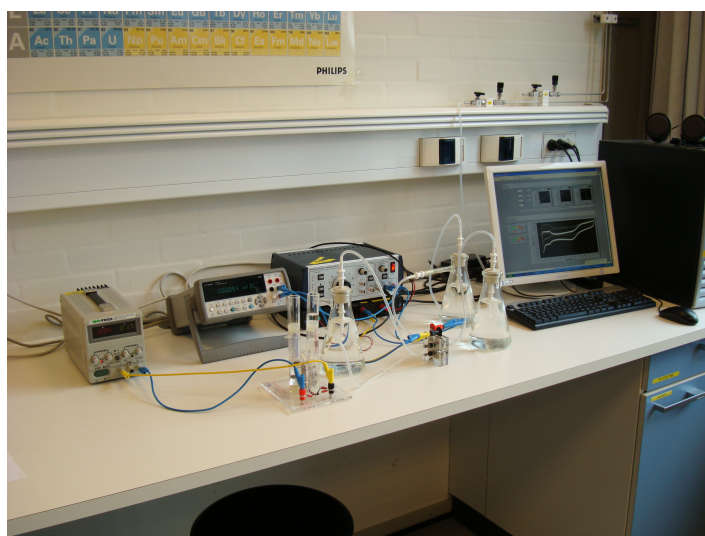

Bestemmelse af partikelstørrelser ved Cyklisk Voltammetri



Øvelsesvejledning til brug i Nanoteket
Udarbejdet i Nanoteket, Institut for Fysik, DTU
Rettelser sendes til Ole.Trinhammer@fysik.dtu.dk

September 2012

Indhold

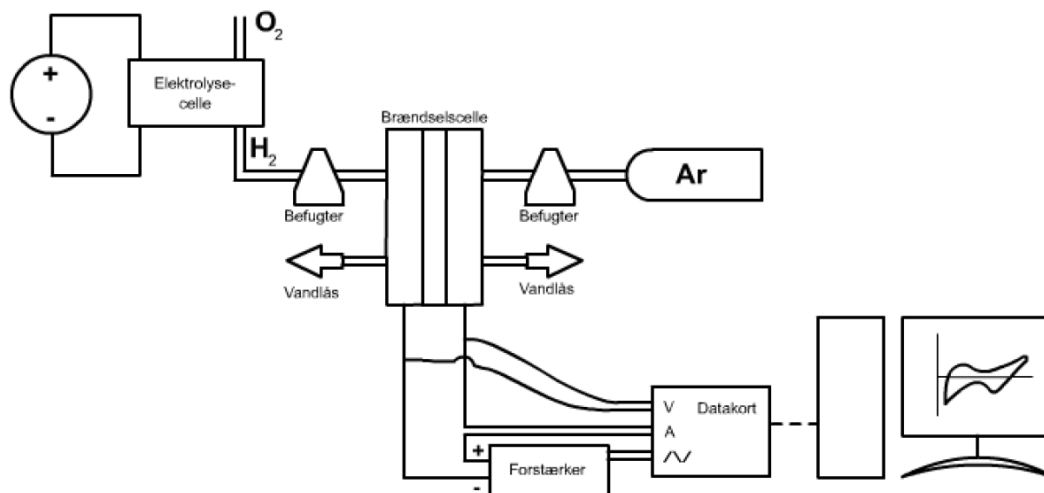
Formål	1
1 Opstilling	1
2 Oplæg	1
3 Forsøgsgang	2
4 Databehandling	2
5 Regneeksempel	4
6 Uddybning af beregningen	5

Formål

Vi vil bestemme størrelsen på katalysatorpartiklerne i en PEM brændselscelle.

1 Opstilling

Oversigt over den samlede opstilling er vist på figur 1.



Figur 1: Skitsetegning over den samlede opstilling. Tegning af Mikkel Kraglund, Mikkel Ley og Rune Christensen, 2. årstuderende på kursus 10467 F10, hvor de udviklede de dataopsamlingsprogrammer, som vi anvender.

2 Oplæg

Årsagen til at PEM-cellen har en forholdsvis høj virkningsgrad er, at den indeholder en katalysator, nemlig platin, som fremmer omdannelsen af brint og ilt til vand ifølge reaktionen



Undervejs i omdannelsen vekselvirker brinten med platinet. Vi kan studere denne vekselvirkning ved hjælp af cyklisk voltammetri. Det forudsætter kun, at vi blokerer for reaktionen med ilt ved den anden elektrode. Dette gøres ved at lede en inaktiv gas forbi iltelektroden så den efterhånden udsultes for ilt. Herved bliver det muligt uforstyrret at studere reaktionen ved brintelektroden. Når spændingen over cellen har en passende værdi (fra 0,05 V til ca 0,5 V) vil følgende reaktion forløbe mellem brint og platin



Reaktionen foregår ved katalysatorpartiklernes overflade. Katalysatorpartiklerne er platin-nanopartikler. Formlen skal forstås på den måde, at et brintatom først er bundet til

et platinatom. Dernæst løsrives det under frigivelse af en elektron og dannelse af en brintion. Brintionen flyder rundt i væsken (som en H_3O^+ -ion) ved den fugtige elektrode/membransamling, mens elektronen bevæger sig gennem elektroden ind i strømforsyningen, som leverer den nødvendige energi til processen.

Ideen er nu, at vi holder øje med hvor meget ladning strømforsyningen omsætter i en given periode, indtil al brinten er løsrevet fra platinet. Fabrikanten har oplyst, hvor meget platin, der er kommet i cellen og hvis vi regner med, at der kan sidde et brintatom på hvert platinatom på partiklernes overflade, kan vi regne ud, hvor store partiklerne er.

3 Forsøgsgang

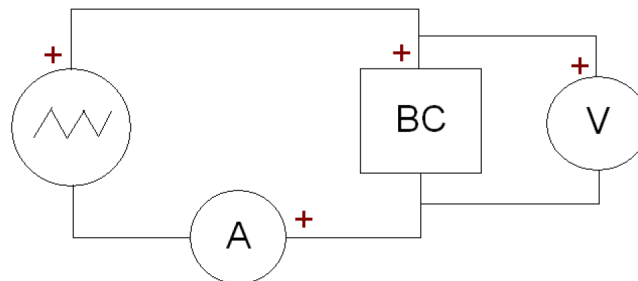
1. En PEM-brændselscelle forsynes med brint fra en elektrolysecelle og med en (befugtet) inaktiv gas på iltsiden. Det kan være kvælstof (N_2) eller argon (Ar).
2. Brændselscellen påtrykkes en trekantsspænding (se figur 2), og man opmåler karakteristikken, dvs. sammenhængen mellem den påtrykte spænding og den målte strømstyrke gennem cellen.
3. Den påtrykte spænding varierer fra 0,05 V til 1,2 V og tilbage igen i løbet af en periode på 115 sekunder og forløbet gentages cyklisk, indtil man opnår en stabil kurve. Dvs spændingsændringen er 20 mV/sek.
4. Bemærk, at strømmen for visse spændinger løber den modsatte vej af den påtrykte spænding. Det skyldes at området omkring platinpartiklernes overflade er blevet opladet under reaktionen (2), hvorved der opstår et såkaldt elektrisk dobbeltlag, som en slags genopladeligt batteri. Når den påtrykte spænding senere i cyklen sænkes, vil batteriet "vinde" og drive strømmen den modsatte vej, indtil "batteriet" er afladet, dvs. indtil al brinten igen sidder på platinpartiklerne.
5. Karakteristikken udskrives i to eksemplarer, jvf. figur 3. Zoom ind på det røde område før der printes.

4 Databehandling

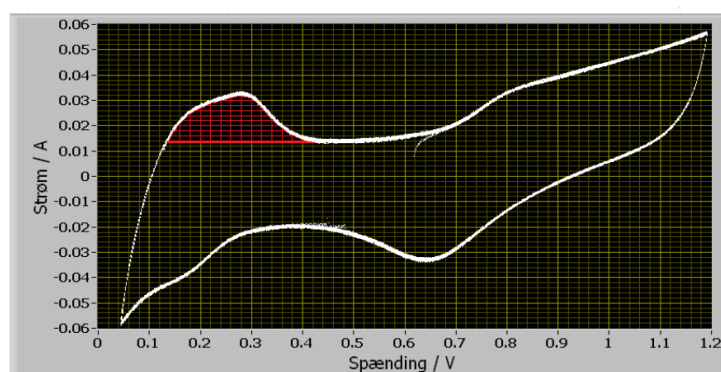
6. Det med rødt markerede område klippes ud og vejes i forhold til hele koordinatsystemet. Herved bestemmes

$$\int_{0,05\text{V}}^{0,5\text{V}} I - I_{0,5\text{V}} dV, \quad (3)$$

som er den del af cyklen, hvor (2) foregår. I de andre dele af cyklen foregår andre kemiske processer, som vi ikke skal interessere os for her.



Figur 2: Diagram for måling på brændselscelle BC. Trekantsspændingen fås fra strømforstærkeren (højre side af SF funktionsgenerator). Trekantsspændingen genereres af LabVIEW-programmet 'Cyklovolt.vi' og leveres på en udgang på SC2345 (sort kasse). Udgangen kobles til forstærkeren. Måledata leveres til amperemeter og til voltmeterindgangen på SC2345 og opsamles af computeren med samme program.



Figur 3: Eksempel på cyklisk voltammogram

7. Integralet kan nu omsættes til ladning (coulomb), idet vi kender tidsforløbet i cyklen. Skrevet med enheder bruger vi at

$$\frac{\text{A} \cdot \text{V}}{\text{V/s}} = \text{A} \cdot \text{s} = \text{C} \quad (4)$$

Lidt kønnere har vi, at den udvekslede ladning er

$$\Delta q = \int_{t_0}^{t_1} I - I_{0,5\text{V}} dt = \int_{0,05\text{V}}^{0,5\text{V}} I - I_{0,5\text{V}} \frac{dt}{dV} dV = \frac{\int_{0,05\text{V}}^{0,5\text{V}} I - I_{0,5\text{V}} dV}{dV/dt}, \quad (5)$$

hvor tælleren er integralet fundet ved vejning i pkt. 6. Nævneren er givet ved trekantsspændingen formuleret i pkt. 3,

$$\frac{dV}{dt} = \frac{2 \cdot (1,2 \text{ V} - 0,05 \text{ V})}{115 \text{ s}} = 0,02 \text{ V/s}. \quad (6)$$

5 Regneeksempel

8. Ved vejning fandt man eksempelvis arealet af det skraverede område til 0,0031 AV. Vi kan nu finde den tilhørende ladning

$$\Delta q = \frac{0,0031 \text{ AV}}{0,02 \text{ V/s}} = 0,155 \text{ C}. \quad (7)$$

9. På en platinoverflade kan der udveksles 210 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, svarende til at hvert platinatom binder netop et brintatom. Dermed kan vi finde det samlede overfladeareal

$$A_{total} = \frac{0,155 \text{ C}}{210 \mu\text{C}/\text{cm}^2} = 738 \text{ cm}^2 \quad (8)$$

10. Cellen indeholdt 0,4 mgPt/cm² og har et areal på 9 cm² (mål selv). Dvs. den samlede platinmasse er $m = 3,6 \text{ mg}$. Platins massefylde er $\rho = 21,45 \text{ g/cm}^3$, så det samlede platinrumfang er

$$V_{total} = \frac{m}{\rho} = \frac{3,6 \text{ mg}}{21,45 \text{ g/cm}^3} = 1,678 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \quad (9)$$

11. Antages det nu, at katalysatorpartiklerne er lige store og kugleformede, kan vi bestemme kuglernes radius R . Hvis der er N partikler i alt, har vi disse to udtryk for hhv. overfladearealet og rumfanget,

$$A_{total} = 4\pi R^2 N, \quad V_{total} = \frac{4}{3}\pi R^3 N \quad (10)$$

Isoleres N i de to ligninger og sættes lig hinanden fås

$$\frac{A_{total}}{4\pi R^2} = \frac{V_{total}}{\frac{4}{3}\pi R^3} \quad (11)$$

$$R = \frac{3V_{total}}{A_{total}} = \frac{3 \cdot 1,678 \times 10^{-4} \text{ cm}^3}{738 \text{ cm}^2} = 6,8 \text{ nm} \quad (12)$$

6 Uddybning af beregningen

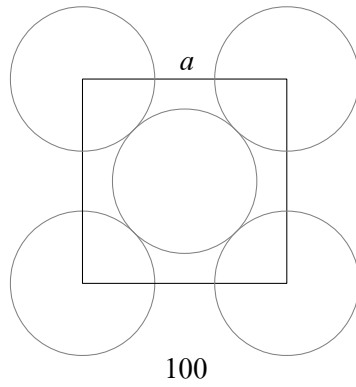
12. Hvilken værdi for partikelradius, vil man få, hvis man antager, at det kun er hvert andet platinatom, der frigiver et brintatom? (Vink: Det svarer til at der kun udveksles den halve ladningsmængde per areal, altså $105 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$ i stedet for $210 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$)
13. Tallet $210 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$ fremkommer ved at betragte det mønster, som platinatomerne sidder i på overfladen. Vi vælger en såkaldt (100)-overflade. Der findes overflader, hvor atomerne sidder tættere (111) og mere spredt (110), så (100)-overfladen er et godt gennemsnit. Samtidig er det den nemmeste at regne på! Platins krystalstruktur er fladecentreret kubisk, dvs. at atomerne sidder i en terningform med et atom i hvert hjørne og med et ekstra atom på hver flade (så den ligner en terning, hvor alle sider er fem'ere, som vist på figur 4). Afstanden mellem nabohjørner er $0,392 \text{ nm}$ og vi vil nu beregne, hvor stort et areal, der er for hvert atom på overfladen.

Det ses på figur 4 at arealet a^2 fylder et atom og fire kvarte atomer, altså to platinatomer i alt. Så den plads der optages af platinatom er $a^2/2$. Antager vi nu at der kan udveksles en elementarladning per atom, kan vi finde ladningen per areal (benævnes ofte σ (sigma));

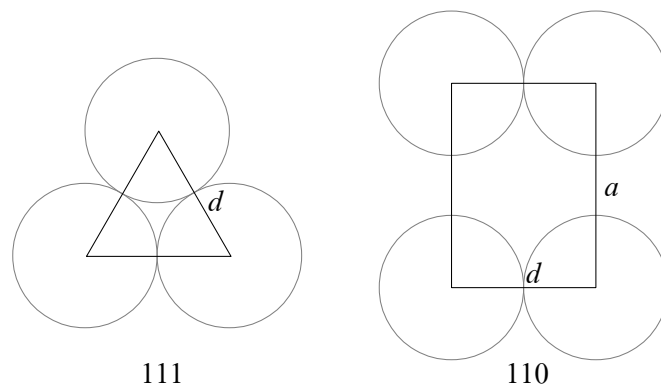
$$\sigma = \frac{e}{a^2/2} = \frac{1,602 \times 10^{-19} \text{ C}}{0,392 \text{ nm}/2} = 208 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2. \quad (13)$$

grunden til at det så bliver $210 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$ er fordi der laves et vægtet gennemsnit mellem (100)-, (110)- og (111)-overfladerne.

Udregn nu ladning per areal, σ , for en (110)- og (111)-overflade, vist på figur 5. Start med at udregne diameteren af platinatomet ud fra figur 4.



Figur 4: På den fladecentrerede (100)-overflade i platin sidder atomerne i mønsteret vist her.



Figur 5: Skitse over hhv. (111)- og (110)-overfladen på en fladecentreret kubisk krystalstruktur.

Referencer

Ole Trinhammer, *Evig Energi? - brændselsceller og brintsamfundet*, Fysikforlaget 2005 (Bogens hjemmeside <http://evigenergi.fys.dk>, bl.a. uddybende noter om forskellige faktorer i virkningsgraden).

Nanoteknologiske Horisonter, kapitel 3, *Designerpartikler forbedrer katalyse*, DTU 2008, <http://www.nano.dtu.dk/Laerebog.aspx>

Anders Smith og Mogens Mogensen, *Brændselscellers fysik og kemi*, Bragt i Kvant, <http://130.226.56.153/Afd-abf/sofc/articles/Kvant.pdf>