



A XII-a Conferință Națională multidisciplinară – cu participare internațională
"Profesorul Dorin PAVEL – fondatorul hidroenergeticii românești",
SEBEȘ, 2012

CERCETĂRI PRIVIND ELECTROLIZORUL CELULEI DE COMBUSTIE CU CONȚINUT DE ELECTROLIT SOLID POLIMERIZAT

Alexandrina ZUZA, Cristina Daniela DEAC, Ioan BIRIȘ

RESEARCH ON SOLID POLYMER ELECTROLYTE ELECTROLYSER OF THE FUEL CELL

This study analyzes the solid polymer electrolyte electrolyser of the fuel cell, the theoretical model description and efficiency of the SPE fuel cell water electrolysis and theoretical aspect of the Butler-Volmer equation. The model description is used to understand the effects of the parameters on SPE fuel cell water electrolysis. Recent studies have demonstrated the importance of the current exchange at the anode chambers and the phenomena at the anode membrane interface, which is the key point of the entire efficiency of water electrolysis.

Cuvinte cheie: hidrogen, electroliza apei, SPE, electrolizor SPE,
Nafion
Keywords: hydrogen, water electrolysis, SPE, SPE electrolyser,
Nafion

1. Introducere

Nevoia de hidrogen este tot mai mare odată cu dezvoltarea noilor tehnologii bazate pe hidrogen. Acesta poate fi produs din diferite surse, însă electroliza apei este cea mai ușoară și practică sursă de producție a hidrogenului la ora actuală, [1].

Procesul chimic implicat în electroliza apei de descompunere a moleculelor de apă pentru producerea hidrogenului și a oxigenului, poate fi văzut ca și procesul invers pe care se bazează celula de combustie cu Membrană Schimbătoare de Protoni. (PEM). Din această observație a rezultat ideea folosirii unei membrane solide ca și membrană electrolizoare, precum acidul perfluorosulfonic polimeric, cunoscut sub numele de Nafion[®] (figura 1). Dezvoltat în 1970 de către DuPont, materialul Nafion[®] constă din lanțuri de politetrafluoretilenă (PFTE), cunoscute sub numele de Teflon[®] care formează coloana vertebrală a membranei, [6]. O caracteristică interesantă a materialului Nafion[®] este aceea că lanțurile lungi de molecule sunt hidrofobe (resping apa), iar lanțurile sulfonate secundare sunt extrem de higrofile (atrag apa). Pentru ca membrana să conducă ionii eficient lanțurile laterale sulfonice trebuie să absoarbă cantități mari de apă. În aceste regiuni hidrate, ionii de hidrogen din grupurile de acid sulfonic pot circula liber, permițând membranei de a transfera ionii de hidrogen sub forma ionilor hidrați dintr-o parte a membranei la alta, [2].

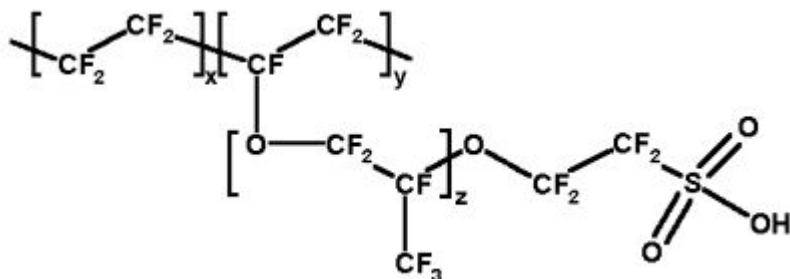


Fig.1 Structura chimică a acidului perfluorosulfonic polimeric, Nafion

Cercetările recente au arătat o performanță mai bună a celulelor de combustie cu membrană compozită de tip Nafion-SzrO₂ față de cea de uz comercial Nafion 115, [4]. Celula de combustie cu conținut de Electrolit Solid Polimerizat (SPE) este considerată a fi o tehnologie mult mai interesantă față de alternativa convențională a celulelor de combustie cu electrolit alcalin.

Avantajele tehnologiei celulei de combustie cu conținut de SPE față de cea cu electrolit alcalin sunt bine stabilite: puritate ridicată a gazului (mai mult de 99,998 % pentru hidrogen), posibilitatea producerii gazelor comprimate (până la 200 barr sau mai mult), nivel crescut de siguranță (fără circulația electrolitului caustic), masă mult mai mică precum dimensiuni generale mai mici și consum energetic semnificativ mai mic. Electrolizorul SPE utilizează ca și catalizator anodic oxizi de

metale nobile precum Ru și Ir, datorită conductivității electrice, stabilității chimice și termale. Pentru evoluția reacției hidrogenului, platina furnizează cea mai bună performanță și este folosită de obicei ca și catalizator catodic [4].

2. Ecuațiile de echilibru de conservare a stării - descrierea modelului celulei de combustie cu SPE

Conform [3] se consideră un proces electrochimic ideal acela în care toate speciile implicate în electroliză sunt guvernate de Legea lui Faraday. Legile arată proporționalitatea dintre cantitatea schimbată chimic produsă de curentul electric la limita dintre electrod și electrolit și cantitatea de electricitate folosită. De asemenea cantitatea schimbată chimic produsă de aceeași cantitate de curent electric în diferite substanțe este proporțională cu echivalentul lor gram. Intensitatea curentului electric, notat cu I (A), care trece printre doi electrozi paraleli de suprafață A (m^2), reprezintă electronii care rezultă din reacția de oxidare la anod și cea de reducere la catod.

Intensitatea curentului electric, I este legată de cantitatea de sarcină prin următoarea ecuație:

$$I(A) = \frac{dq}{dt} \quad (1)$$

unde: q – cantitatea de electricitate, [C];

I – intensitatea curentului electric, [A];

t – timpul de electroliză, [s];

A – suprafața electrodului, [m^2];

Apa este consumată la anod sub forma:

$$N_{H_2O, \text{int}} - N_{H_2O, \text{ext}} = \frac{J}{2F} \quad (2)$$

Oxigenul și hidrogenul sunt produși sub forma:

$$N_{H_2, \text{ext}} - N_{H_2, \text{int}} = \frac{J}{2F} \quad (3)$$

$$N_{O_2, \text{ext}} - N_{O_2, \text{int}} = \frac{J}{4F} \quad (4)$$

unde: J – densitatea curentului total ($A \cdot m^{-1}$), $J = \frac{I}{A}$

F – constanta lui Faraday ($C \text{ mol}^{-1}$)
 N_k – densitatea fluxului molar a speciilor ($\text{mol m}^{-1} \text{ s}$), $k = \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{O}_2$.

3. Cinetica electrozilor și ecuația lui Butler-Volmer

Cinetica electrozilor poate fi modelată prin incorporarea schimbului de curent. Expresia Butler-Volmer, care derivă din cinetica electrolizei apei, este utilizată pentru reacția generală electrochimică la anod [3].

Densitatea curentului anodic poate fi exprimată ca fiind:

$$J_a = J_a^{\text{ref}} \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^0} \right)^{\beta_1} \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^0} \right)^{\beta_2} \left[\exp \left(\frac{\alpha_a v_e - F \eta_a}{RT} \right) - \exp \left(- \frac{\alpha_c v_e - F \eta_a}{RT} \right) \right] \quad (5)$$

Densitatea curentului catodic este :

$$J_c = J_c^{\text{ref}} \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0} \right)^{\beta_3} \left[\exp \left(\frac{\alpha_c v_e - F \eta_c}{RT} \right) - \exp \left(- \frac{\alpha_a v_e - F \eta_c}{RT} \right) \right] \quad (6)$$

unde: J_a, J_c – densitatea curentului la anod respectiv la catod [$A \text{ m}^{-2}$];

$p_{\text{H}_2}, p_{\text{O}_2}, p_{\text{H}_2\text{O}}$ – presiunea parțială a diferitelor specii la faza de gaz;
 p^0 – presiunea standard, (bar);

$p_{\text{H}_2\text{O}}^0$ – presiunea vaporilor de apă la temperatura de lucru, (bar);

v_e – coeficienții stoichiometrici a reacției;

$J_a^{\text{ref}}, J_c^{\text{ref}}$ – coeficienții schimbului densității curentului de referință la anod și catod;

α_a, α_c – coeficienții sarcinilor de transfer ale catodului și anodului;

η_a, η_c – potențialul electric anodic și catodic;

4. Descrierea modelului electrochimic

Dacă considerăm procesul la condiții standard și densitatea curentului electric aceeași prin toate rezistențele legate în serie putem scrie:

$$J_a = J_c = J \quad (7)$$

$$J = -\sigma_{\text{PEM}} \frac{d\Phi}{dx}, \quad (8)$$

unde: σ_{PEM} – conductivitatea ionică a membranei solide, [S/m];

Φ - potențialul electric al membranei;
 x - direcția lineară de-a lungul celulei electrolizei care începe de la anod;

Circuitul echivalent de tensiune pentru SPE este:

$$E = E_0 + \eta_a - \eta_c + \eta_{SPE} + \eta_s \quad (9)$$

unde: E_0 – potențialul electric al celulei lui Nerst ;

E – suma tuturor tensiunilor;

η_a , η_c - potențialul electric anodic și catodic;

η_{SPE} - potențialul electric al membranei;

η_s - rezistența de interfață;

5. Tensiunea și eficiența celulei de combustie SPE

Pierderile primare, care contribuie la o reducere a tensiunii în celulă sunt: pierderile de activare, amestecul de combustibil și a curenților interni, pierderile ohmice și pierderi de concentrație, [7].

Pentru a fi evaluată eficiența electrolizei celulei de combustie cu conținut de SPE, se introduce densitatea puterii ca fiind produsul dintre tensiunea celulei și densitatea curentului:

$$P = J E \quad (10)$$

Eficiența teoretică este calculată ca și coeficientul tensiunii totale raportat la tensiunea lui Nerst:

$$\varepsilon_{\text{electrolizor}} = \frac{E}{E_0} \quad (11)$$

6. Concluzii

- ■ Modelele teoretice prezentate sunt importante pentru a înțelege efectul anumitor parametri asupra electrolizei celulei de combustie cu conținut de SPE.
- ■ Studiile recente au arătat că odată cu creșterea grosimii membranei celulei crește și tensiunea celulei, lucru nesurprinzător, considerând faptul că rezistența la curentul ionic scade odată cu grosimea membranei, așadar o membrană mai subțire prezintă o rezistență mai mare, iar o membrană mai groasă prezintă o rezistență mai mică.

- ■ Importanța schimbului de curent la anod și fenomenul de la interfață membranei și anod sunt puncte cheie pentru întreaga eficiență a electrolizei celulei de combustie cu conținut de SPE.
- ■ Materialul compozit Nafion- S_zrO₂ se dovedește a avea o performanță mai bună pentru eficiența celulei de combustie, decât cea simplă, de tip comercial Nafion 115.
- Dezvoltarea unui instrument matematic ar putea ajuta la optimizarea diferitelor părți din electroliza celulei de combustie cu conținut de SPE.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Furu, L., *Analiza diferitelor metode de obținere a hidrogenului*, Știință și Inginerie, an XI, vol. 20, 2011, pag.115-120.
- [2] Cook, B., *An Introduction to Fuel Cells and Hydrogen Technology*, Heliocentris, Vancouver, 2001, pag.19-22.
- [3] Laoun, B., *Theoretical Investigation on Solid Polymer Electrolyte Water Electrolysis*, WIH2, 2007.
- [4] Siracusano, S., et al, *Investigation of Composite Nafion/Sulfated Zirconia Membrane for Solid Polymer Electrolyte Electrolyzer Applications*, *International Journal. Electrochemical. Science*, vol.7, 2012, pag 1532-1542.
- [5] Labou, D., et al, *Performance of laboratory polymer electrolyte membrane hydrogen generator with sputtered iridium oxide anode*, *Journal of Power Sources*, vol. 185, 2008, pag. 1073–1078.
- [6] Thomas, S., Zalowitz, M., *Fuel cells-Green power*, Los Alamos National Laboratory, 2002, pag 7-14.
- [7] Papagiannakis, I, „Studying and Improving the Efficiency of Water Electrolysis Using a Proton Exchange Membrane Electrolyser”, Faculty Of Mechanical Engineering In Strathclyde University, 2005

Masterand, licențiat Știința Mediului, Alexandrina ZUZA
 email: alexandrina.bosley@gmail.com
 Șef lucr.Dr.Ing. Cristina Daniela DEAC
 Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca, membru AGIR
 Prof.Dr.Ing. Ioan BIRIȘ
 Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca, membru AGIR