

Mikkel Juul Larsen:

Undersøgelse af alternative kulstof typer til katalysatorbæremateriale i brændselsceller

Brændselsceller anses for at blive en vigtig brik i fremtidens grønne energiforsyning, idet de er ideelle energikilder i mange store som små apparater og anlæg. I en brændselscelle kan energien i et brændsel omsættes direkte til elektricitet med en meget høj virkningsgrad, og processen er lydløs og forureningsfri. Den type af brændselsceller, der har flest anvendelsesmuligheder, er polymerbrændselscellen (PEMFC). I en PEMFC omdannes brint og ilt til vand og elektricitet i to elektrodeprocesser ved en temperatur på 60-80 °C. For at få reaktionerne til at forløbe er en effektiv katalysator nødvendig, især i katoden, hvor ilt reduceres. Katalysatoren er ofte platin, som er et kostbart materiale, og derfor ønskes det at udnytte det bedst muligt. Det er derfor almindeligt at anvende det i nanopartikulær form, hvorved det aktive overfladeareal bliver stort. For at opnå små, stabile partikler, fastgøres det på et bæremateriale, der som oftest er kulstoffsart (CB). Selvom dets store overfladeareal og gode forankringsegenskaber gør det til et velegnet materiale til formålet, kan det nedbrydes i brændselscellens miljø. Alternative materialer med større holdbarhed, men lige så god (eller bedre) evne som CB til at binde katalysatoren som små partikler, er derfor efterstræbte. Blandt sådanne alternativer er højtstrukturerede kulstof typer såsom grafitiseret CB, kulstofnanorør (CNT) og kulstofnanofibre (CNF).

I projektet er en række forskellige materialer, som muligvis vil kunne erstatte de traditionelt anvendte materialer i katalysatorkompositten, blevet undersøgt. Undersøgelsen omfatter 13 kulstofprøver, som adskiller sig fra hinanden enten ved deres kulstofftype eller den behandling, der er blevet foretaget på dem, samt 11 prøver, som er platinbærende udgaver (Pt/C) af nogle af kulstofprøverne. Kulstofprøverne bestod af ubehandlet og varmebehandlet CB, aktiverede få-væggede CNT, funktionaliserede og grafitiserede multi-væggede CNT og grafitiserede CNF. Pt/C prøverne bestod af nogle af CNT- og CNF-prøverne, hvorpå der var udfældet platinpartikler, og desuden to industriproducerede Pt/CB-referencekatalysatorer.

Sammenlignende analyser blev udført for at kunne vurdere materialernes egnethed ud fra både type og behandling. De anvendte karakteriseringsmetoder var elektronspinresonansspektroskopi (ESR-spektroskopi), røntgenfotoelektron-spektroskopi (XPS) og målinger på tyndfilmselektroder med en roterende ring-skive-elektrode (RRDE). Disse metoder blev alle indkørt og evalueret gennem målingerne på prøverne. En ESR-metode med brug af MgO som internt referencestof blev udviklet, og den muliggjorde bestemmelse af hovedtyperne af spin i kulstofprøverne og af den relative, totale spin-koncentration. Disse størrelser gav information om kulstoffets struktur i form af defekttæthed og grafitiseringsgrad. Med XPS var det muligt at bestemme koncentrationen af ilt i kulstofprøverne, men en detaljeret tilordning af XPS signaler var umulig på grund af de meget små iltindhold, manglen på parameterbegrænsninger og signalernes indre asymmetri. Metoden til fremstilling af tynde elektroder med lille massetransportmodstand blev implementeret, og en RRDE-opstilling og -procedure blev indkørt. På denne måde blev det muligt at bestemme elektrokemisk aktivt overfladeareal, elektrokatalytisk aktivitet i iltreduktionsprocessen og andelen af peroxid dannet som biprodukt ved denne proces. Fri peroxid er generelt uønskede i en PEMFC, da de formodes at bidrage til materialenedbrydning via hydroxylradikaler.

Der var betydelige variationer i de undersøgte parametre mellem materialerne. Nogle af de alternative Pt/C-katalysatorer viste ganske lovende katalytisk aktivitet, der var bedre end en konventionel CB-baseret katalysator. Meget afgørende viste sig at være kulstofmaterialernes evne til at fordele platinet på overfladen, og der fremkom både ventede og uventede sammenhænge mellem denne egenskab og kulstoffernes struktur og forudgående behandling. Generelt var de målte peroxidmængder meget store på både kulstof- og Pt/C-materialerne. Katalysatorerne baseret på de alternative materialer medførte dog højere peroxid-dannelser end referencekatalysatoren. Alt i alt er der gode muligheder i mange af de alternative kulstofmaterialer, men også nogle udfordringer at overkomme. Med de her behandlede karakteriseringsmetoder kan megen information, der er nyttig i vurderingen af materialerne, tilvejebringes.