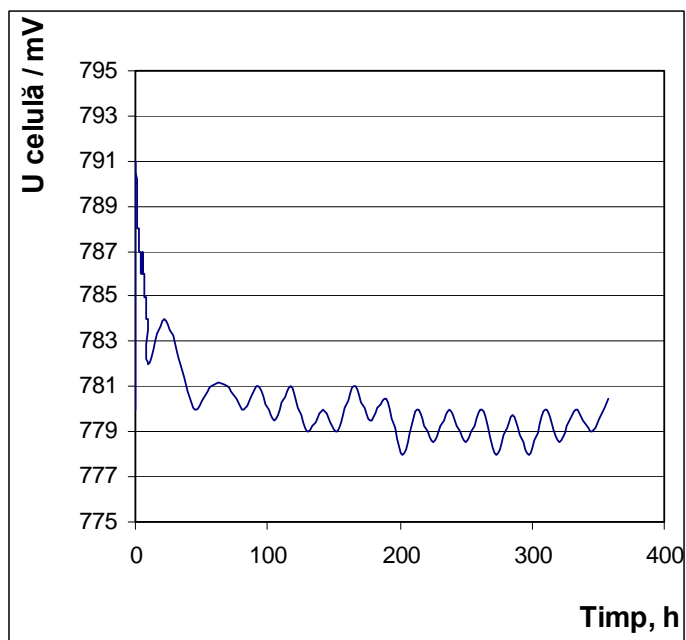
Așa cum s-a precizat, în cazul DBFC pe lângă reacția electrochimică dorită, se produce și procesul secundar de hidroliză al borohidruirii cu obținere de hidrogen. În aceste condiții este posibil ca în paralel cu reacția de electrooxidare a borohidruirii, pe anumiți centri catalitici electrochimic activi, să aibă loc și reacția de oxidare electrochimică a hidrogenului.

5.1.5. Stabilitatea DBFC

A fost studiată comportarea celulei de combustie în condiții de funcționare pentru timp îndelungat. În acest scop a fost aplicată celulei o încărcare astfel încât aceasta să genereze un curent constant de 100 mA cm^{-2} . În figura 5.20 este prezentat graficul de stabilitate al celulei de combustie aflată în sarcină.

În primele patru ore de la începerea testului celula a fost monitorizată din cinci în cinci minute, apoi, pentru încă șase ore, monitorizarea s-a făcut din jumătate în jumătate de oră, după care sistemul a fost monitorizat odată la douăsprezece ore. În fiecare perioadă de timp a fost notată tensiunea pilei atunci când acesta debita curent.

Din analiza datelor prezentate în figura 5.20 se poate constata că la începutul perioadei tensiunea pilei de combustie este mare. Această valoare ridicată este atribuită difuziei combustibilului în stratul catalitic. În timp însă apare și fenomenul de transport al combustibilului prin electrolitul polimer solid și oxidarea acestuia la catod, ceea ce conduce la scăderea tensiunii de celulă. De asemenea, este posibilă blocarea anumitor centri catalitici activi de la nivelul anodului cu bule de gaz sau apă, ceea ce afectează performanțele sistemului. După aproximativ 2000 min celula intră în regim staționar, practic tensiunea sa se menține constantă în timp.



BUPT

Fig. 5.20. Stabilitatea celulei de combustie în timp.

5.1.6. Concluzii:

Pentru prima dată în construcția DBFC au fost utilizate straturi catalitice anodice pe bază de aliaj Pt-Ru suportat pe carbon și de asemenea tot pentru prima dată aceste pile de combustie au fost echipate cu membrană schimbătoare de anioni ADP Morgane (Solvay).

Cercetările experimentale efectuate asupra DBFC au permis formularea următoarelor concluzii:

- performanțele DBFC sunt influențate în mod evident de condițiile de operare ale sistemului, în principal de temperatura de lucru și de concentrația borohidruului folosite;
- creșterea temperaturii are ca efect o intensificare a cineticii proceselor de electrod;

- creșterea concentrației borohidrurii de sodiu conduce la îmbunătățirea performanțelor anodului prin asigurarea unei mai bune difuzii a combustibilului la nivelul stratului catalitic;
- o influență foarte mare o are tipul oxidantului folosit, astfel în cazul utilizării oxigenului rezultatele obținute sunt net superioare.
- creșterea concentrației electrolitului folosit conduce la scăderea performanțelor sistemului datorită creșterii vîscozității soluției ceea ce îngreunează procesul de difuzie a combustibilului în interiorul stratului catalitic. Pe baza rezultatelor obținute s-a constatat că ideal este să se utilizeze o soluție de NaOH cu concentrația 1 M (în cazul soluțiilor mai diluate procesul de hidroliză a NaBH_4 decurge foarte violent).
- parametrii optimi de operare pentru celula de combustie directă cu borohidrură de sodiu sunt:
 - temperatura: 60°C ;
 - oxidantul folosit: oxigen;
 - concentrația NaOH: 1 M;
 - concentrația NaBH_4 : 2 M.

5.2. DBFC ehipată cu membrană cation schimbătoare

BUPT

Utilizarea membranei schimbătoare de cationi Nafion 117 în mediu bazic se datorează posibilității acestui tip de membrană de a conduce ionii de Na^+ din spațiu anodic în spațiu catodic. Și în acest caz a fost făcut un studiu parametric pentru a se observa modul în care diferiții factori influențează performanțele celulelor de combustie.

Astfel, a fost studiată:

- influența temperaturii asupra performanțelor DBFC;
- influența concentrației borohidruului de sodiu;
- influența debitului de curgere al combustibilului;
- influența debitului de curgere al oxidantului.

5.2.1. Influența temperaturii asupra performanței DBFC

În vederea studierii influenței temperaturii de lucru asupra performanțelor pilei de combustie, a fost utilizată drept combustibil o soluție cu următoarea compoziție: NaBH_4 1 M + NaOH 1 M; iar în vederea evidențierii influenței naturii oxidantului asupra performanțelor pilei de combustie, la catod a fost utilizat atât aer, cât și oxigen.

În figura 5.21 sunt prezentate curbele de polarizare anodice, obținute pentru diferite valori ale temperaturii cuprinse între 60° și 100°C . Analizând curbele prezentate se poate constata că temperatura are influență semnificativă asupra performanțelor anodului pilei de combustie. Îmbunătățirea performanțelor anodului poate fi explicată prin:

- creșterea activității catalitice la modificarea temperaturii de la 60° la 100°C ;
- intensificarea cineticii procesului de oxidare electrochimică a borohidruului de sodiu la modificarea temperaturii de la 60° la 100°C .

Este de așteptat ca această îmbunătățire a performanțelor anodului pilei de combustie să aibă efecte benefice asupra performanței globale.

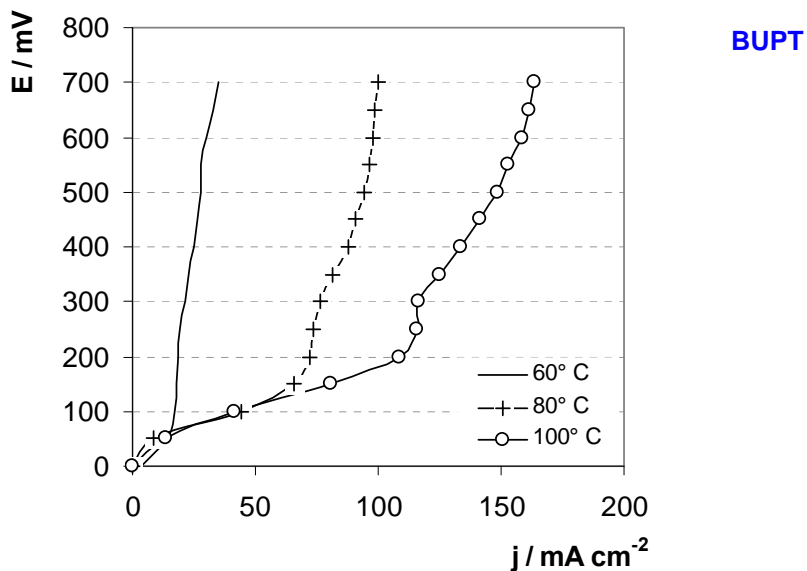


Fig. 5.21. Curbe de polarizare anodice obținute pentru DBFC echipată cu N117.

În figura 5.22 sunt reprezentate curbele de polarizare globale obținute la diferitele temperaturi de funcționare, cât și densitățile de putere calculate.

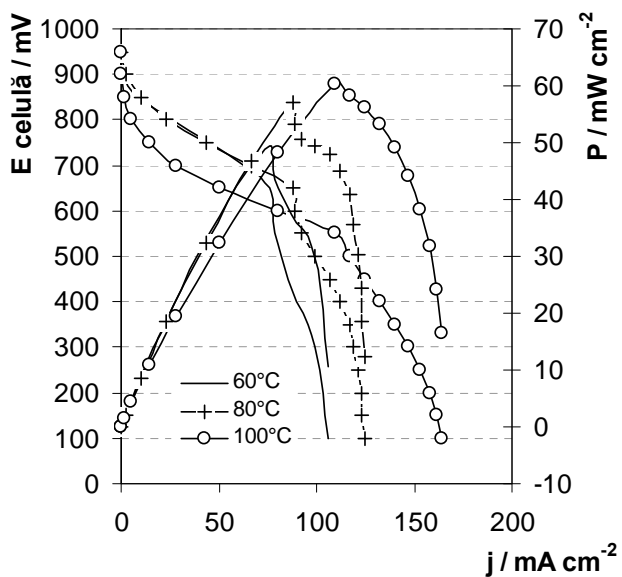


Fig. 5.22 Curbele de polarizare globale și densitățile de putere corespunzătoare sistemului NaBH_4 / aer.

Analizând datele prezentate în figura de mai sus se poate constata că și în cazul întregii pile este respectată comportarea observată în cazul curbelor de polarizare anodice. Se remarcă o îmbunătățire a performanțelor sistemului, simultan cu creșterea temperaturii de funcționare a acestuia. Această comportare poate fi explicată luând în considerare faptul că la creșterea temperaturii se mărește activitatea celor două straturi catalitice; pe lângă aceasta, creșterea temperaturii conduce la intensificarea transferului de masă la nivelul straturilor catalitice și implicit și la accelerarea cineticii proceselor desfășurate la electrozi.

Simultan cu creșterea temperaturii de lucru, se produce și o creștere a gradului de hidratare a electrolitului polimer solid, ceea ce echivalează cu scăderea rezistenței interne a sistemului, cu efecte benefice asupra performanțelor debitate de către acesta.

În același timp, pe lângă efectele benefice datorate creșterii temperaturii, apar însă și câteva efecte negative, care afectează performanțele pilelor de combustie. Astfel, la creșterea temperaturii, crește gradul de hidroliză a borohidruurii de sodiu și simultan cu aceasta se produce și o mărire a cantității de borohidruură de sodiu care traversează membrana, conducând astfel la apariția potențialului mixt la catod.

Rezultate asemănătoare au fost obținute și în cazul în care ca oxidant a fost folosit oxigenul, cu precizarea că în acest caz puterea debitată de către pila de combustie este mai ridicată, ceea ce poate fi explicat prin cantitatea mai mare de oxigen care ajunge la nivelul stratului catalic catodic.

Din datele obținute, se poate constata că beneficiile creșterii temperaturii sunt predominante, efectele nedorite ale acestui proces fiind practic neglijabile. Așa cum am arătat, simultan cu procesul de electrooxidare a borohidruurii de sodiu se desfășoară și procesul de hidroliză al acesteia; conform teoriei clasice în acest fel se pierde o parte din combustibilul util. Practic, însă, se poate considera că o parte din hidrogenul obținut prin hidroliza borohidruurii de sodiu este electrooxidat la anod, ceea ce diminuează pierderile de combustibil în procese secundare.

În figura 5.23 sunt reprezentate variația densității de putere și respectiv densității curentului corespunzătoare maximelor de putere în funcție de variația temperaturii de lucru a sistemului.

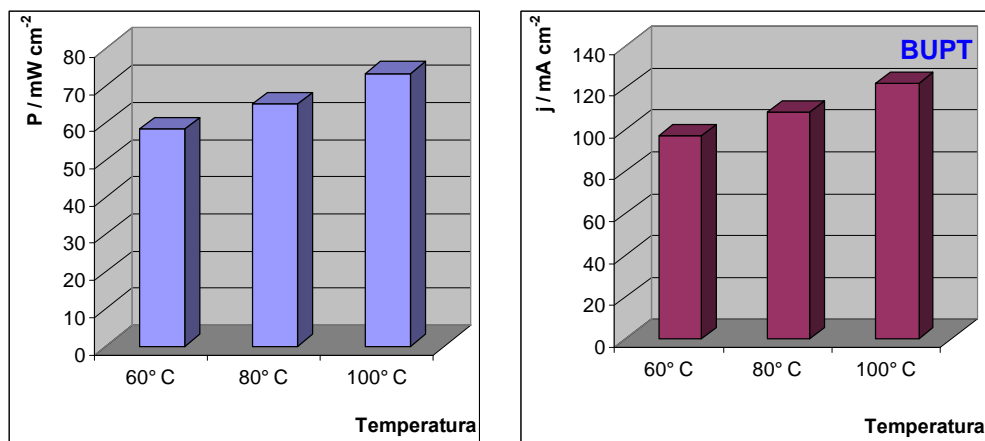


Fig. 5.23. Variația maximului densității de putere și a densității de curent corespunzătoare maximului de putere funcție de temperatura pentru pila NaBH_4/O_2

Analizând datele prezentate în figura de mai sus se poate constata că efectele benefice ale creșterii temperaturii de operare a pilei de combustie sunt predominante față de efectele nedorite ale creșterii temperaturii. Astfel, densitatea de putere crește de la 58 mW cm^{-2} la 74 mW cm^{-2} atunci când temperatura crește de la 60 la 100°C ; în timp ce densitatea de curent corespunzătoare maximului de putere crește de la 102 mA cm^{-2} la 136 mA cm^{-2} .

Rezultate similare au fost obținute și în cazul în care ca oxidant a fost folosit aerul, când se poate observa o îmbunătățire cu circa 20% a performanței debitate de celula de combustie atunci când temperatura de lucru a sistemului crește de la 60° la 100°C .

În figura 5.24 sunt prezentate variațiile densității de putere și respectiv densității de curent corespunzătoare maximelor de putere în funcție de temperatura de lucru.

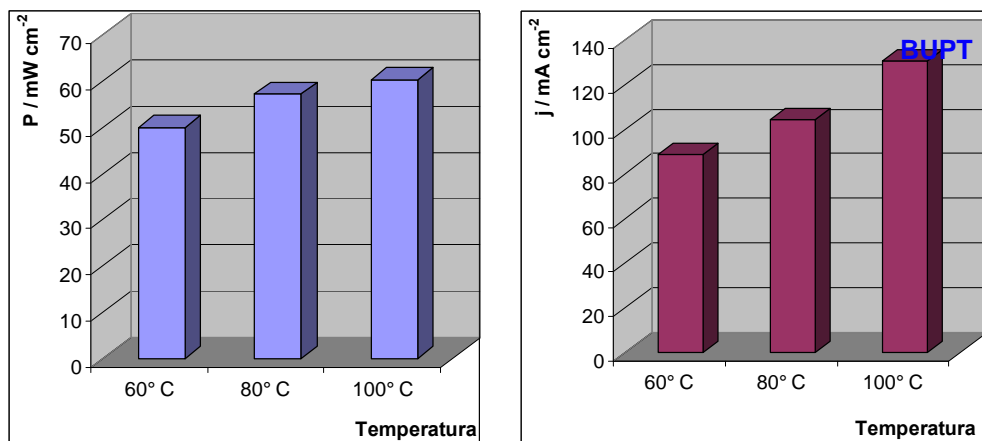


Fig. 5.24. Variația maximului densității de putere și a densității de curent corespunzătoare maximului de putere funcție de temperatura pentru NaBH₄/aer.

Din analiza ultimelor două figuri prezentate se poate constata că, indiferent de temperatura de funcționare a pilei de combustie, utilizarea oxigenului are ca efect o îmbunătățire a performanțelor debitate de pila de combustie.

În tabelul 5.10 sunt prezentate comparativ creșterile procentuale ale performanțelor maxime debitate de către pila de combustie în funcție de temperatura de lucru.

Tabelul 5.10. Creșterea procentuală a maximului performanței în funcție de temperatura de lucru a sistemului.

Temperatura	Ceșterea performanței-aer, [%]	Ceșterea performanței-O ₂ , [%]
60° C	referință	referință
80° C	15,33	11,43
100° C	21,67	25,71

Creșterea temperaturii de la 60 la 100°C, are ca efect o creștere a densității de putere cu 22% în cazul utilizării aerului ca oxidant și cu 26% în cazul utilizării oxigenului ca oxidant.

În tabelul 5.11 sunt prezentate densitățile maxime de putere corespunzătoare utilizării aerului și respectiv oxigenului ca oxidant, cât și creșterile

procentuale ale performanței în cazul utilizării oxigenului comparativ cu cazul utilizării aerului.

BUPT

Tabelul 5.11 Diferențele procentuale de putere
obținute în cazul utilizării O₂ drept oxidant

Temperatura	Densitatea de putere maximă-aer, [mW cm ⁻²]	Densitatea de putere maximă-O ₂ , [mW cm ⁻²]	Creșterea performanței [%]
60° C	49,47	58,33	17,91
80° C	57,06	65,00	13,92
100° C	60,19	73,33	21,83

O importanță deosebită o are și natura oxidantului, astfel chiar și la cea mai scăzută temperatură de lucru se poate constata că prin înlocuirea aerului cu oxigen se produce o îmbunătățire a performanței pilei de combustie cu 18%.

În tabelul 5.12 este prezentată influența temperaturii de lucru a sistemului asupra densității maxime de curent debitate de către pila de combustie. Așa cum se poate vedea din aceste date, prin creșterea temperaturii se produce o creștere a densității maxime a curentului debitat de către celula de combustie.

Tabelul 5.12 Maximele curentului debitat corespunzătoare
diferitelor temperaturi de lucru ale sistemului

Temperatura	j _{max} (aer), [mA cm ⁻²]	j _{max} (O ₂), [mA cm ⁻²]
60° C	105,56	117,78
80° C	124,44	154,44
100° C	163,89	188,89

Creșterea temperaturii de lucru conduce la o creștere a curentului maxim debitat de către pila de combustie. Astfel, în cazul pilei NaBH₄ / aer se constată creșterea curentului de la 106 mA cm⁻² la 164 mA cm⁻², în timp ce în cazul NaBH₄ / O₂ curentul maxim debitat crește de la 118 mA cm⁻² la 189 mA cm⁻².

5.2.2. Influența concentrației borohidruții de sodiu

BUPT

În același timp a fost studiat și modul în care concentrația combustibilului, cât și natura oxidantului utilizat, influențează performanțele debitate de pila de combustie. Aceste dependențe au fost obținute prin trasarea diagramelor de polarizare anodice și globale în condițiile utilizării unor soluții de combustibil cu diferite concentrații (0,125; 0,5; 1; 1,5; 2 M NaBH_4). Toate testele au fost efectuate la următorii parametri de lucru:

- temperatura 80°C ;
- debitul oxidantului $0,4 \text{ L min}^{-1}$;
- debitul combustibilului $2,78 \text{ mL min}^{-1}$;
- nu a fost aplicată o presiune exterioară în spațiul catodic.

În figura 5.25 sunt prezentate curbele de polarizare anodice și globale în cazul utilizării unor soluții de borohidruă cu concentrațiile de mai sus și a aerului drept oxidant.

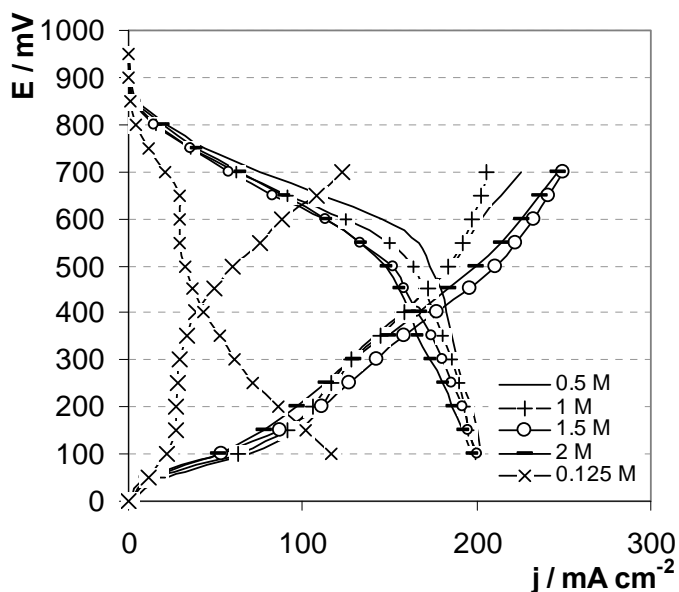


Fig. 5.25. Curbele de polarizare anodice și globale în cazul sistemului NaBH_4 / aer.

Pe baza diagramelor de polarizare redade în figura 5.25 se poate constata puternica influență a concentrației borohidruirii de sodiu asupra performanțelor debitate de pila de combustie. La valori mici ale concentrației borohidruirii de sodiu se observă apariția unui curent limită, în schimb, pe măsura creșterii concentrației combustibilului utilizat se înregistrează creșterea performanțelor anodului. Acest comportament se datorează intensificării cineticii proceselor de electrod, cât și datorită unei difuzii eficiente a reactanților în interiorul stratului catalitic.

Totuși, pe lângă aceste efecte pozitive datorate creșterii concentrației borohidruirii de sodiu, apar și efecte negative, dintre care cea mai mare pondere o are transportul borohidruirii prin membrană. Analizând curbele de polarizare globale se poate constata mărirea performanțelor debitate de către pila de combustie odată cu creșterea concentrației borohidruirii de sodiu până la atingerea unei anumite valori a concentrației, creșterea ulterioară a acesteia conducând la o scădere a performanțelor.

Această comportare se datorează creșterii cantității de borohidruură de sodiu care traversează membrana în unitatea de timp și care este oxidată la catod, fapt responsabil de apariția potențialului mixt la catod, ceea ce conduce la o scădere a potențialului catodului și implicit la diminuarea performanței pilei de combustie.

În figura 5.26 sunt prezentate densitățile de putere calculate pe baza curbelor de polarizare pentru pila de combustie, obținute pentru diferite valori ale concentrației borohidruirii de sodiu folosite.

Și în acest caz se poate constata creșterea densității de putere debitate de pila de combustie odată cu creșterea concentrației borohidruirii de sodiu până la atingerea unui maxim. Mărirea în continuare a concentrației are ca efect creșterea ponderii influențelor negative, ceea ce echivalează cu o scădere a densității de putere debitate de pila de combustie.

O comportare asemănătoare a fost observată și în cazul în care ca oxidant a fost folosit oxigenul. În figura 5.27 sunt prezentate curbele de polarizare globale, cât și densitățile de putere calculate pentru diferite concentrații ale borohidruirii de sodiu.

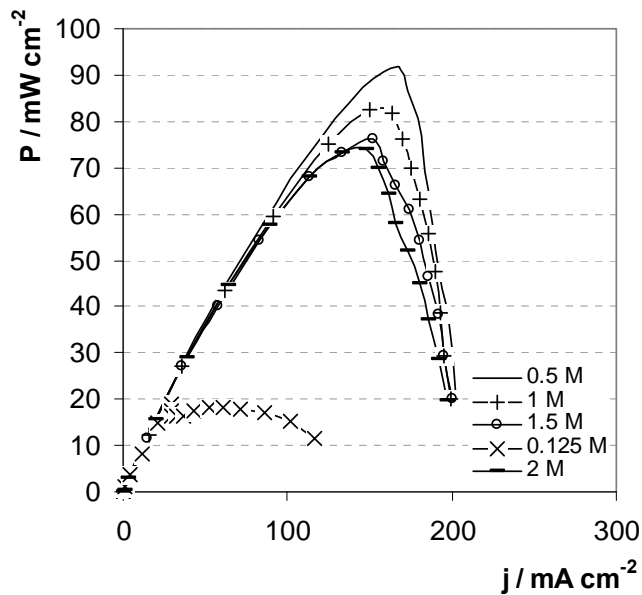


Fig 5.26. Densitățile de putere calculate pentru celula de combustie NaBH_4 / aer.

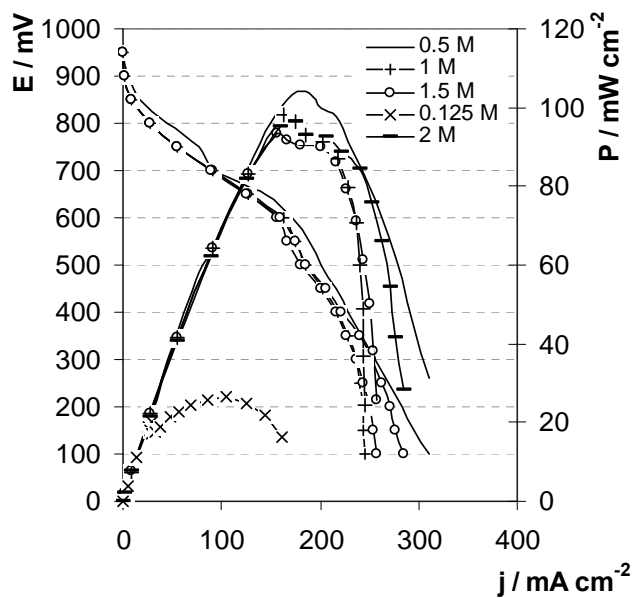


Fig. 5.27. Curbele de polarizare și densitățile de putere pentru celula NaBH_4 / O_2 .

La fel ca și în cazul utilizării aerului ca oxidant, se poate constata că performanțele pilei de combustie cresc cu creșterea concentrației combustibilului utilizat până la atingerea unei valori maxime (0,5), după care orice creștere ulterioară a concentrației are ca efect o diminuare a acestor performanțe.

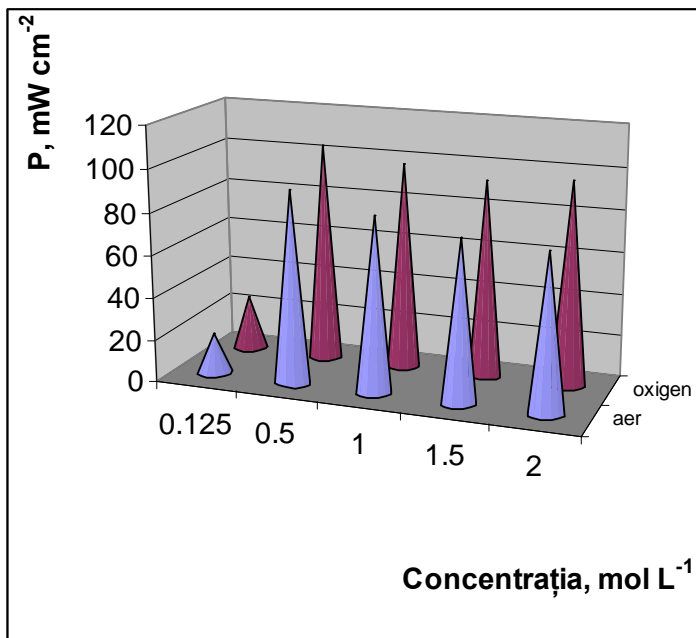
În tabelul 5.13 este prezentată comparativ influența creșterii concentrației asupra maximului de putere a sistemului în cazul folosirii aerului / oxigenului drept oxidant.

Tabelul 5.13. Influența concentrației NaBH_4 asupra performanței pilei de combustie.

Concentrația	Creșterea performanței-aer, [%]	Creșterea performanței- O_2 , [%]
0,125 M	referință	referință
0,5 M	393,68	478,95
1,0 M	372,63	431,06
1,5 M	353,68	397,68
2 M	364,74	386,07

Influența concentrației borohidruirii de sodiu asupra performanțelor sistemului este foarte bine evidențiată în figura 5.28, în care sunt reprezentate comparativ variațiile puterii maxime debitate de pila de combustie în funcție de concentrația combustibilului, pentru aer și respectiv oxigen. O variație similară a fost observată și pentru densitatea de curent corespunzătoare maximului puterii, această scăzând cu creșterea concentrației în cazul utilizării aerului, contrar cu cazul utilizării oxigenului.

De asemenea, pentru fiecare valoare a concentrației poate fi determinat modul în care tipul oxidantului folosit (aer/oxigen) influențează performanțele sistemului. Astfel, în tabelul următor sunt prezentate densitățile maxime de putere corespunzătoare utilizării aerului și respectiv oxigenului pentru fiecare concentrație a combustibilului utilizat, cât și creșterea procentuală a puterii maxime debitate datorată schimbării gazului oxidant.



BUPT

Fig. 5.28 Variația maximului densității de putere funcție de concentrație.

Tabelul 5.14. Variația densității de putere maximă în funcție de natura oxidantului.

Concentrația	Densitatea de putere maximă-aer, [mW cm ⁻²]	Densitatea de putere maximă-O ₂ , [mW cm ⁻²]	Creșterea performanței [%]
0,125 M	19,14	26,39	37,8
0,5 M	91,66	103,89	13,3
1,0 M	82,5	98,33	19,2
1,5 M	76,11	93,33	22,6
2,0 M	73,89	96,25	30,26

Din datele prezentate în figura 5.28 cât și în tabelul 5.14, se poate constata că maximul de putere este obținut în cazul soluției cu concentrația de 0,5 M, indiferent de natura oxidantului folosit. Astfel, în cazul utilizării aerului se obține o putere maximă de 91,66 mW cm⁻², în timp ce în cazul utilizării oxigenului ca oxidant aceasta crește la 103,89 mW cm⁻². Creșterea ulterioară a concentrației

combustibilului conduce la scăderea performanțelor debitate de către pila de combustie. **BUPT**

În tabelul 5.15 este prezentată influența concentrației combustibilului utilizat asupra maximului densității de curent debitat de DBFC. Datele tabelate relevă o scădere a curentului maxim debitat de pilă în cazul utilizării aerului, comparativ cu utilizarea oxigenului.

Tabelul 5.15. Variația densității de curent corespunzătoare maximului de putere funcție de concentrația NaBH_4 .

Concentrația	$j_{\max}(\text{aer}), [\text{mA cm}^{-2}]$	$j_{\max}(\text{O}_2), [\text{mA cm}^{-2}]$
0,125 M	29,4	105,5
0,5 M	166,7	188,8
1,0 M	150,0	163,8
1.5 M	152,2	155,5
2 M	147,7	175,0

Datele prezentate în tabelul 5.15 relevă faptul că, la creșterea concentrației borohidruirii de sodiu de la 0,125 M la 0,5 M, se produce o creștere a curentului corespunzător picului de putere de la 105,5 mA cm^{-2} la 188,8 mA cm^{-2} (în cazul utilizării oxigenului ca oxidant. Creșterea ulterioară a concentrației borohidruirii de sodiu conduce la descreșterea densității de curent corespunzătoare picului de putere indiferent de natura oxidantului utilizat.

5.2.3. Concluzii

Noutatea acestui tip de pilă de combustie este reprezentată de faptul că, în premieră, pentru construcția stratului catalitic anodic a fost utilizat aliajul Pt-Ru/C. Utilizarea unei membrane cation schimbătoare permite ridicarea temperaturii de lucru până la 100°C, din acest motiv compararea directă a performanțelor pilor DBFC echipate cu membrane cationice și respectiv anionice nu este posibilă. Cu toate acestea, efectul global al creșterii temperaturii este de intensificare a cineticii proceselor de electrod.

De asemenea, influența concentrației borohidruurii de sodiu se manifestă diferit în cele două cazuri. Membrana anion schimbătoare permite utilizarea unor soluții cu concentrații de 2 M, în timp ce membrana cation schimbătoare limitează concentrația borohidruurii folosite la 0,5 M.

În ceea ce privește oxidantul folosit, se constată că utilizarea oxigenului conduce la obținerea unor performanțe mai ridicate comparativ cu cazul în care este utilizat aerul drept oxidant.

Parametrii optimi de operare pentru celula de combustie directă cu borohidruură de sodiu:

- temperatura: 100°C;
- oxidantul folosit: oxigen;
- concentrația NaOH: 1 M;
- concentrația NaBH₄: 0,5 M.

Dezvoltări de perspectivă

- este necesară efectuarea de noi teste pentru validarea ipotezei conform căreia la anod se produce electrooxidarea simultană atât a borohidruurii de sodiu cât și a hidrogenului rezultat în urma hidrolizei borohidruurii. În acest scop ar fi necesară în prima etapă colectarea și analizarea gazelor rezultate în regiunea anodică prin cromatografie de gaz;

- determinarea cantității de hidrogen care este generată electrochimic, în condiții similare condițiilor de lucru de către același tip de catalizator ca cel utilizat în DBFC;

- măsurarea volumului de hidrogen obținut în regiunea anodică în timpul funcționării sistemului;

- diferența dintre cele două volume ne arată cantitatea de hidrogen care este electrooxidată în timpul funcționării sistemului, cât și cantitatea de combustibil care se pierde în procesul secundar de hidroliză.

- continuarea cercetărilor în vederea obținerii unor catalizatori selectivi; este de dorit ca în sistem să fie utilizate materiale catalitice care blochează procesul de hidroliză a borohidruurii asigurând însă catalizarea electrooxidării borohidruurii.

- obținerea unor membrane schimbătoare de anioni mult mai performante întrucât membrana folosită are o foarte mare rezistență internă, ceea ce afectează performanțele sistemului.

- eliminarea carbonatării NaOH (datorită CO_2 din atmosferă) prin înlocuirea acestuia cu carbonați alcalini – carbonat de litiu;

- optimizarea ansamblurilor electrod-membrană în vederea maximizării performanțelor debitate de pila de combustie;

- propunerea unui mecanism al oxidării borohidruului de sodiu, plecând de la constatarea că etapa lentă determinantă de viteză este monoelectronică.

CONCLUZII GENERALE

În primele două capitole ale prezentei teze au fost analizate datele prezentate în literatura de specialitate pentru diferitele tipuri de pile de combustie. Astfel, putem spune că, deși pilele de combustie sunt cunoscute de mai bine de 150 de ani, cercetările în acest domeniu trebuie să fie continuate în vederea creșterii randamentului acestora, simultan cu reducerea prețului de cost.

Cercetările efectuate în această perioadă demonstrează că cei mai buni catalizatori pentru procesele electrochimice care au loc în pilele de combustie sunt reprezentați de platină și de metalele platinice. Datorită prețului prohibitiv al platinei cât și al metalelor platinice, este necesară continuarea cercetărilor în vederea reducerii cantității de catalizator platinic sau chiar înlocuirea acestuia cu alte tipuri de catalizatori. Reducerea cantității de catalizator folosit la construcția electrozilor pilelor de combustie a fost realizată prin înlocuirea electrozilor clasici cu electrozi scheletați. De asemenea, în cazul pilelor de combustie care utilizează un electrolit alcalin este posibilă utilizarea unor electrozi pe bază de metale neplatinice – Ni, Cu, Ag.

Reducerea cantităților de metale platinice utilizate la construcția electrozilor este posibilă numai prin creșterea gradului de utilizare a acestora. Acest lucru se realizează prin utilizarea unor straturi catalitice în care dimensiunile particulelor sunt de ordinul nm; cea mai bună metodă de obținere a particulelor catalitice cu dimensiuni nanometrice este reprezentată de suportarea materialului catalitic pe particule de cărbune.

O altă metodă studiată în vederea creșterii gradului de eficiență a sistemelor este reprezentată de obținerea unor catalizatori selectivi; în acest fel sunt reduse sau chiar eliminate efectele nedorite ale transportului combustibilului prin membrană și oxidarea acestuia în regiunea catodică. În decursul ultimilor ani a fost

studiată posibilitatea de modificare a electrolitului polimer solid, astfel încât să fie redusă permeabilitatea acestuia la MeOH, NaBH₄. **BUPT**

În partea experimentală sunt prezentate cercetările proprii, direcționate spre:

- Obținerea electrozilor gaz difuzivi prin sprayere;
- Obținerea ansamblurilor electrod-membrană - MEA;
- Optimizarea ansamblurilor electrod-membrană - MEA - utilizate în DMFC;
- Testarea MEA dezvoltate în pilele de combustie de tip DMFC, DAMFC și DBFC;
- Studiul influenței parametrilor de lucru asupra performanțelor DMFC;
- Studiul influenței parametrilor de lucru asupra performanțelor DAMFC;
- Studiul influenței parametrilor de lucru asupra performanțelor DBFC.

Electrozii gaz difuzivi au fost obținuți prin sprayerea emulsiilor cu diferite compoziții pe un substrat confecționat din hârtie de carbon ne sau hidrofobicizată. Această tehnică permite depunerea unei game foarte largi de materiale pe suprafața substratului. Straturile depuse au o bună aderență mecanică, ceea ce permite și depunerea unor materiale incompatibile din punct de vedere al proprietăților și structurii. Tehnica utilizată este simplă și nu necesită investiții ridicate, permițând în același timp și automatizarea procesului. După confecționarea electrozilor gaz difuzivi, pe suprafața acestora a fost aplicat un strat de Nafion care are rolul de a asigura contactul între electrodul gaz difuziv și electrolitul polimer solid. Cantitatea optimă de Nafion 117 este de circa 1 mg cm⁻². Creșterea acestei cantități are ca efect introducerea unei rezistențe suplimentare la nivelul MEA, în timp ce, la utilizarea unor cantități mai mici se constată dezlipirea electrozilor de pe electrolitul polimer solid.

Ansamblurile electrod-membrană au fost confecționate prin presarea celor doi electrozi gaz difuzivi de o parte și alta a membranei și încălzirea ansamblului la temperatura de tranziție sticloasă a Nafion, ceea ce face ca cei doi electrozi să adere la suprafața membranei schimbătoare de ioni.

Din studiul de literatură efectuat am concluzionat că modul de confecționare și compoziția ansamblurilor electrod-membrană influențează în mod evident performanțele debitate de către pilele de combustie. Plecând de la aceste considerente, am efectuat un studiu de optimizare a ansamblurilor electrod-membrană, în vederea determinării compoziției optime a MEA utilizate în construcția DMFC.

În acest scop am fost confecționate un număr de opt ansambluri electrod-membrană, a căror compoziție este prezentată în tabelul umător:

MEA	Anod		Catod	
	GDL	MPL	GDL	MPL
1	Toray carbon paper (20 % PTFE)	0.5 mg cm ⁻² fără liant	Toray carbon paper (20 % PTFE)	0.5 mg cm ⁻² fără liant
2	Toray carbon paper (20 % PTFE)	0.5 mg cm ⁻² 20% N117	Toray carbon paper (20 % PTFE)	0.5 mg cm ⁻² 20% N117
3	Toray carbon paper (20 % PTFE)	0.5 mg cm ⁻² 30% N117	Toray carbon paper (20 % PTFE)	0.5 mg cm ⁻² 30% N117
4	Toray carbon paper (20 % PTFE)	0.5 mg cm ⁻² 0% PTFE	Toray carbon paper (20 % PTFE)	0.5 mg cm ⁻² 50% PTFE
5	Toray carbon paper (20 % PTFE)	0.5 mg cm ⁻² 30% PTFE	Toray carbon paper (fără PTFE)	0.5 mg cm ⁻² 30% PTFE
6	Toray carbon paper (fără PTFE)	0.5 mg cm ⁻² 30% PTFE	Toray carbon paper (20 % PTFE)	0.5 mg cm ⁻² 50% PTFE
7	Toray carbon paper (20 % PTFE)	1 mg cm ⁻² 15% PTFE	Toray carbon paper (20 % PTFE)	1 mg cm ⁻² 15% PTFE
8	Toray carbon paper (20 % PTFE)	1 mg cm ⁻² 10% PTFE	Toray carbon paper (20 % PTFE)	1 mg cm ⁻² 10% PTFE

Din analiza datelor experimentale obținute a fost stabilită compoziția optimă a ansamblului electrod-membrană utilizat pentru echiparea DMFC.

În contextul cercetărilor întreprinse, compoziția optimă a ansamblului electrod-membrană este:

BUPT**- anod:**

- stratul gaz difuziv – hârtie de carbon nehidrofobicizată;
- stratul microporos – carbon + 30 % PTFE,
 - încărcătura 0,5 mg cm⁻² carbon;
- stratul catalitic – Pt-Ru/C (60%) + Nafion
 - încărcătura 1 mg cm⁻² catalizator.

- catod:

- stratul gaz difuziv – hârtie de carbon hidrofobicizată (20 % PTFE);
- stratul microporos – carbon + 50 % PTFE,
 - încărcătura 0,5 mg cm⁻² carbon;
- stratul catalitic – Pt/C (60%) + Nafion
 - încărcătura 1 mg cm⁻² catalizator.

Totuși, cercetările în acest domeniu trebuiesc continuate în vederea reducerii cantităților de metale platinice utilizate în construcția MEA, cât și pentru obținerea unor noi tipuri de catalizatori selectivi. În același timp trebuie acționat în vederea reducerii cantităților de combustibil care traversează membrana și care este oxidat la catod.

Studiile întreprinse în cazul celor trei tipuri de pile de combustie construite au relevat faptul că performanțele acestor sisteme sunt puternic influențate de condițiile de operare:

- temperatura de lucru;
- concentrația combustibilului folosit;
- natura oxidantului folosit;
- debitul catodic;
- debitul anodic;

Modificarea parametrilor de operare are atât efecte benefice cât și efecte negative asupra performanțelor pilelor de combustie. Efectul global se traduce ca fiind suma celor două tipuri de efecte.

În cazul DMFC, se constată că performanțele acestor sisteme sunt influențate în mod evident de condițiile de operare ale sistemului (temperatura de

lucru, concentrația și debitul MeOH folosit, tipul și debitul oxidantului). Fiecare dintre parametrii de lucru prezintă atât influențe pozitive cât și negative. **BUPT**

- creșterea temperaturii influențează viteza proceselor anodice și duce la creșterea densității de putere debitate, dar, pe de altă parte duce și la intensificarea difuziei metanolului din spațiul anodic în cel catodic. Aceasta echivalează cu pierderi de combustibil și reacții secundare nedorite la nivelul catodului;

- creșterea concentrației metanolului are efecte benefice până la o anumită limită. Depășirea concentrației de 1 M induce efecte nedorite, în principal accentuarea difuziei metanolului prin membrană;

- creșterea debitului de alimentare prezintă efecte similare. Initial are loc o mărire a puterii debitate, apoi la valori mai mari decât $3,44 \text{ mL min}^{-1}$ (pentru sistemul MeOH/aer), respectiv $4,75 \text{ ml min}^{-1}$ (pentru sistemul MeOH/O₂) se remarcă o regresie a performanțelor pilelor de combustie studiate;

- natura oxidantului prezintă o influență puternică asupra performanțelor pilelor de combustie. Astfel, în toate cazurile studiate, s-au obținut rezultate net superioare la înlocuirea aerului cu oxigen;

- mărirea debitului de alimentare a oxidantului duce la creșterea densității de putere dezvoltate de pilele de combustie. Rezultatele optime s-au obținut la valori de $0,8 \text{ L min}^{-1}$, respectiv $1,2 \text{ L min}^{-1}$.

De asemenea, în determinările experimentale a fost construită și o pilă de combustie alcalină de concepție proprie. Pe baza datelor experimentale obținute se constată că pila de combustie de concepție proprie este funcțională. Pentru optimizarea performanțelor pilei s-au studiat parametrii care influențează în cea mai mare măsură caracteristicile pilei de combustie, și anume:

- natura electrozilor;
- concentrația combustibilului (metanol);
- temperatura.

Se constată că utilizarea nichelului scheletat este potrivită numai în calitate de anod, nu și de catod. Curba curent-potențial a anodului de nichel-scheletat arată că suprapotențialul pentru reacția de oxidare a metanolului este redus, adică potențialul electrodului se modifică foarte puțin odată cu creșterea intensității curentului.

Cel mai bun material electrodic pentru confecționarea catodului s-a dovedit a fi platina platinată, pe care reacția de reducere a oxigenului molecular decurge cel mai eficient. BUPT

Creșterea concentrației metanolului are ca efect creșterea tensiunii la borne și a puterii pilei de combustie, deși la o concentrație ridicată a metanolului (4 mol L^{-1}) se constată o ușoară scădere a acestora, probabil datorită difuziei metanolului în spațiul catodic.

Creșterea temperaturii duce de asemenea la o îmbunătățire a performanțelor pilei de combustie, datorită reducerii polarizării de concentrație, ca urmare a creșterii constantei de difuzie a speciei electroactive în soluția de electrolit și a micșorării grosimii stratului de difuziune.

În același timp au fost construite și pile alcaline de combustie directă a metanolului echipate cu electrozi pe bază de Ni, cât și pe bază de metale platinice și cu diferite tipuri de membrane schimbătoare de ioni. Pe baza datelor experimentale obținute se constată că aceste tipuri de pile de combustie sunt funcționale. De asemenea, se poate concluziona că utilizarea Nafion pentru construcția ansamblurilor electrod-membrană care să echipeze DAMFC nu este recomandată întrucât performanțele debitate de sistem sunt foarte scăzute comparativ cu DMFC. Această diferență poate fi explicată dacă se ține cont de mobilitatea mult mai mică a ionilor Na^+ care asigură conducția ionică la nivelul electrolitului polimer solid.

Ulterior au fost construite DAMFC echipate cu electrozi pe bază de metale platinice și electrolit polimer solid schimbător de anioni. În acest caz a fost studiată influența parametrilor de operare asupra performanțelor pilelor de combustie. Pe baza datelor experimentale putem concluziona:

- performanțele DAMFC sunt influențate în mod evident de condițiile de operare ale sistemului (temperatura de lucru, concentrația și debitul MeOH folosit);
- modificarea condițiilor de operare are ca efect o îmbunătățire a transportului MeOH în interiorul stratului catalitic cât și în interiorul membranei schimbătoare de anioni;
- creșterea concentrației peste o anumită limită are însă și efecte nedorite deoarece conduce la creșterea cantității de MeOH care traversează membrana ceea ce echivalează cu scăderea performanțelor sistemului;

- o influență foarte mare o are tipul oxidantului folosit, astfel în cazul utilizării oxigenului performanțele sistemului sunt sensibil mai mari. **BUPT**

E.H.Yu raporta în 2004 obținerea unei densități maxime de putere de 10 mW cm⁻², pentru o pilă al cărei anod era echipat cu un strat catalitic pe bază de Pt/C (60% metal activ și o încărcătură de 2,19 mg cm⁻²) și stratul catalitic catodic cu încărcătura de 2,07 mg cm⁻². Pila pe care am construit-o, debita în condiții similare de operare o putere de 12,65 mW cm⁻², pentru straturi catalitice cu încărcătura de 1 mg cm⁻².

Practic, în cazul pilei construite de mine am reușit ca prin reducerea la jumătate a cantității de catalizator utilizate să obțin densități maxime de putere mai mari. Acest fapt poate fi explicat prin modul diferit în care au fost construiți electrozii utilizați în DAMFC.

Ulterior au fost construite și studiate pile de combustie directă cu borohidruură de sodiu echipate atât cu membrană schimbătoare de cationi, cât și cu membrană schimbătoare de anioni. În ambele cazuri pilele de combustie au fost echipate cu catalizatori pe bază de metale platinice. Pentru prima dată anozii acestor sisteme au fost construiți pe bază de aliaj Pt – Ru suportat pe carbon și în același timp în construcția acestor pile a fost utilizată pentru prima dată o membrană schimbătoare de anioni (ADP –Morgane, Solvay). Pilele de combustie directă cu borohidruură de sodiu construite până acum erau echipate cu straturi catalitice anodice pe bază de Pt, Au, Ir. Datele experimentale au demonstrat că aceste pile de combustie sunt funcționale și permit obținerea unor performanțe superioare celor realizate de către pilele construite până acum, în cazul utilizării unor cantități de 1 mg cm⁻² catalizator.

În cazul DBFC echipate cu membrană anion schimbătoare pe baza datelor experimentale putem concluziona că:

- performanțele DBFC sunt influențate în mod evident de condițiile de operare ale sistemului, în principal de temperatura de lucru și de concentrația borohidruurii folosite;
- creșterea temperaturii are ca efect o intensificare a cineticii proceselor de electrod;
- creșterea concentrației conduce la îmbunătățirea performanțelor anodului prin asigurarea unei mai bune difuzii a combustibilului la nivelul stratului catalitic;

- o influență foarte mare o are tipul oxidantului folosit; astfel în cazul utilizării oxigenului performanțele sistemului sunt sensibil mai mari. **BUPT**

- creșterea concentrației electrolitului folosit conduce la scăderea performanțelor sistemului datorită creșterii vîscozității soluției ceea ce îngreunează procesul de difuzie a combustibilului în interiorul stratului catalitic. În urma cercetărilor întreprinse s-a constatat că ideal este să se utilizeze o soluție de NaOH cu concentrația 1 M (în cazul soluțiilor mai diluate procesul de hidroliză a NaBH_4 decurge foarte violent)

- parametrii optimi de operare pentru celula de combustie directă cu borohidruă de sodiu:

- temperatura: 60°C ;
- oxidantul folosit: oxigen;
- concentrația NaOH: 1 M;
- concentrația NaBH_4 : 2 M.

Utilizarea unei membrane cation schimbătoare permite ridicarea temperaturii de lucru până la 100°C , din acest motiv compararea directă a performanțelor pilelor DBFC echipate cu membrane cationice și respectiv anionice nu este posibilă. Cu toate acestea, efectul global al creșterii temperaturii este de intensificare a cineticii proceselor de electrod.

De asemenea, influența concentrației borohidruții de sodiu se manifestă diferit în cele două cazuri. Membrana anion schimbătoare permite utilizarea unor soluții cu concentrații de 2 M, în timp ce membrana cation schimbătoare limitează concentrația borohidruții folosite la 0,5 M.

În ceea ce privește oxidantul folosit, se constată că utilizarea oxigenului conduce la obținerea unor performanțe mai ridicate comparativ cu cazul în care este utilizat aerul drept oxidant.

Parametrii optimi de operare pentru celula de combustie directă cu borohidruă de sodiu:

- temperatura: 100°C ;
- oxidantul folosit: oxigen;
- concentrația NaOH: 1 M;
- concentrația NaBH_4 : 0,5 M.

Pilele de combustie construite și testate prezintă o bună stabilitate în timp, permițând generarea de electricitate pentru un timp îndelungat.

212 Concluzii generale

În cazul pilelor de combustie directă cu borohidru^{RUPT} de sodiu se poate constata că prin utilizarea unei membrane schimbătoare de anioni (ADP Morgan) performanțele sunt cu mult mai mari față de sistemele echipate cu membrană schimbătoare de cationi (N 117), în cazul în care ambele tipuri de pile de combustie funcționează în aceleași condiții.

Pentru sistemele echipate cu membrană schimbătoare de cationi (N 117), în literatura de specialitate a fost raportată obținerea unor densități maxime de putere cuprinse între 25 și 90 mW cm⁻². Pilele de combustie pe care le-am construit au permis obținerea unor densități maxime de putere de circa 103 mW cm⁻², pentru pilele echipate cu electrozi în care cantitatea de catalizator a fost de 1 mg cm⁻².

Bibliografie

1. Liviu Oniciu, *Pile de combustie*, Editura Științifică, București, 1971.
2. Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Editions, 1998 Electronic Release.
3. <http://www.hydrogeneconomy.gc.ca/learnmore/en/science/fuelcells/sub-a.html>.
4. <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/origins/origins.htm>.
5. Helge Kragh, *Confusion and Controversy: Nineteenth-Century Theories of the Voltaic Pile*, pp. 133-157 in F. Bevilacqua and L. Fregonese, eds., *Nuova Voltiana: Studies on Volta and his Times*, vol. 1 (2000).
6. <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/origins/orig1.htm>.
7. http://www.princeton.edu/~chm333/2002/spring/FuelCells/fuel_cells-history.shtml.
8. <http://www.fuelcelltoday.com/FuelCellToday/EducationCentre/EducationCentreExternal/EduCentreDisplay/0,1741,History,00.html>.
9. <http://www.sae.org/technology/fuelcells-history.htm>.
10. <http://historywired.si.edu/object.cfm?ID=223>.
11. http://www.fctec.com/fctec_history.asp.
12. <http://www.nzase.org.nz/scicon/Fuel%20Cells/HistoryofAlkaliFuelCells.htm>.
13. <http://www.hq.nasa.gov/office/pao/History/SP-4203/ch7-4.htm#source33>.
14. <http://www.fuelcelltoday.com>.
15. <http://fr.toyota.ch>.
16. <http://www.toyota.co.jp/en/>.
17. Fuel Cell Handbook, EG&G Services, Parson Inc. Science Applications International Corporation, October, 2000.
18. Fuel cells buletin, ISSN 1464 – 2859, January, 2003.
19. <http://www.navc.org/fuelcellbuses.html>.
20. Angela Psoma, Guntel Sattler, *Fuel cell systems for submarines: from the first idea to serial productions*, *Journal of power sources*, 106 (2002), 381 – 383.
21. www.electrcauto.com.
22. <http://science.howstuffworks.com/fuel-cell1.htm>.
23. Fuel Cell Handbook, EG&G Technical Services, Inc. Science Applications International Corporation, November, 2002.
24. Liviu Oniciu, *Chimie fizică – Electrochimie*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1974.
25. N.Vaszilcsin, *Noțiuni de electrochimie*, Ed. Politehnica, Timișoara, 2004.
26. Liviu Oniciu, Eleonora Maria Rus, *Surse electrochimice de putere*, Editura Dacia, Cluj – Napoca, 1987.
27. S.Muscalu, V.Platon, *Pile de combustie*, Ed. Tehnică, București, 1989.
28. Sleem-ur-Rahman, M.A.Al-Saleh, A.S.Al-Zakri, S.Gultekin, *Journal of Applied Electrochemistry* 1997, 27 pag. 215.
29. W.Jenseit, A.Khalil, H.Wendt, *Journal of Applied Electrochemistry* 1990, 20 pag. 893.
30. E. Gülzow, M. Schulze, G. Steinhilber, *Journal of Power Sources*, 106, (2002) 126 – 135;
31. M.A.Al-Saleh, S.Gultekin, A.S.Al-Zakri, A.A.A.Khan, *International Journal of Hydrogen Energy* 1996, 21 pag. 657.

32. S.Rowshanzamir, M.Kazemein, *Journal of Power Sources* 2000, 88 pag 262.
33. W. Jenseit, A. Khalil, H. Wendt, *Journal of Applied Electrochemistry* 1997, 20 pag. 893.
34. <http://www.hq.nasa.gov/office/pao/History/SP-4203/ch7-4.htm>
35. J.H.Tian, F.B.Wang, Z.Q.Shan, R.J.Wang, J.Y.Zhang, *Journal of Applied Electrochemistry* 2004, 34 pag. 461.
36. A.Fischer, J.Jindra, H.Wendt, *Journal of Applied Electrochemistry* 1998, 28 pag. 272.
37. Y.G.Yoon, T.H. Yang, G.G. Park, W.Y. Lee, C.S. Kim, *Journal of Power Sources* 2003, 118 pag. 189.
38. V.Mehta, J.S.Cooper, *Journal of Power Sources* 2003, 114 pag. 32.
39. S.Gamburzev, A.J.Appleby, *Journal of Power Sources* 2002, 107 pag. 5.
40. S. Wasmus, A. Kuver, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1999, 461 pag 14;
41. E.W.Justi and A.W.Winsel, *Brit. Patent* 821.688 (1955)
42. J.E.Wynn, *Proc.Ann.Power Sources Conf.* 1960, 14 pag 55.
43. J.N.Murray and P.G.Grimes, in *Fuel Cells*, American Insitute of Chemical Engineers, New York, 1963.
44. Junhua Jiang, Anthony Kucernak, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2005, 576 pag. 223.
45. A.S.Arico, S. Srinivasan, V. Antonucci, *Fuel cells* 2001, 1 pag 133.
46. Tripkovic, A.V., et al., *Electrochimica Acta* 2002, 47 pag. 3707.
47. C.Coutanceau, A.F.Rakotondrainibe, A.Lima, E.Garnier, S.Pronier, J.-M.Leger, C.Lamy, *Journal of Applied Electrochemistry* 2004, 34 pag. 61.
48. M.A.Abdel Rahim, M.W.Khalil, and H.B.Hassan, *Journal of Applied Electrochemistry* 2000, 30 pag. 1151.
49. A.Heinzel, V.M.Barragan, *Journal of Power Sources* 1999, 84 pag. 70.
50. M.A.Smit, A.L.Ocampo, M.A.Espinosa-Medina, P.J.Sebastian, *Journal of Power Sources* 2003, 124 pag. 59.
51. L.J.Hobson, Y.Nakano, H.Ozu, S.Hayase, *Journal of Power Sources* 2002, 104 pag. 79.
52. D.H.Jung, S.Y.Cho, D.H.Peck, D.R.Shin, J.S.Kim, *Journal of Power Sources* 2002, 106 pag. 173.
53. S. Surampudi, S.R. Narayanan, E. Vamos, H. Frank, G. Halpert, A.L. Conti, J. Kosek. G.K.S. Prakash, G.A. Olah, *Journal of Power Sources* 1994, 47-3 pag. 377;
54. A.K. Shukla, P.A. Christensen, A.Hamnett, M.P.Hogarth, *Journal of Power Sources* 1995, 55 pag. 87;
55. N. Nakagawa, Y. Xiu, *Journal of Power Sources* 2003, 118 pag 248;
56. S.C. Thomas, X. Ren, S. Gottesfeld, P. Zelenay, *Electrochimica Acta* 2002, 47 pag 3741;
57. C. Lim, C. Y. Wang, *Journal of Power Sources* 2003, 113 pag. 145;
58. D.H. Jung, C.H. Lee, C.S. Kim, D.R. Shin, *Journal of Power Sources* 1998, 71 pag 169;
59. G.Q. Lu, C.Y. Wang, *Journal of Power Sources* 2004, 134 pag. 33;
60. H. Dohle, J. Divisek, J. Mergel, H.F. Oetjen, C. Zingle, D. Stolten, *Journal of Power Sources* 2002, 105 pag. 274;
61. K. Scott, W. Taama, J. Cruickshank, *Journal of Power Sources* 1997, 65 pag. 159;
62. J.H. Liu, M.K. Jeon, W.C. Choi, S.I Woo, *Journal of Power Sources* 2004, 137 pag 222;
63. J. Zeng, J.Y. Lee, W. Zhou, *Applied Catalysis A*, disponibil online 18 Mai 2006;
64. Z. Qi, A. Kaufman, *Journal of Power Sources* 2002, 111 pag. 181;

65. D.P. Wilkinson, J. St-Pierre, *Journal of Power Sources* 2003, 113 pag. 101;
66. J. Chen, T. Matsuura, M. Hori, *Journal of Power Sources* 2004, 131 pag. 150PT
67. E. Passalacqua, F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, L. Giorgi, *Electrochimica Acta* 2001, 46 pag. 799;
68. S. Escribano, J.F. Blachot, J. Etheve, A. Morin, R. Mosdale, *Journal of Power Sources* 2006, 156-1 pag. 8;
69. V.Gurau, M.J. Bluemle, E.S. DeCastro, Y.M. Tsou, J.A. Mann Jr., t.a. Zawodzinski Jr., *Journal of Power Sources* 2006, 160-2 pag. 1156;
70. A. Oedegaard, C. Hebling, A. Schmitz, S. Moller-Holst, R. Tunold, *Journal of Power Sources* 2004, 127 pag. 187;
71. M. Neergat, A.K. Shukla, *Journal of Power Sources* 2002, 104 pag. 289;
72. Y.H. Pan, *Journal of Power Sources* – disponibil online, 2006;
73. www.fctec.com/fctec_types_afc.asp;
74. <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/alk/alkmain.htm>;
75. K. Matsuoka, Y. Iriyama, T. Abe, M. Matsuoka, Z. Ogumi, *Journal of Power Sources* 2005, 150 pag. 27;
76. E.H.Yu, K. Scott, *Journal of Power Sources* 2004, 137 pag 248;
77. Eileen Hao Yu, Teză de doctorat - Developement of direct methanol alkaline fuel cells, School of Chemical Engineering and Advanced Materials, University of Newcastle upon Tyne, 2003;
78. M. Watanabe, S. Motoo, *Electroanalytical chemistry and Interfacial Electrochemistry* 1975, 60 pag. 267;
79. G.T. Burstein, C.J. Barnett, A.R. Kucernak, K.R. Williams, *Catalysis Today* 1997, 38 pag. 425;
80. B.H. Liu, Z.P. Li, K. Arai, S. Suda, *Electrochimica Acta* 2005, 50 pag. 3719;
81. A. Oedegaard, *Journal of Power Sources* 2006, 157 pag. 244;
82. C.P. Leon, F.C. Walsh, D. Pletcher, D.J. Browning, J.B. Lakerman, *Journal of Power Sources* 2006, 155 pag. 172;
83. S.C Amedola, S.L. Sharp-Goldman, M.S. Janjua, N.C. Spencer, M.T. Kelly, P.J. Petillo, M. Binder, *International Journal of Hydrogen Energy* 2000, 25 pag. 969;
84. Y. Kojima, K. Suzuki, K. Fukumoto, Yasuaki Kawai, M. Kimbara, H. Nakanishi, S. Matsumoto, *Journal of Power Sources* 2004, 125 pag 22;
85. J.H. Wee, *Journal of Power Sources* 2006, 155 pag. 329;
86. S.C Amedola, P. Onnerud, M.T. Kelly, P.J. Petillo, S.L. Sharp-Goldman, M. Binder, *Journal of Power Sources* 1999, 84 pag. 130;
87. B.S. Richardson, J.F. Birdwell, F. G. Pin, J.F. Jansen, R.F. Lind, *Journal of Power Sources* 2005 145 pag. 21;
88. J.B. Lakeman, A. Rose, K.D. Pointon, D.J. Browning, K.V. Lovell, S.C. Waring, J.A. Horsfall, *Journal of Power Sources* , disponibil online 3 Februarie 2006;
89. M.E. Indig, R.N. Snyder, *Journal of Electrochemical Society* 1962, 109 pag. 1104;
90. Z.P. Li, B.H. Liu, K. Arai, S. Suda, *Journal of The Electrochemical Society* 2003, 150 (7) pag. A868;
91. B.H. Liu, Z.P. Li, K. Arai, K. Asaba, S. Suda, *Journal of Power Sources* 2004, 126 pag. 28;
92. H. Cheng, K. Scott, *Journal of Power Sources* 2006, 160-1 pag. 407;
93. J.H. Kim, H.S. Kim, Y.M Kang, M.S. Song, S. Rajendran, S.C. Han, D.H Jung, J.Y Lee, *Journal of The Electrochemical Society* 2004, 151 pag. A1039;
94. S.-G.Kim, S.P.Yoon, J.Han, S.W.Nam, T.-H.Lim, I.H.Oh, S.-A.Hong, *J.Power Sources* 2002, 110 pag. 80;

95. S.P.Yoon, J.Han, S.W.Nam, T.-H.Lim, I.H.Oh, S.-A.Hong, Y.- S.Yoo, H.C.Lim J.Power Sources 2002, 106 pag. 160; **BUPT**
96. M. J.Escudero, E.Honta'n, S.Schwartz, M.Boutonnet, L.Daza, J.Power Sources 2002, 106 pag. 206;
97. J.Soler, T.Gonzalez, M. J.Escudero, T.Rodrigo, L.Daza, J.Power Sources 2002, 106 pag. 189;
98. A.K. Shukla, C.L. Jackson, K. Scott, G. Murgia, Journal of Power Sources 2002, 11 pag 43;
99. C.L. Jackson, Teza de doctorat, Performance and Optimisation of the DMFC, School of Chemical Engineering and Advanced Materials, University of Newcastle upon Tyne, 2006;
100. N. Vaszilcsin, A. Kellenberger, M. Nemes, N. Duțeanu, M.Dan, Chem. Bull. "Politehnica" Univ. (Timișoara) 2004, 49 pag 66;
101. M. Niculescu, N. Vaszilcsin, M. Bîrzescu, P. Budrugeac, E. Segal, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2001, 63 pag. 181;
102. A. Degen, J. Macek, NanoStructured Materials 1999, 12 pag 225;
103. A.S. Arico, P.creti, V. Baglio, E. Modica, V. Antonucci, Journal of power sources 2000, 91 pag. 202;
104. T.Nguyen, J.Electrochem.Soc 1996, 143-5 pag. L103;
105. C.W.Wong, T.S. Zhao, Q.Ye, J.G. Liu, Journal of Power Sources 2006, 155 pag. 291;
106. M. Han, S.H. Chan, S.P. Jiang, Journal of Power Sources, disponibil online;
107. V. Gurau, M.J. Bluemle, E.S. de Castro, Y.M Tsou, J.A. Mann Jr, T.A. Zawodzinski Jr., Journal of Power Sources, disponibil online;
108. J.G. Pharoah, Journal of Power Sources 2005, 144 pag 77;
109. S. Escribano, J.F. Blachot, J. Etheve, A. Morin, R. Mosdale, Journal of Power Sources 2006, 156 – 1 pag. 8;
110. F. Lufrano, E. Passalacqua, G. Squardito, A. Patti, L. Giorgi, Journal of Applied Electrochemistry 1999, 29 pag. 445;
111. http://www.etek-inc.com/custom/product_B.php?prodid=16;
112. M.S. Wilson, S. Gottesfeld, Journal of Applied Electrochemistry 1992, 22 pag. 1;
113. S. Escribano, Perre Aldebert, Solide state ionics 1995, 77 pag. 318;
114. L. Giorgi, E. Antolini, A. Pozio, E. Passalacqua, Electrochimica Acta 1998, 43 pag. 3675;
115. H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, D.P. Wilkinson, Journal of Power Sources 2006, 155 pag. 95;
116. Z. Liu, I.M. Gan, L. Hong, W. Chen, J.Y. Lee, Journal of Power Sources 2005, 139 pag. 73;
117. Y. Liang, H. Zhang, H. Zhong, X. Zhu, Z. Tian, D. Xu, B. Yi, Journal of Catalysis 2006, 238 pag. 468;
118. V. Radmilovic, H.A. Gasteiger, P.N. Ross Jr., Journal of Catalysis 1995, 154 pag. 98;
119. I. Dobrosz, K. Jiratova, V. Pitchon, J.M. Rynkowski, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2005, 234 pag. 187;
120. <http://epswww.unm.edu>;
121. C. Heitner-Wirguin, Journal of Membrane Science 1996, 120 pag. 1;
122. www.lanl.gov (Los Alamos National Laboratory – USA);
123. www.dupont.com;

124. X. Ren, T.A. Zawodzinski, F. Uribe, H. Dai, S. Gottesfeld, în: S. Gottesfeld, G. Halpert, A.R. Landgrebe, Proton Conducting Membrane Fuel Cells, *Electrochemical Society Proceedings Series*, Pennington, NJ, 1995, pag 284;
125. N.M. Markovic, H.A. Gastinger, P.N. Ross jr, X.Jiang, I. Villegas, M.J. Weaver, *Electrochimica Acta* 1995, 40 pag. 91;
126. K. Matsuoka, Y. Iriyama, T. Abe. M. Matsuoka, Z. Ogumi, *Journal of Power Sources* 2005, 150 pag. 27;
127. L.R. Jordan, A.K. Shuikla, T. Behrsing, N.R. Avery, B.C. Muddle, M. Forsyth, *Journal of Power Sources* 2000, 86 pag 250;
128. V. Mishra, F. Yang, R. Pitchumani, *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 2004, 1 pag 2;
129. Z. Qi, A. Kaufman, *Journal of Power Sources* 2002, 110 pag. 177;
130. E.H. Yu, K Scott, *Electrochemistry Communications* 2004, 6 pag. 361;
131. N. Duțeanu, N. Vaszilcsin, A. Kellenberger, M. Dan, M. Bărbătei, *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. (Timișoara)* 2005, 50 pag 1;
132. Narcis Duțeanu, Nicolae Vaszilcsin, Keith Scott, *Rev. Chim. (București)* în curs de publicare.
133. A. Kellenberger, N. Vaszilcsin, N. Duteanu, *Proceedings of the microCAD 2005 International Scientific Conference, University of Miskolc, 10-11 March, 2005*, pag. 59;
134. F. Vigier, C. Coutanceau, A. Perrard, E.M. Belgsir, C. Lamy, *Journal of Applied Electrochemistry* 2004, 34 pag. 439;
135. N Duteanu, G Vlachogiannopoulos, E H Yu and K Scott, *Journal of Power Sources*, în curs de publicare;
136. M.R. Shivhare, C.L. Jackson, N.M. Duțeanu, K. Scott, E.B. Martin, *Proceeding of the H₂Expo International Conference and Trade Fair on Hydrogen and Fuel Cell Technologies, October 25 – 26, 2006, Hamburg*;
137. N.M. Duteanu, M.R. Shivhare, C.L. Jackson, K. Scott, E.B. Martin, *Fuel for the future, prezentată la Nordic PEMFC 06, September 25 – 27 2006 – Stockholm*;
138. Duțeanu Narcis, Kellenberger Andrea, Vaszilcsin Nicolae, Pleșu Nicoleta, Bărbătei Maria, *Analele Univ. "Aurel Vlaicu", Arad, Seria Chimie*, 2006;
139. G.Q. Lu, C.Y. Wang, *Journal of Power Sources* 2004, 134 pag. 33.
140. Andrea Kellenberger, Teză de doctorat – Studii asupra procesului de obținere a electrozilor schelețați prin metoda pulverizării termice și caracterizarea lor, *Universitatea „POLITEHINCA” Timișoara, Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului*, 2004.
141. A. Kellenberger, N. Vaszilcsin, W. Brandl, N. Duțeanu, *International Journal of Hydrogen Energy*, în curs de publicare.