

Ogniwo paliwowe zasilane ciekłym metanolem

Direct Methanol Fuel Cell



Grzegorz Słowiński

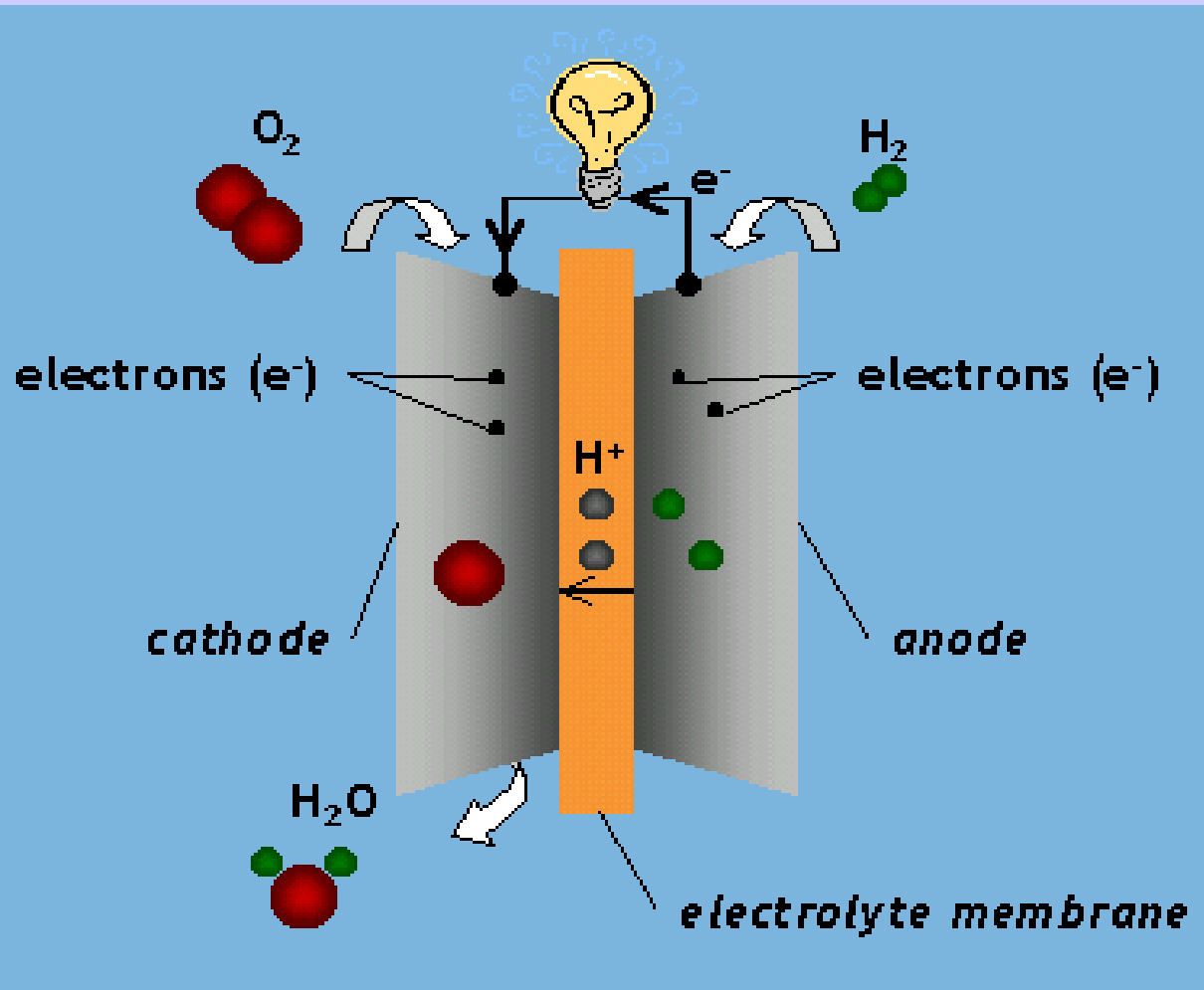


Podsumowanie 7 miesięcznego pobytu
na stypendium Marii Curie na
Newcastle University w Anglii

Plan prezentacji

- Wprowadzenie
 - Ogniwa paliwowe – zasada działania i historia
 - Klasyfikacja ogniw paliwowych
- Ogniwo metanolowe
 - zastosowania, motywacja badań
 - zasada działania
 - budowa, części składowe, reakcje elektrodowe, produkcja ogniwa
 - badanie ogniwa
 - pojedyncze ogniwo
 - półogniwo
 - nowe katalizatory

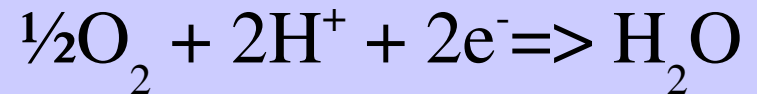
Ogniwo paliwowe – zasada działania



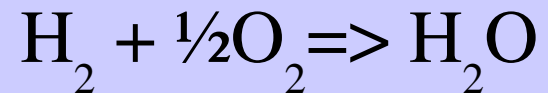
Anoda:



Katoda:



W sumie:



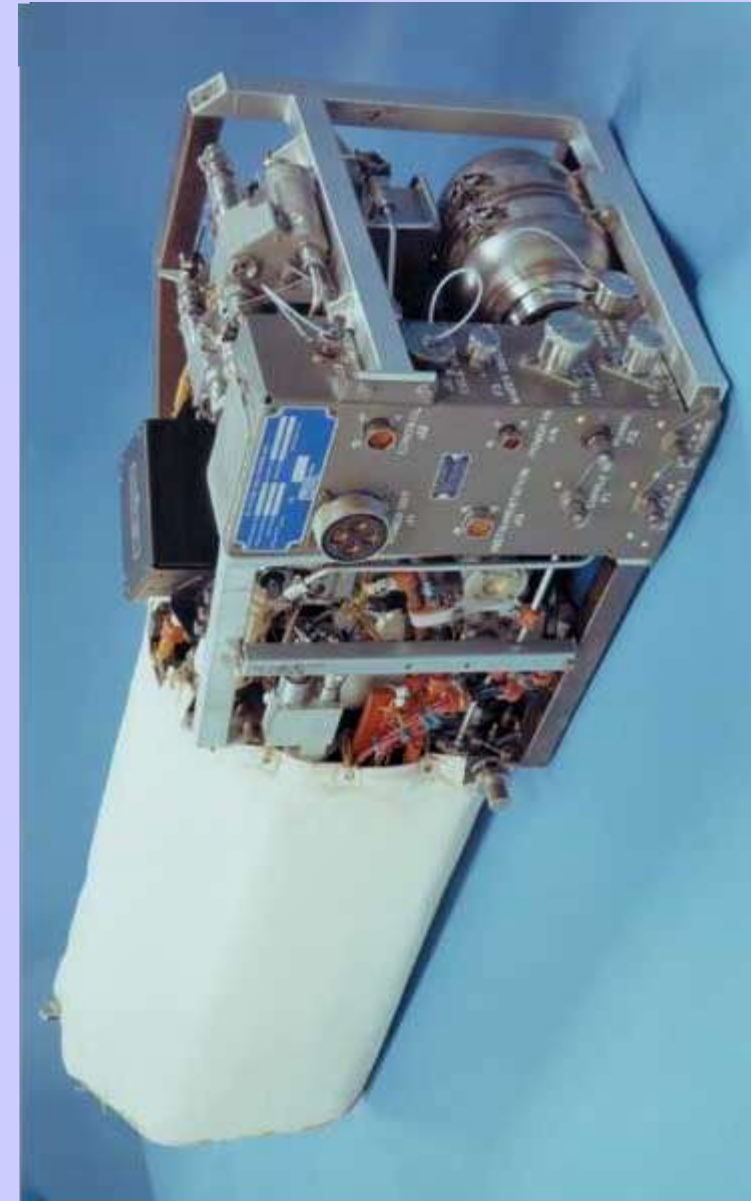
$$\Delta H = 285,8 \text{ kJ/mol}, \quad \Delta G = 237,1 \text{ kJ/mol}, \quad \eta_{\text{teo.}} = 83 \%$$

Ogniwo paliwowe - historia

- Christian F. Schoenbein w 1839 donosi o powstawaniu prądu w reakcji wodoru z tlenem.
- Sir William R. Grove konstruuje pierwsze ogniwo w 1842.
- Wilhelm Ostwald i Walther H. Nerst zaprezentowali teorię ogniwa paliwowego w 1905.

Ogniwo paliwowe – historia cd.

- Amerykański program kosmiczny, lata 60-te:
 - Gemini 5 pierwszy statek kosmiczny z ogniwem
 - Apollo, lądowanie na Księżycu – również z ogniwem
- Drugi kryzys paliwowy – 1973 r. Od tego czasu systematyczny wzrost zainteresowania i badań nad ogniwami.

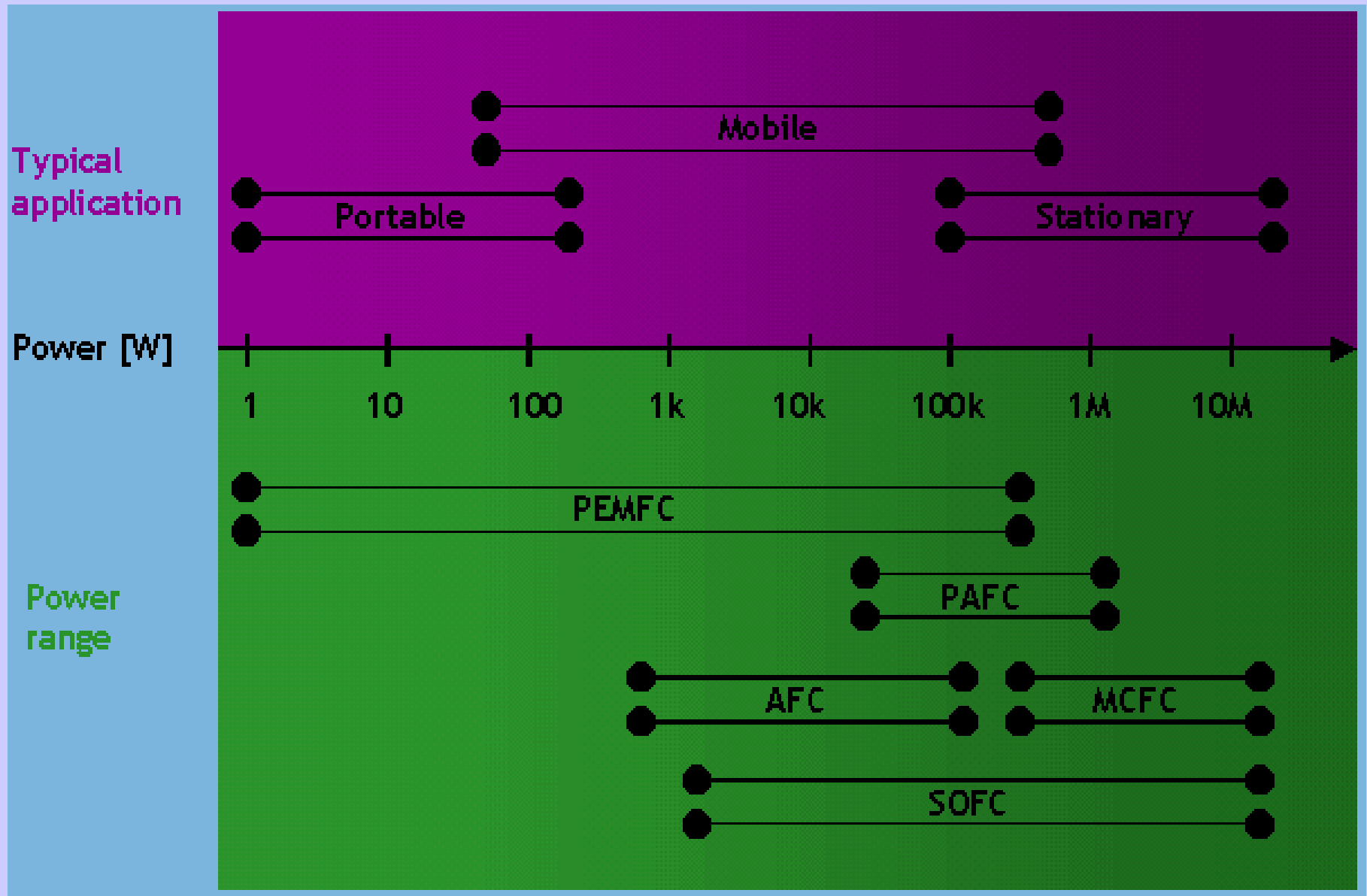


Rodzaje ogniw paliwowych

| | Alkaliczne ogniwo | Ogniwo polimerowe | Ogniwo z kwasem fosforowym | Ogniwo ze stopionym w glanem | Ogniwo z ceramik tlenkow |
|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|
| | AFC | PEMFC | PAFC | MCFC | SOFC |
| Temperatura dziaania | 70-220°C | do 120°C | 130-220°C | 600-800°C | 700-1000°C |
| Elektrolit | Zasada potasowa (KOH) | Membrana polimerowa | St ony kwas fosforowy | Stopiony w glan Li/K | Ceramika tlenkowa |
| Paliwa | Czysty wodór | Wodór + reformowany methanol | Wodór, gaz ziemny | Wodór, gaz ziemny | Wodór, gaz ziemny |
| Zakres mocy | Do 12 kW | Do 250 kW | Do 1 MW | Do 2 MW | Do 10 MW |
| Zastosowanie | Kosmonautyka, odzie podwodne | Przeno ne, transportowe, APU, CHP | Mae elektrownie, APU, CHP | Elektrownie | Elektrownie, APU, CHP |

APU - Auxiliary Power Unit, pomocnicza jednostka mocy , CHP - Combined Heat and Power, kogeneracja elektryczno ci i ciepła

Rodzaje ogniw paliwowych



Ogniwo metanolowe

- Reforming metanolu do wodoru + ogniwo wodorowe
- Ogniwo zasilane metanolem w postaci gazowej
- Ogniwo zasilane metanolem w postaci ciekłej (L)DMFC

Uwaga: w rzeczywistości paliwem jest roztwór metanolu w wodzie

DMFC - zastosowania

Zastosowania przenośne;
laptopy, kamery cyfrowe,
ładowarki do komórek
itp.



DMFC do laptopa, Smart Fuel Cells

Ładowarka baterii do laptopa,
Smart Fuel Cell.

DMFC - zastosowania

Zaletą jest krótki czas “ładowania” ogniwa; akumulatorki ładuje się kilka godzin.

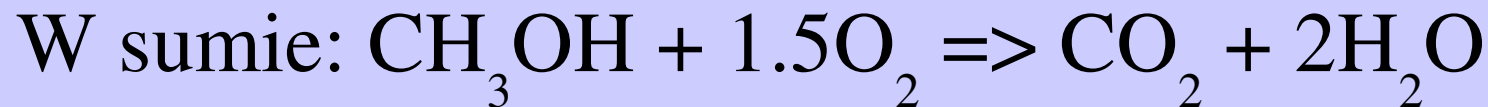
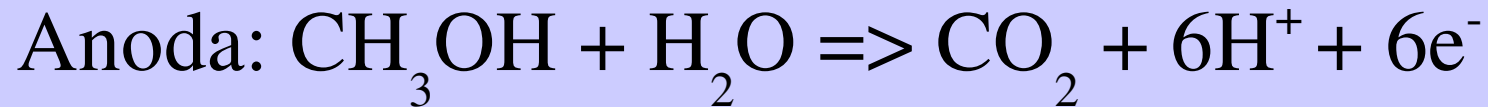
Cele:

- 1) maksymalizacja gęstości mocy z objętości systemu ogniwa
- 2) obniżenie ceny



Ładowarka baterii do komórek na bazie ogniwa metanolowego, Mechanical Technologies

Ogniwo metanolowe



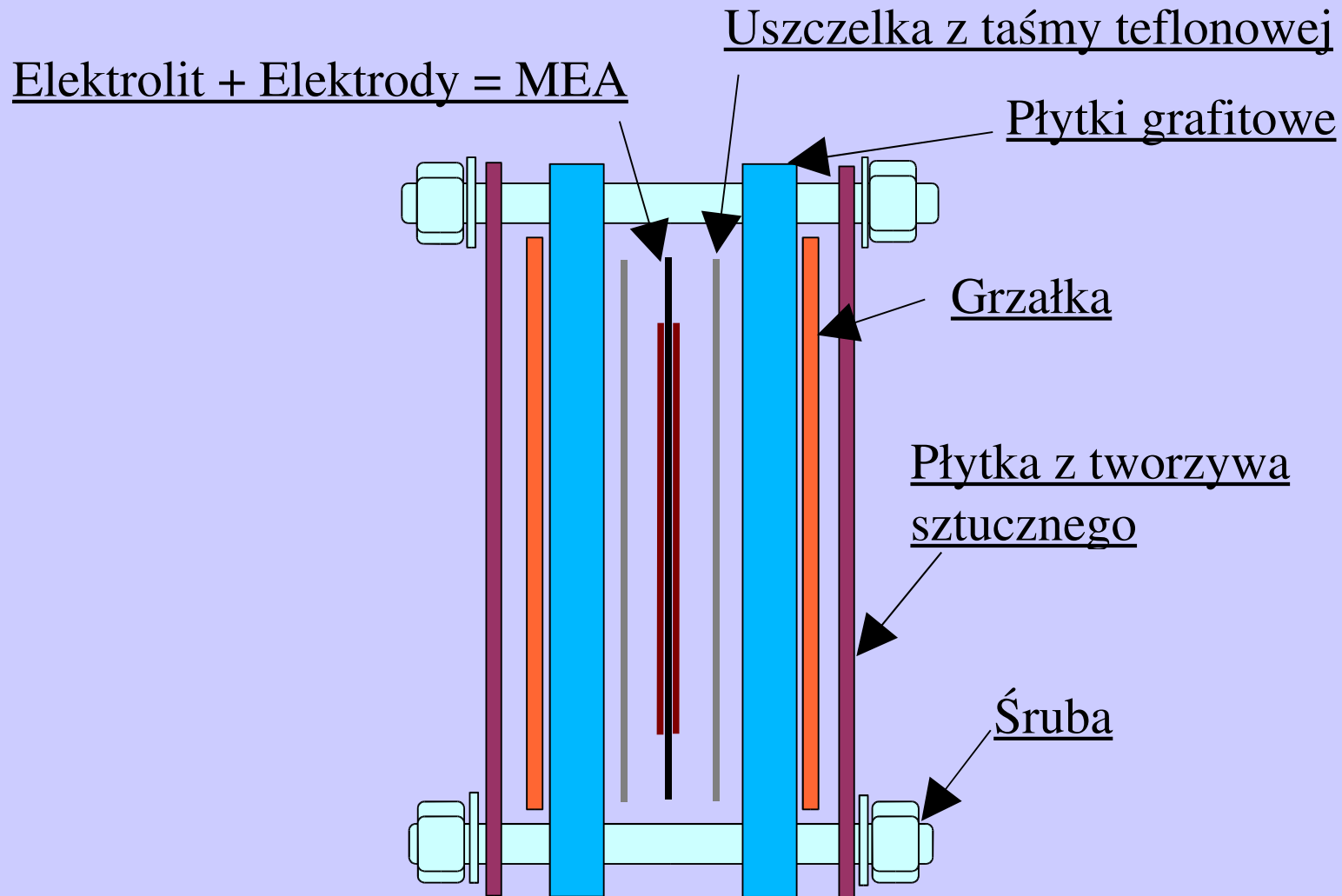
$$U_{\text{teor}} = 1,2 \text{ V}$$

$$U_{\text{real}} = 0,3-0,7 \text{ V}$$

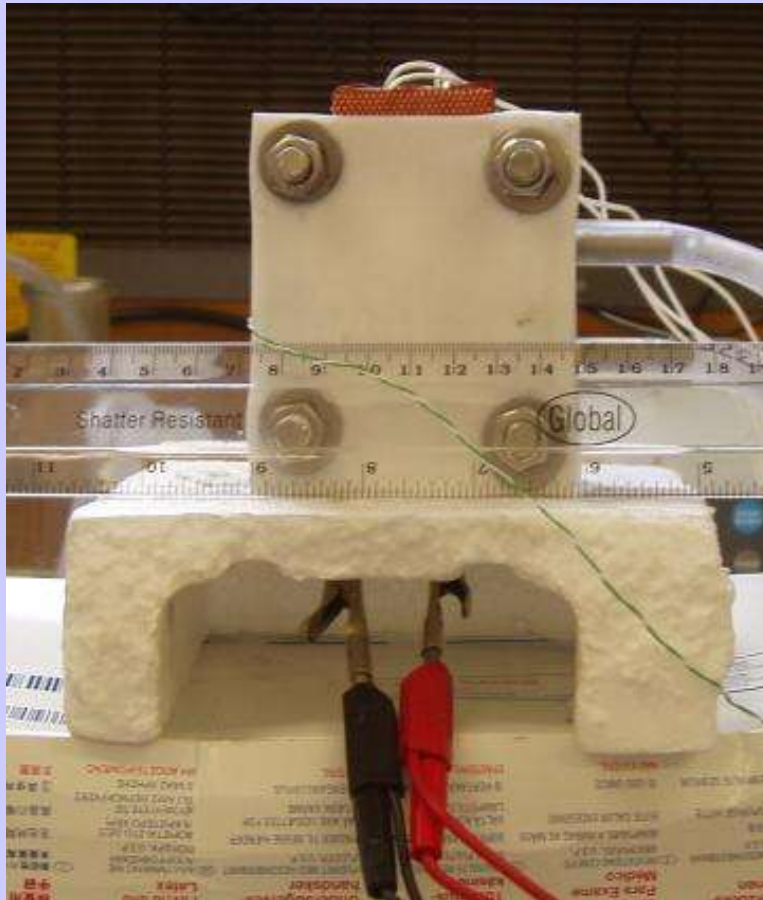
Budowa ogniwa

- Elektrolit
- Elektrody
 - warstwa katalityczna
 - warstwa dyfuzyjna
- Płytki doprowadzające paliwo i powietrze (lub tlen)
- Zbiornik paliwa
- Pompa paliwa i wentylator (opcja)

Budowa ogniwa



Budowa ogniwa

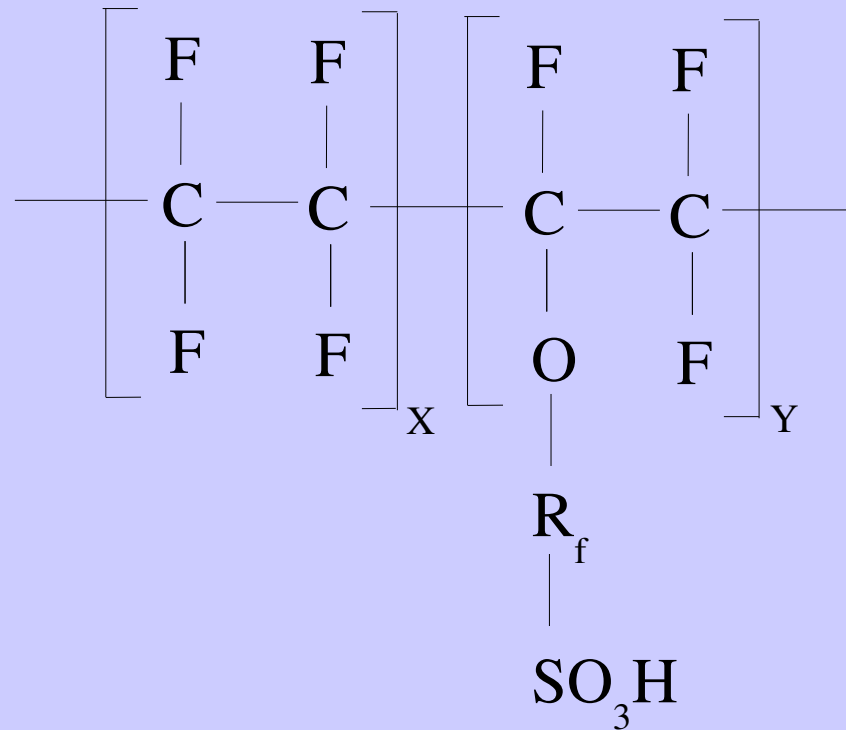


Widok z boku i z góry

Elektrolit

- Zadania:
 - Przewodzić jony wodoru
 - Nie przewodzić elektronów
 - Separować stronę anodową od katodowej
- Polimer polifluorosulfonowy (drogi i taki sobie)
 - Nafion firmy Du Pont
 - Sterion firmy David Fuel Cell Components

Nafion[®]



Kopolimer tetrafluoroetylenu i perfluorowanych monomerów zawierających grupę sulfonową

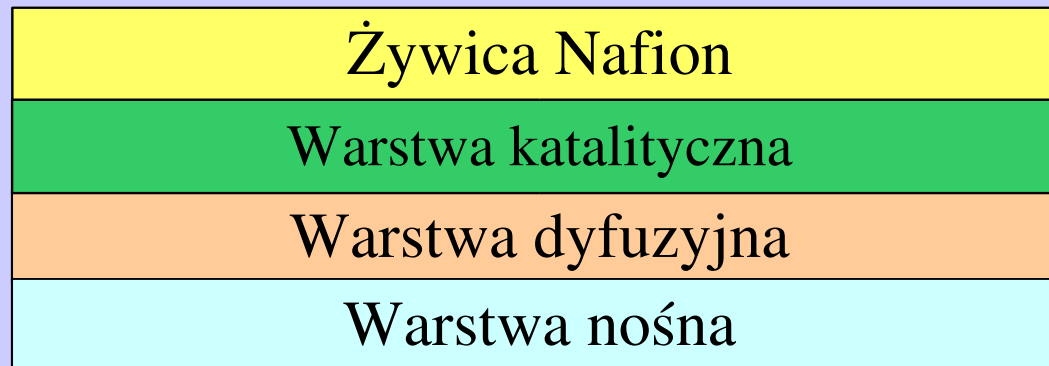
Elektrolit – transport jonów

- Elektrolit musi być wilgotny
- Jon wodoru jest transportowany w postaci H_3O^+
- Podobieństwo metanolu do wody powoduje dyfuzję metanolu przez membranę tzw. crossover



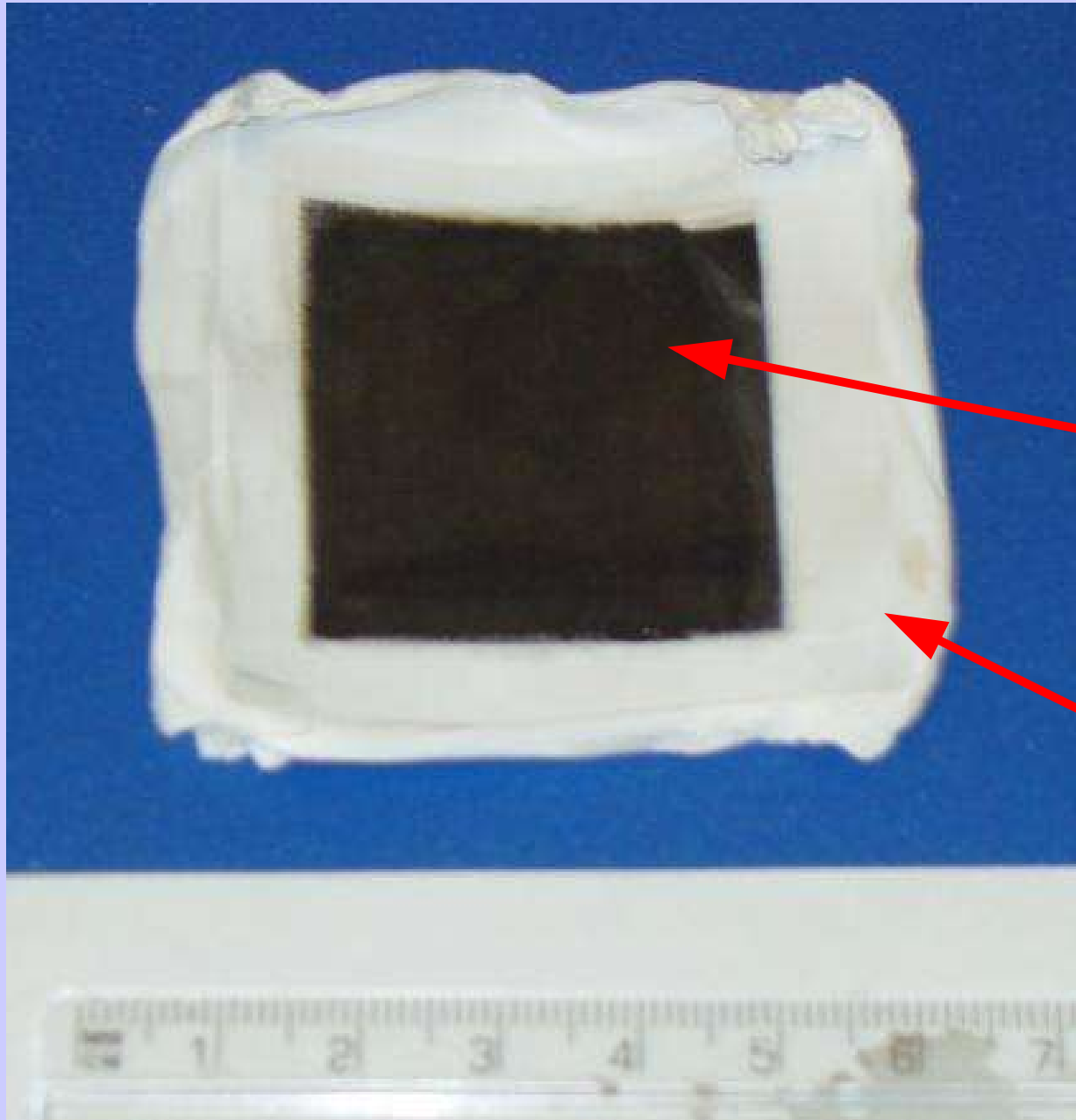
Elektrody

- Wykonywane wprost na elektrolicie
- Wykonywane oddzielnie i następnie sprasowywane z elektrolitem



Schemat elektrody wykonanej oddzielnie

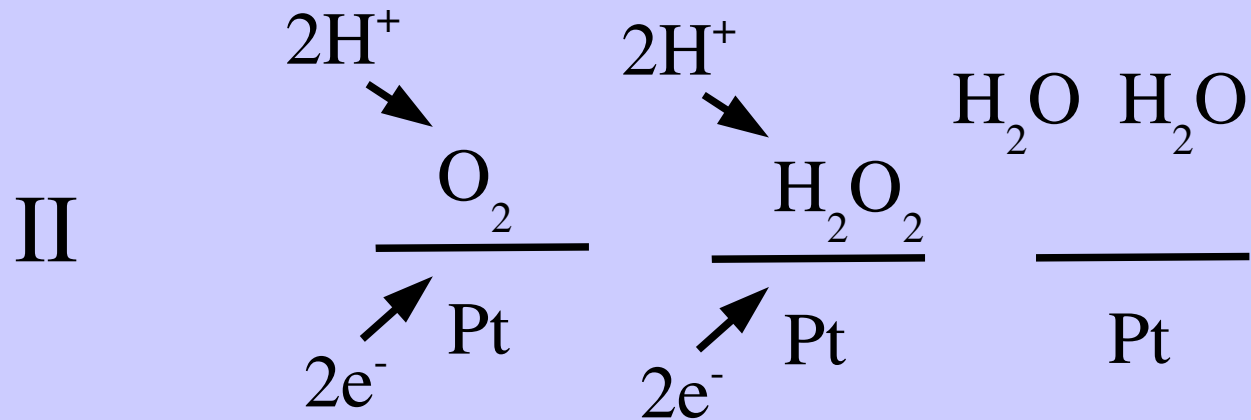
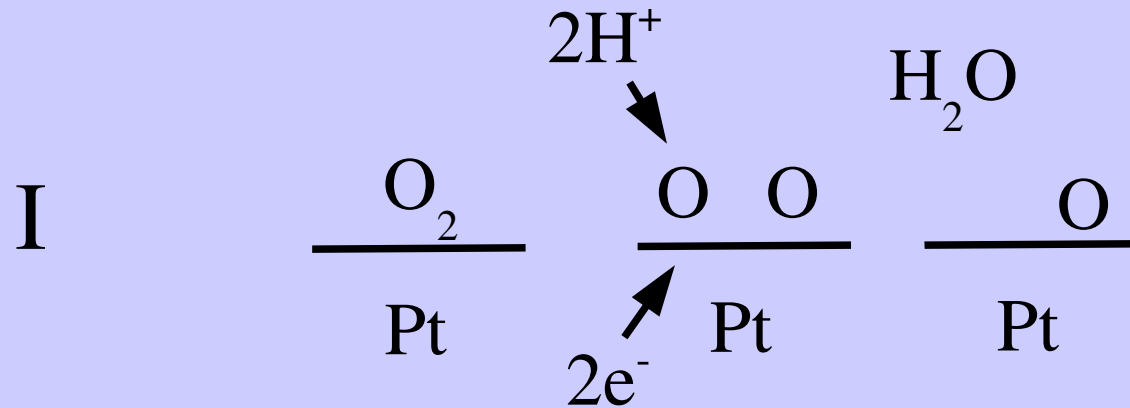
MEA



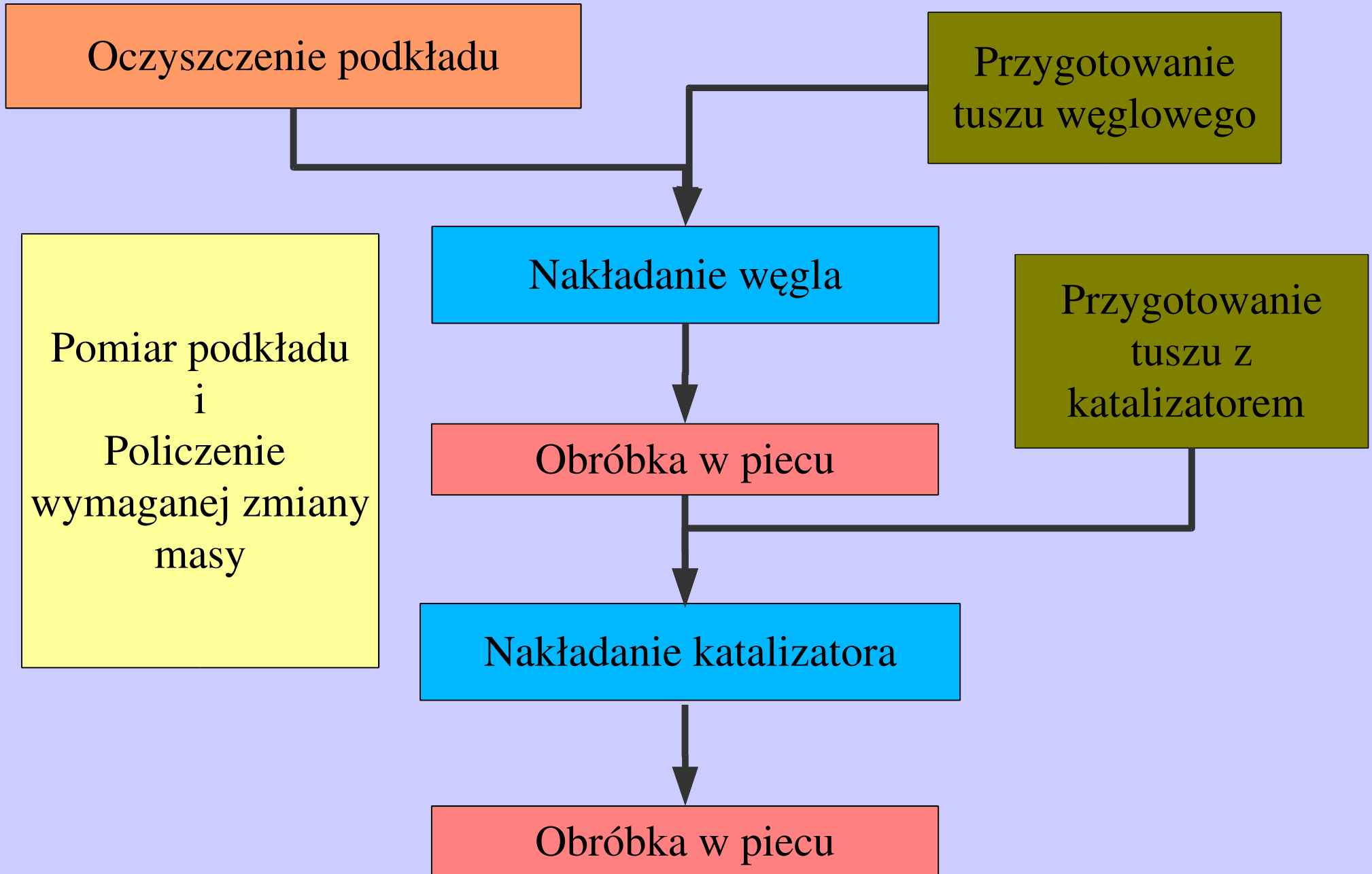
Elektroda

Uszczelka teflonowa

Katoda - redukcja tlenu



Wykonanie katody

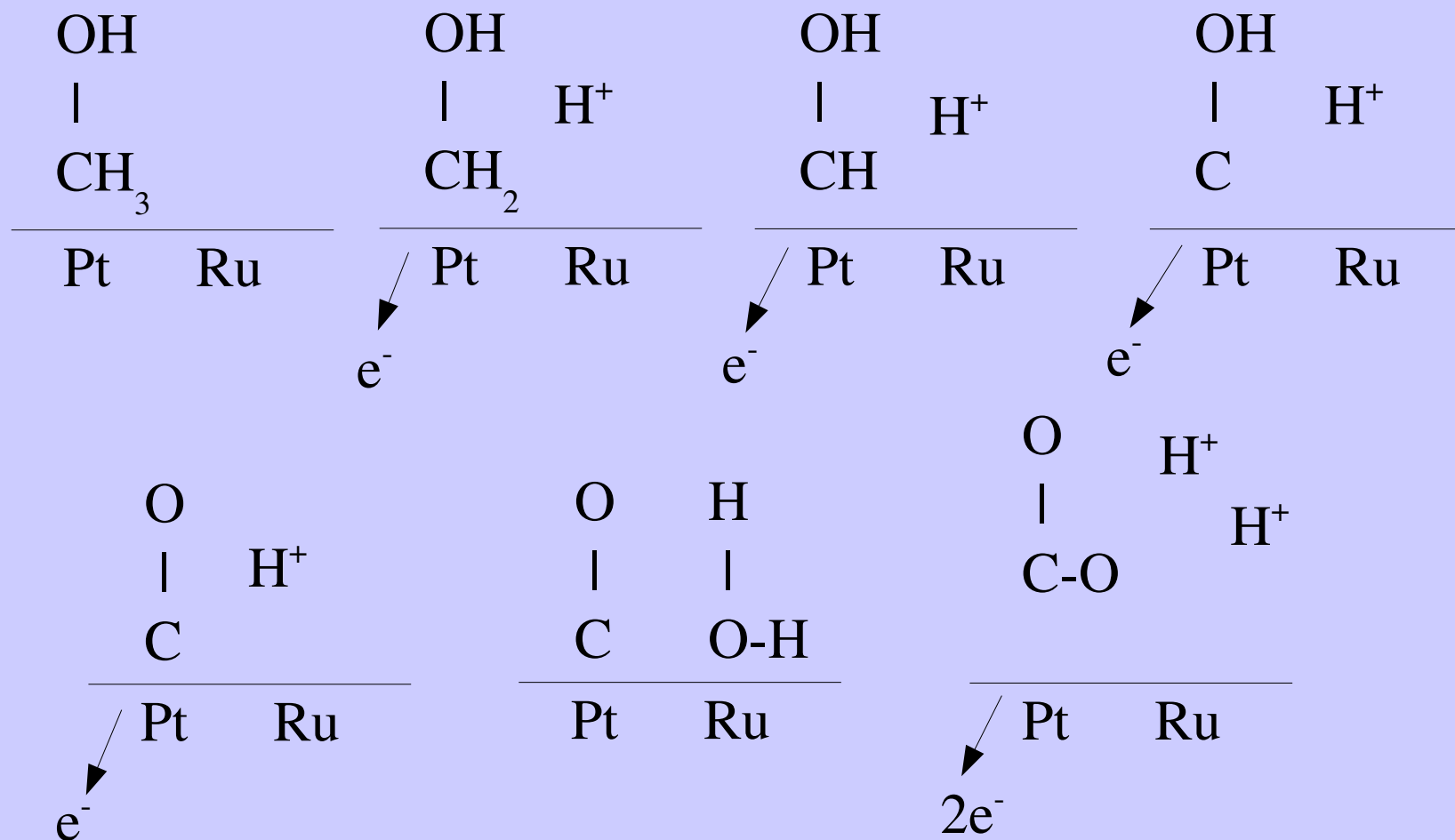


Katalizator na katodzie

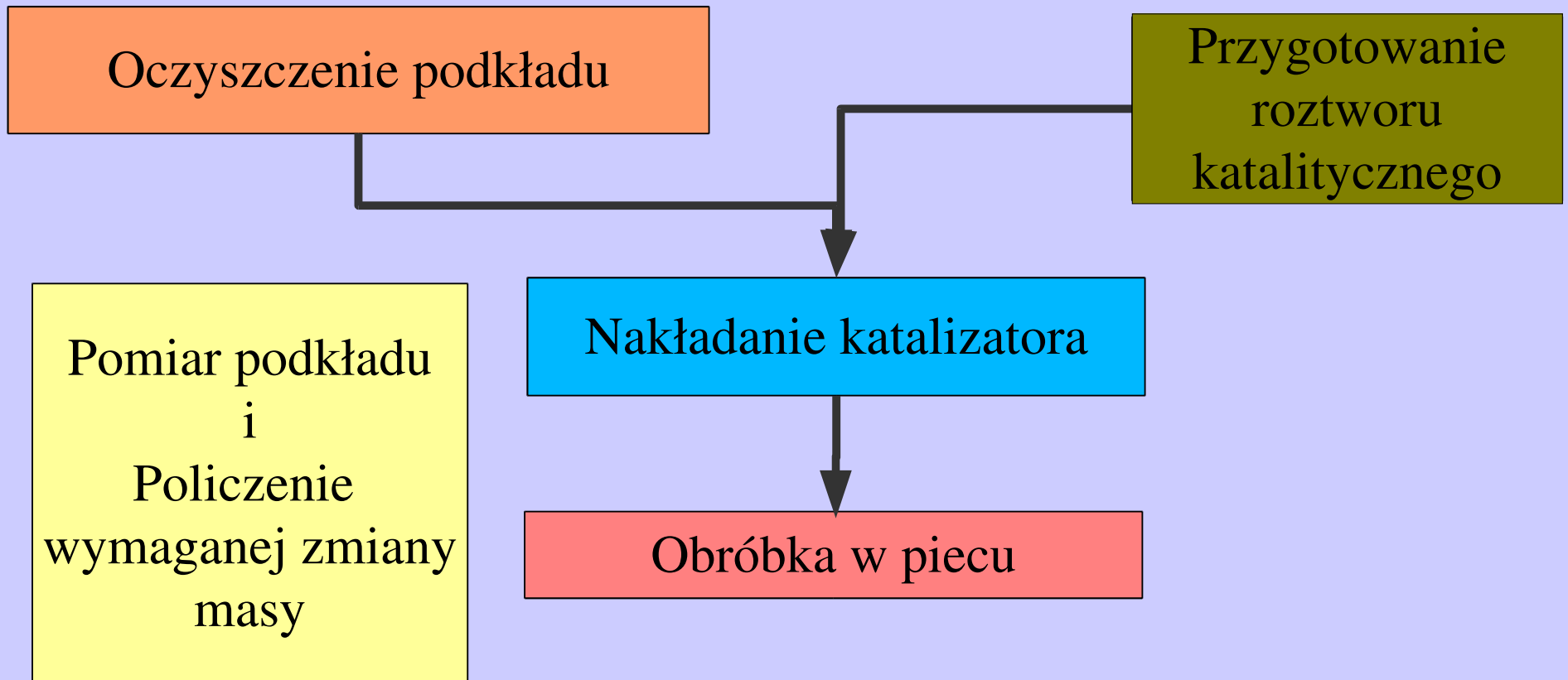
- Czerń platynowa
- Platyna wsparta na węglu (20, 50 %)
- Katalizator odporny na metanol np. Ru/Se lub częściowo odporny np. Pt/Me



Anoda – utlenienie metanolu



Wykonanie anody



Katalizator na anodzie

Platyna i ruten;

- w postaci proszków
- ze związków chemicznych np.:
 H_2PtCl_6 i RuCl_3
- stosunek Pt:Ru jak np. 1:1, 2:1

Płytki transportowe

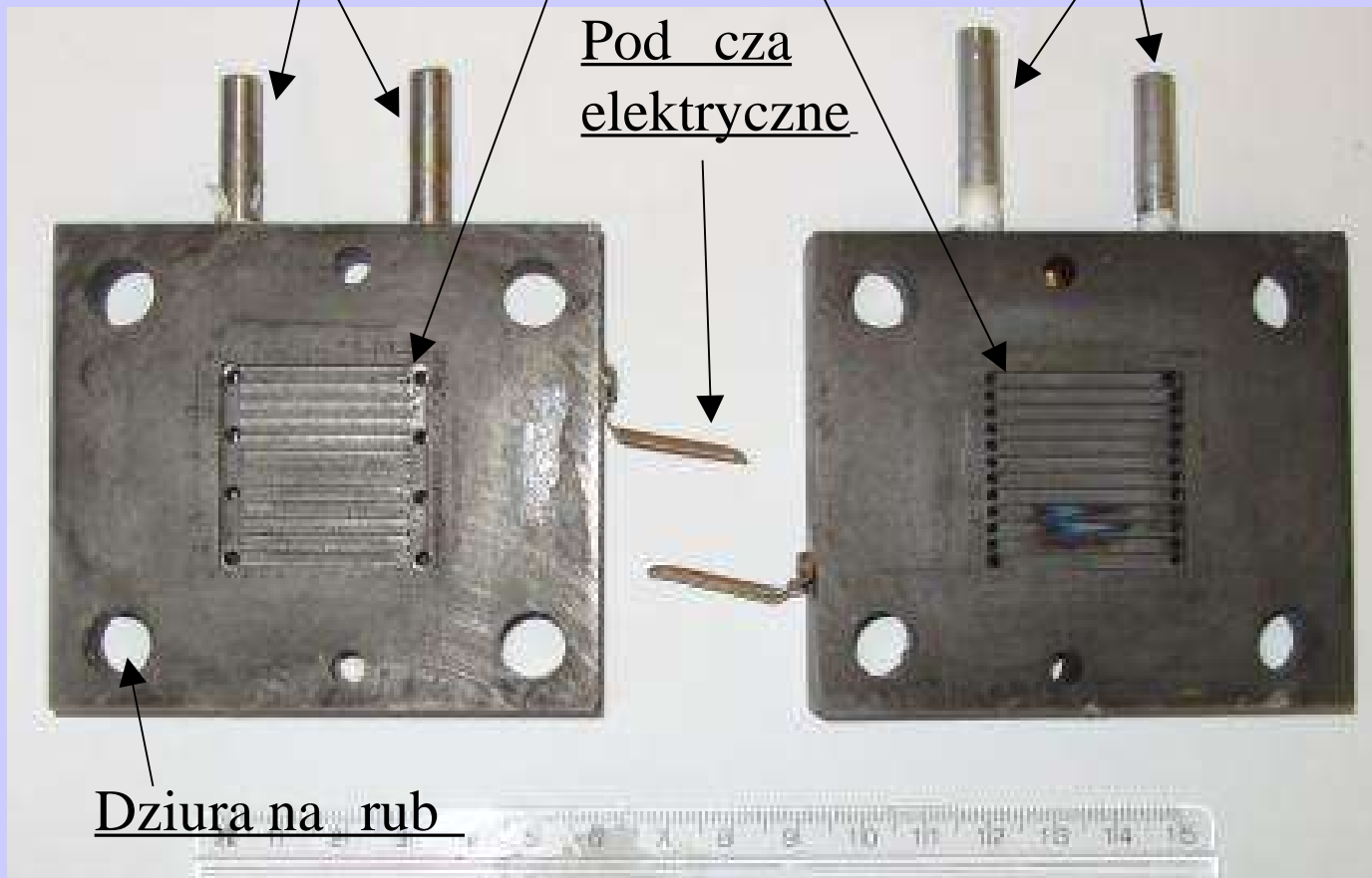
Wlot i wylot powietrza

Kanaliki

Wlot i wylot paliwa

Pod cza
elektryczne

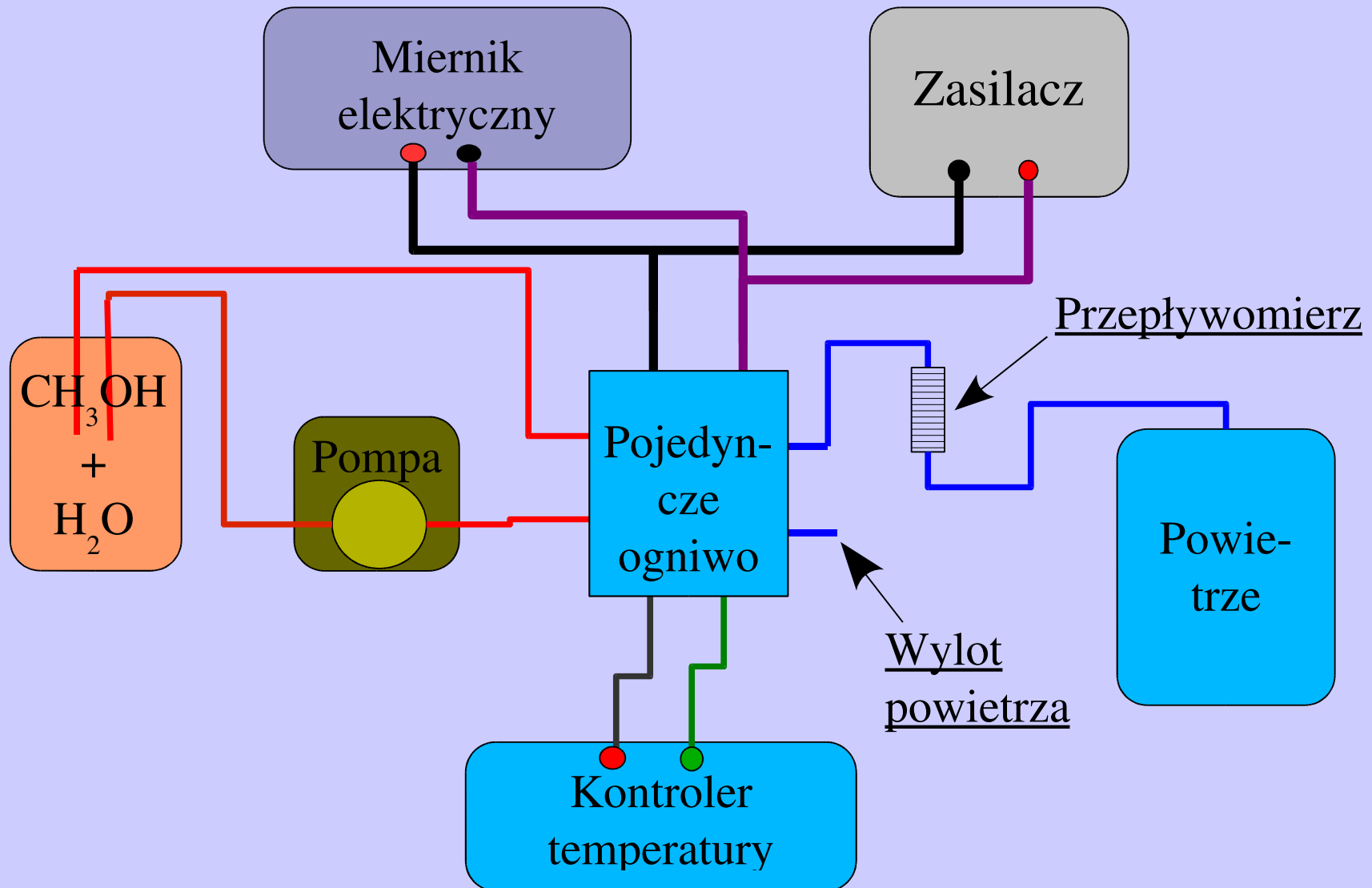
Dziura na rub



Badanie pojedynczego ogniwa

- Aby zbadać parametry wykonanego MEA

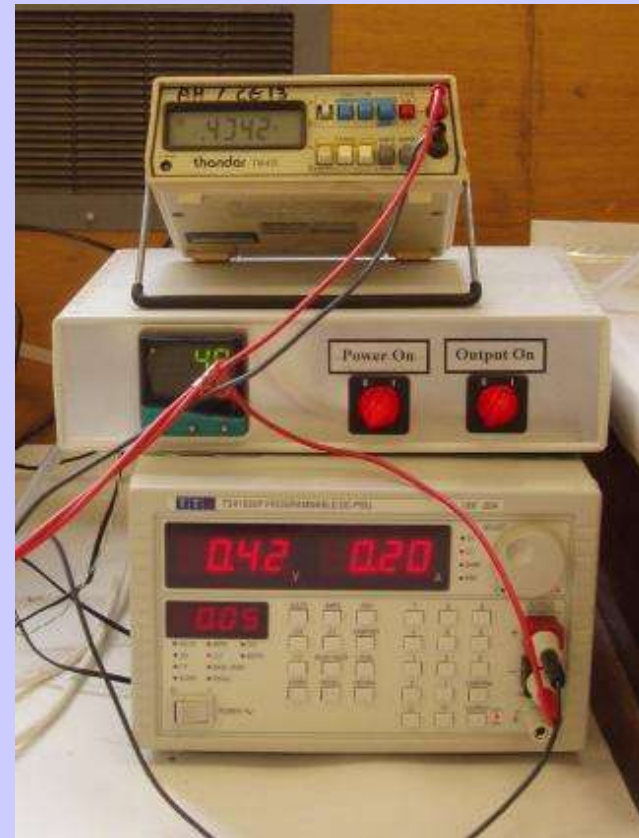
Badanie pojedynczego ogniwa



Badanie pojedynczego ogniwa

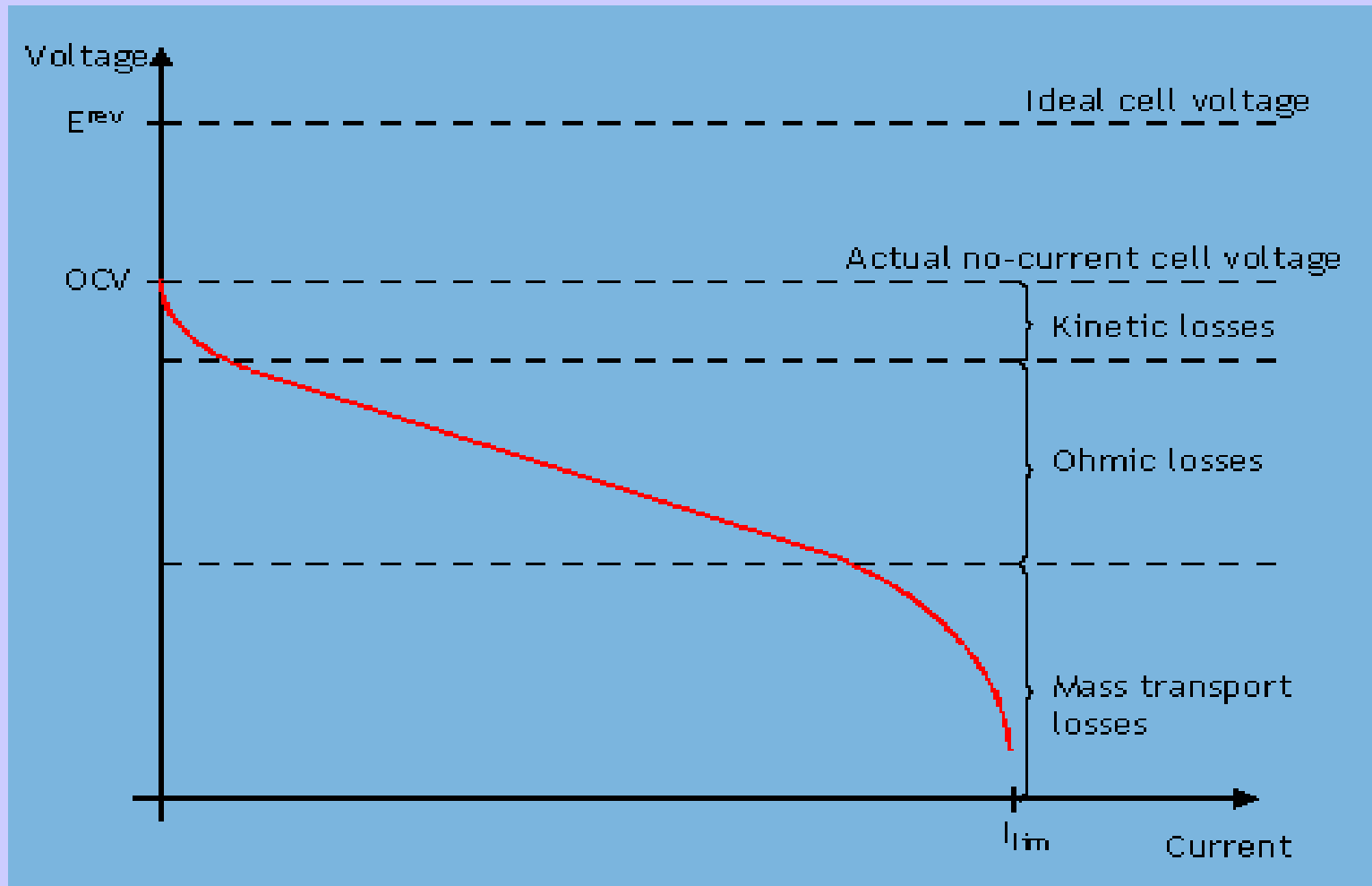


Pompa paliwowa

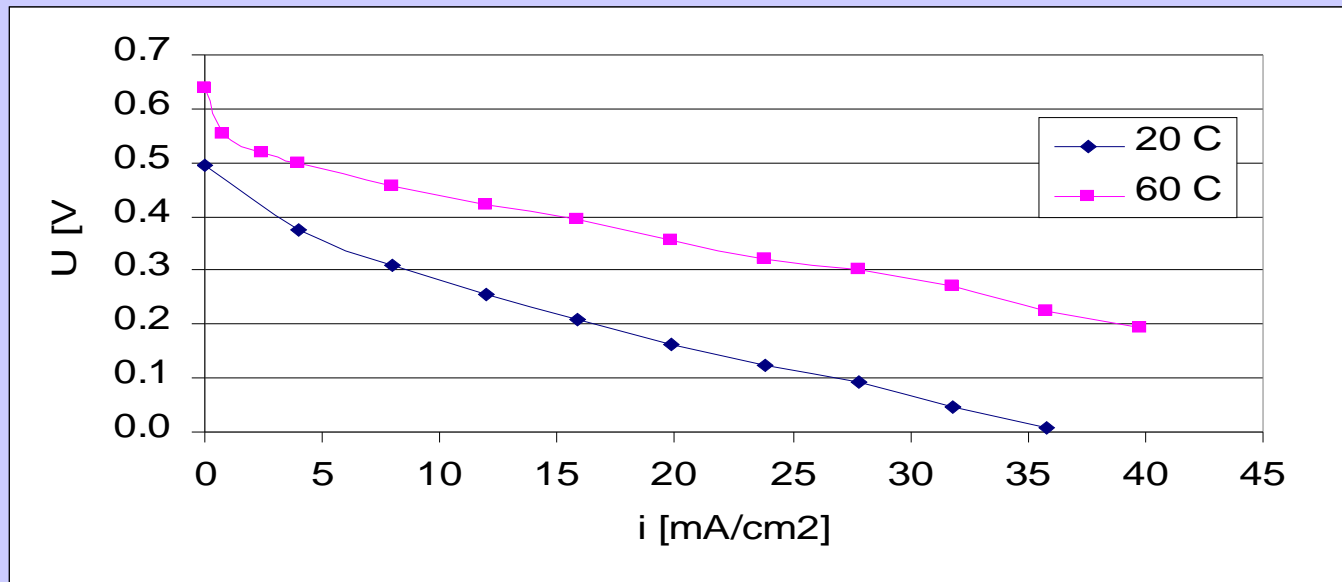


Miernik elektryczny, kontroler temperatury i zasilacz

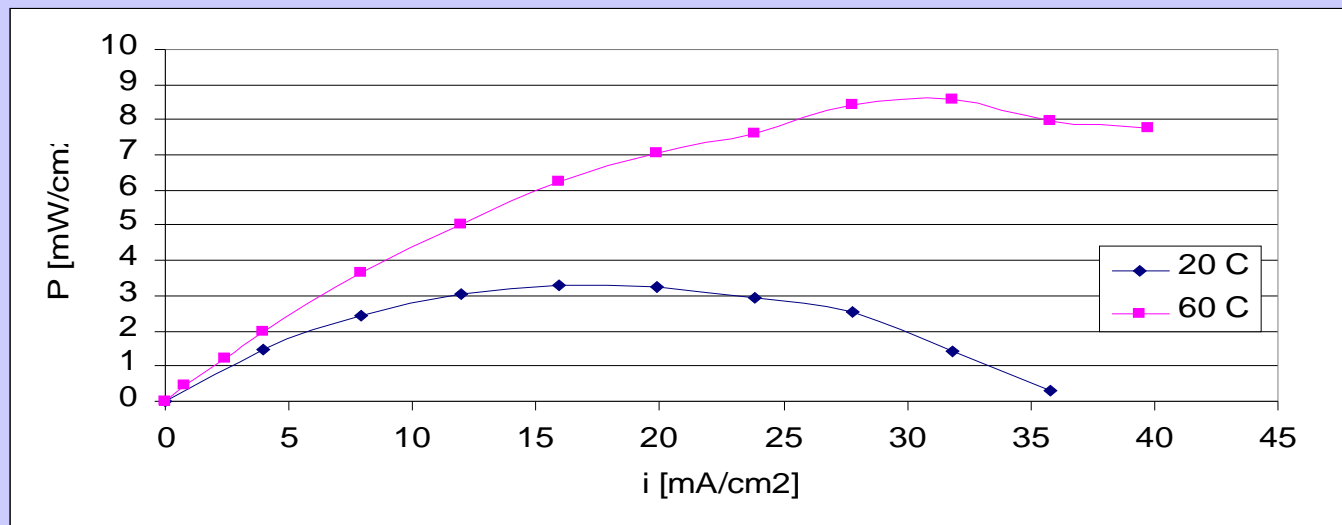
Badanie pojedynczego ogniwa



Krzywa: gęstość prądu - napięcie



**Current-Voltage curves of the evaluated single cell at 20°C and at 60°C;
cathode 3.5 mg/cm Pt; anode ~2 mg Pt + ~1 mg Ru**

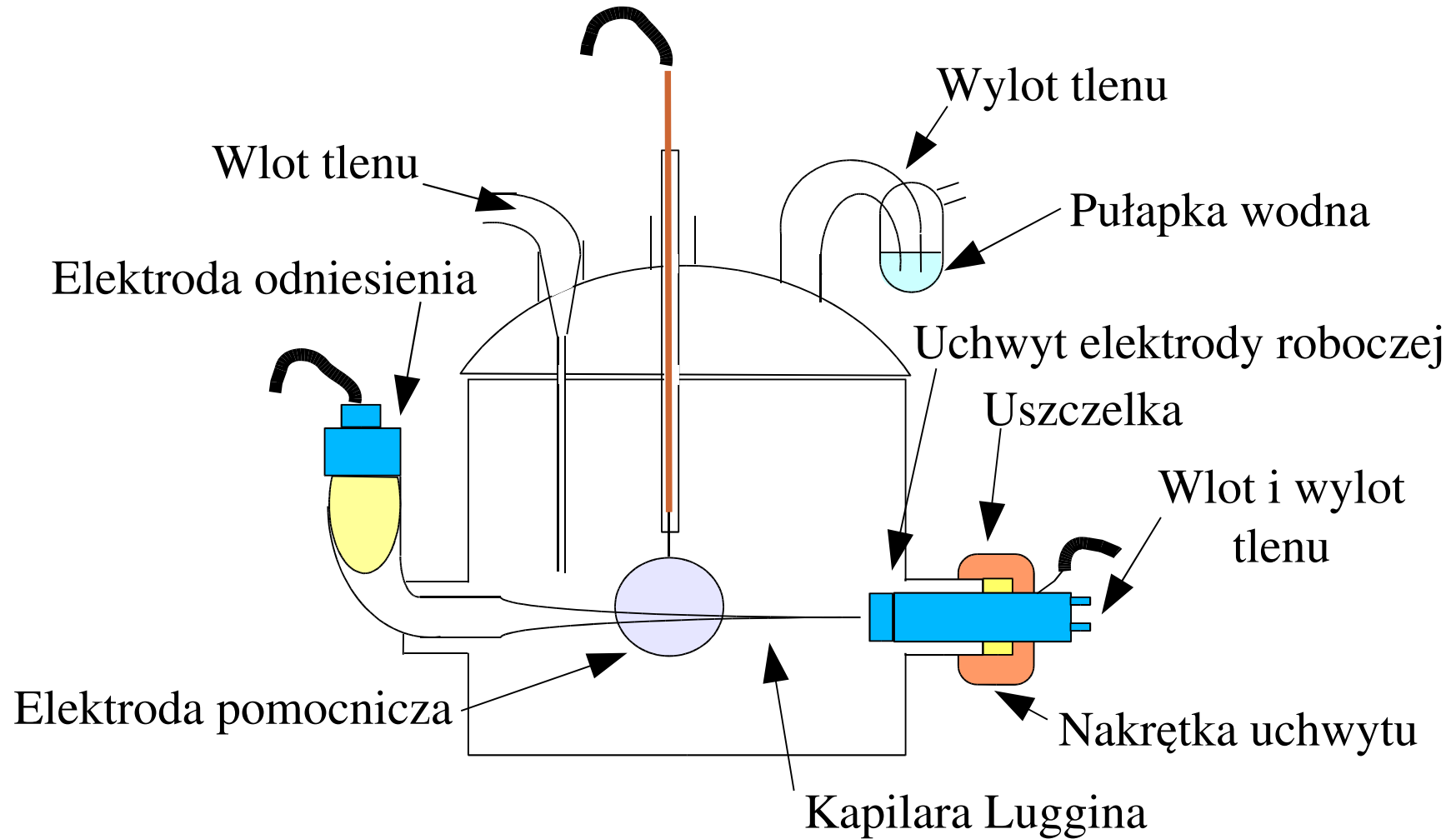


**Current-Power curves for evaluated single cell at 20°C and at 60°C;
cathode 3.5 mg/cm Pt; anode ~2 mg Pt + ~1 mg Ru**

Pomiary w półogniwie

- Aby zbadać parametry pojedynczej elektrody

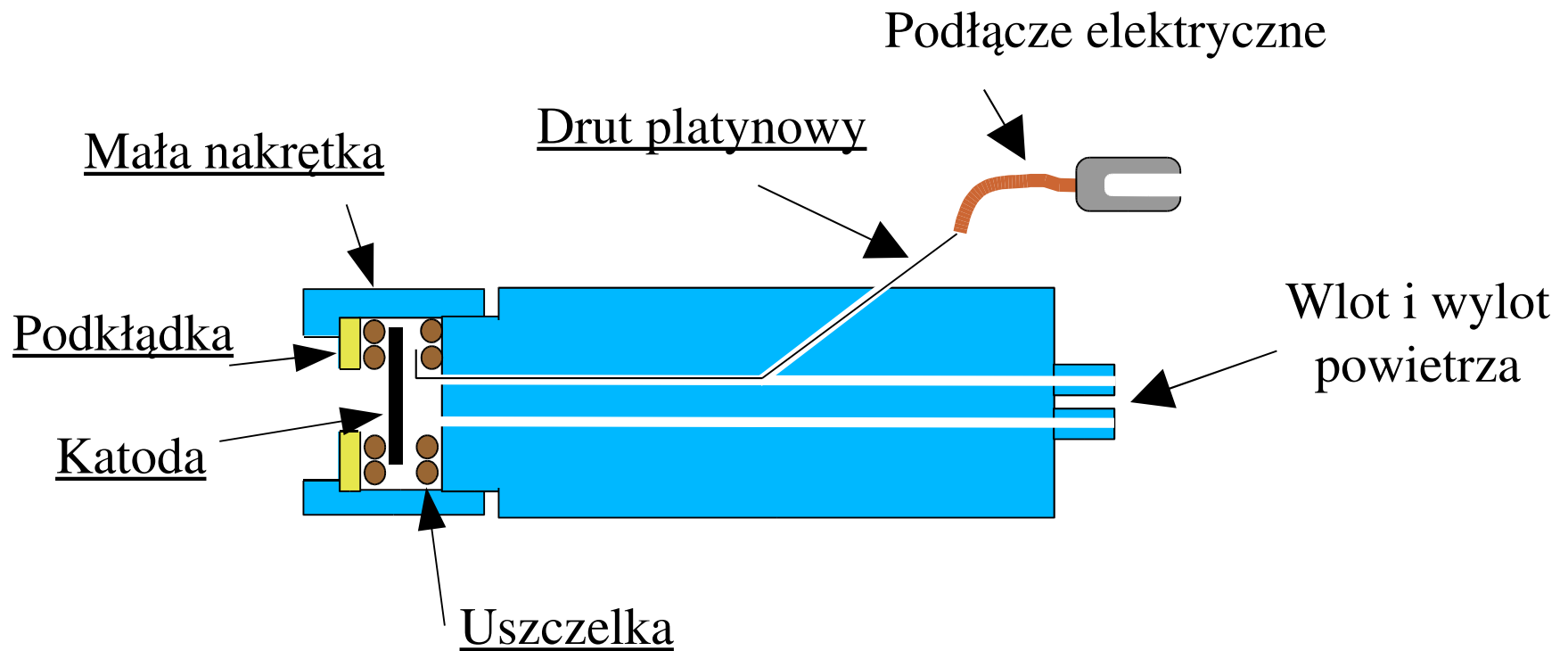
Pomiary w półogniwie



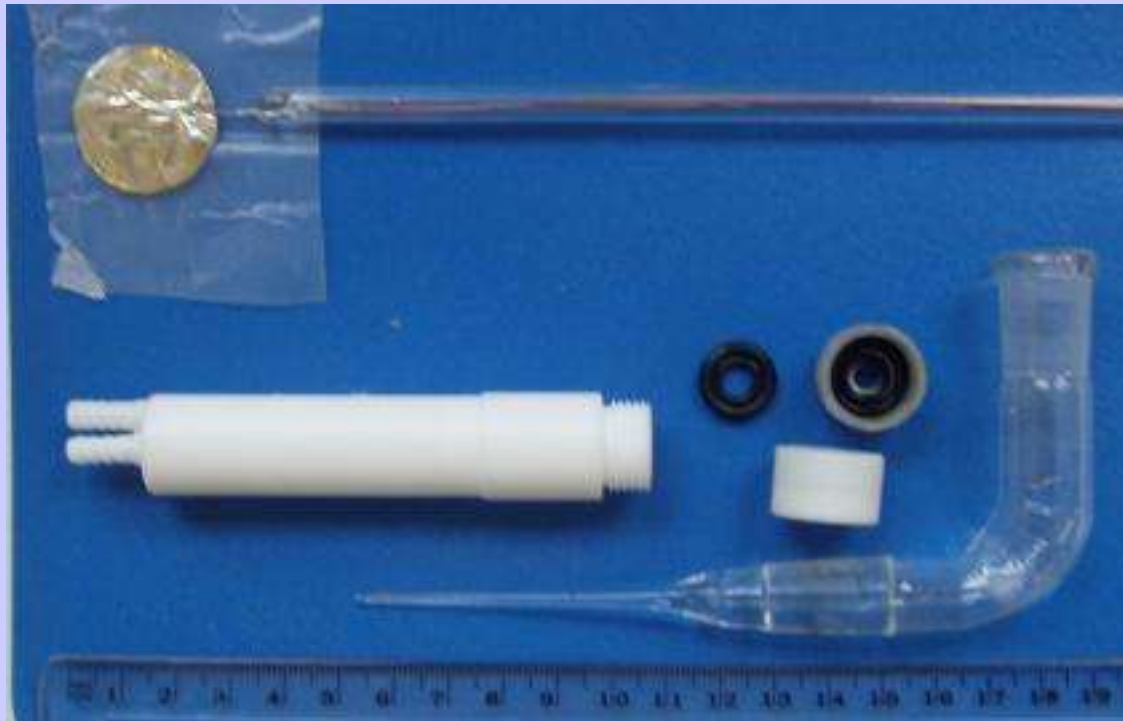
Pomiary w półogniwie



Pomiary w półogniwie



Pomiary w półogniwie

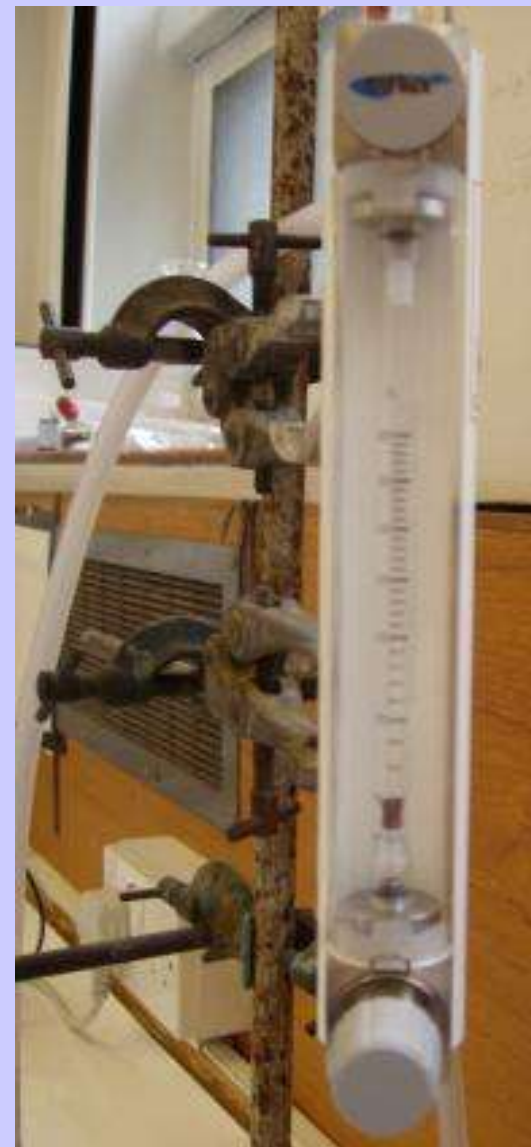


Małe części układu trójelektrodowego. Elektroda pomocnicza, kapilara Luggin'a, uchwyt elektrody roboczej, nakrętka uchwytu i uszczelki

Pomiary w półogniwie



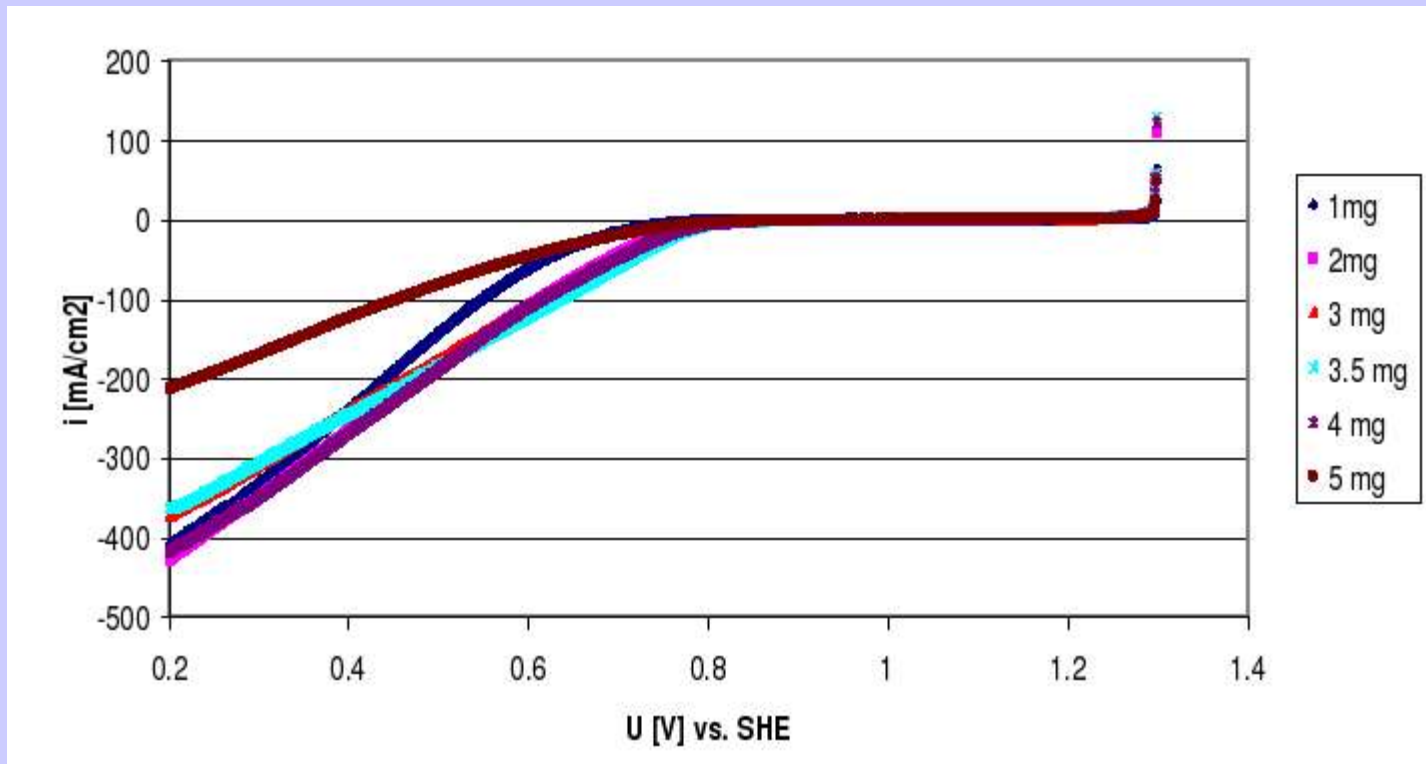
Potencjostat Voltalab PGZ 301



Przepływomierz

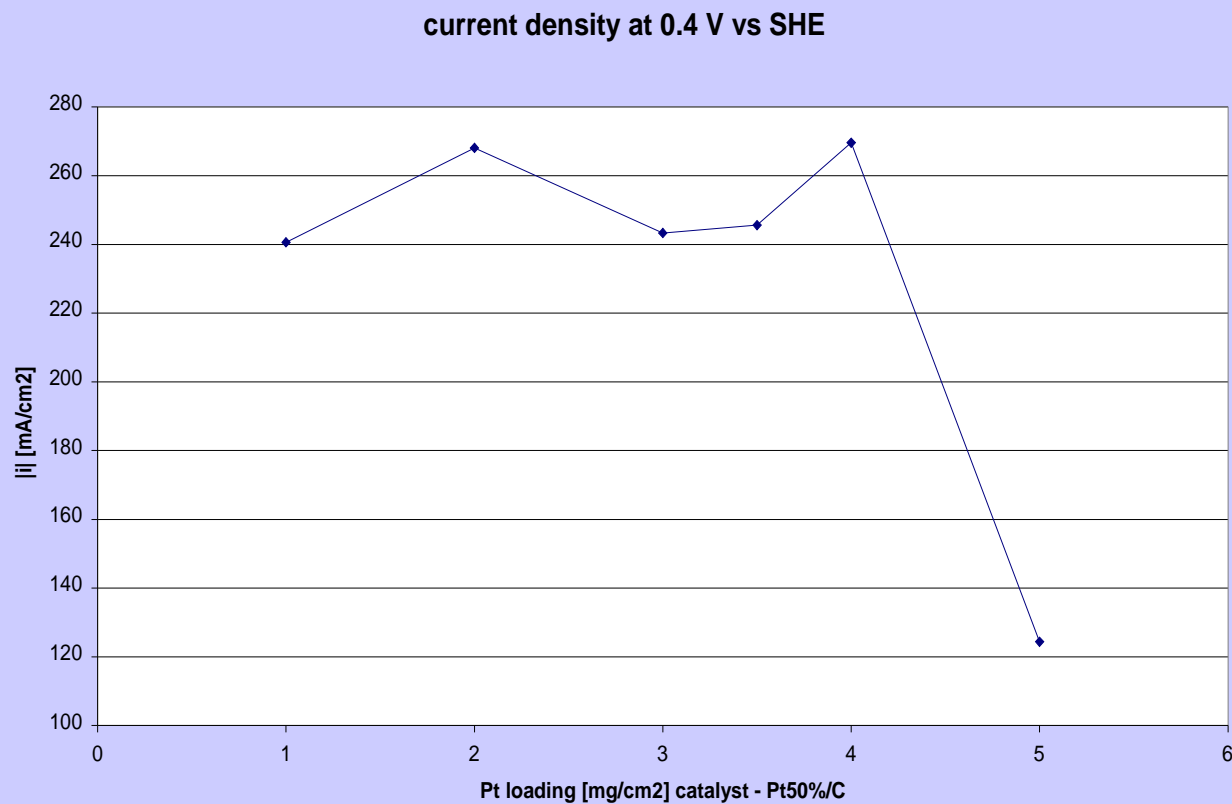
Pomiary w półogniwie

Pt 50 wag. % /C



Liniowa voltametria (LSV) dla katod z różną ilością katalizatora

Pomiary w półogniwie



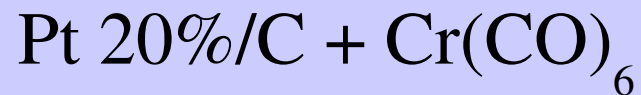
Prąd przy napięciu 0,4 V względem elektrody wodorowej w funkcji ilości zastosowanego katalizatora

Nowe katalizatory

- W literaturze pojawiły się doniesienia iż katalizatory dwuskładnikowe typu Pt-Me np. Pt-Fe są lepsze niż sama Pt na katodzie
- Wykonaliśmy kilkanaście syntez katalizatorów typu Pt-Me/C trzema metodami
 - carbonyl route / droga karbonylowa
 - glycol process / proces glikolowy
 - aqueous process / proces wodny

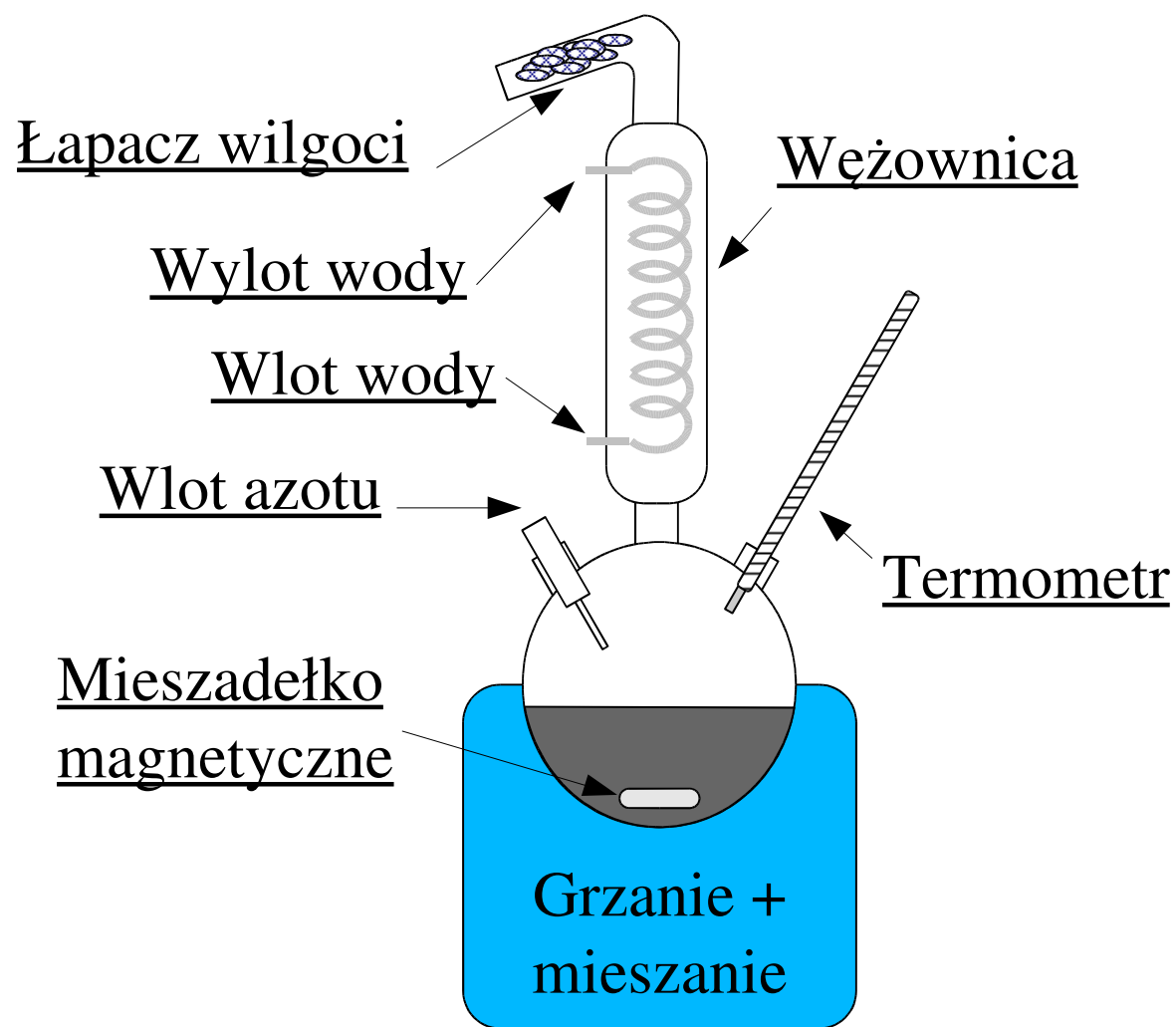
Nowe katalizatory

- Synteza Pt-Cr/C drogą karbonylową

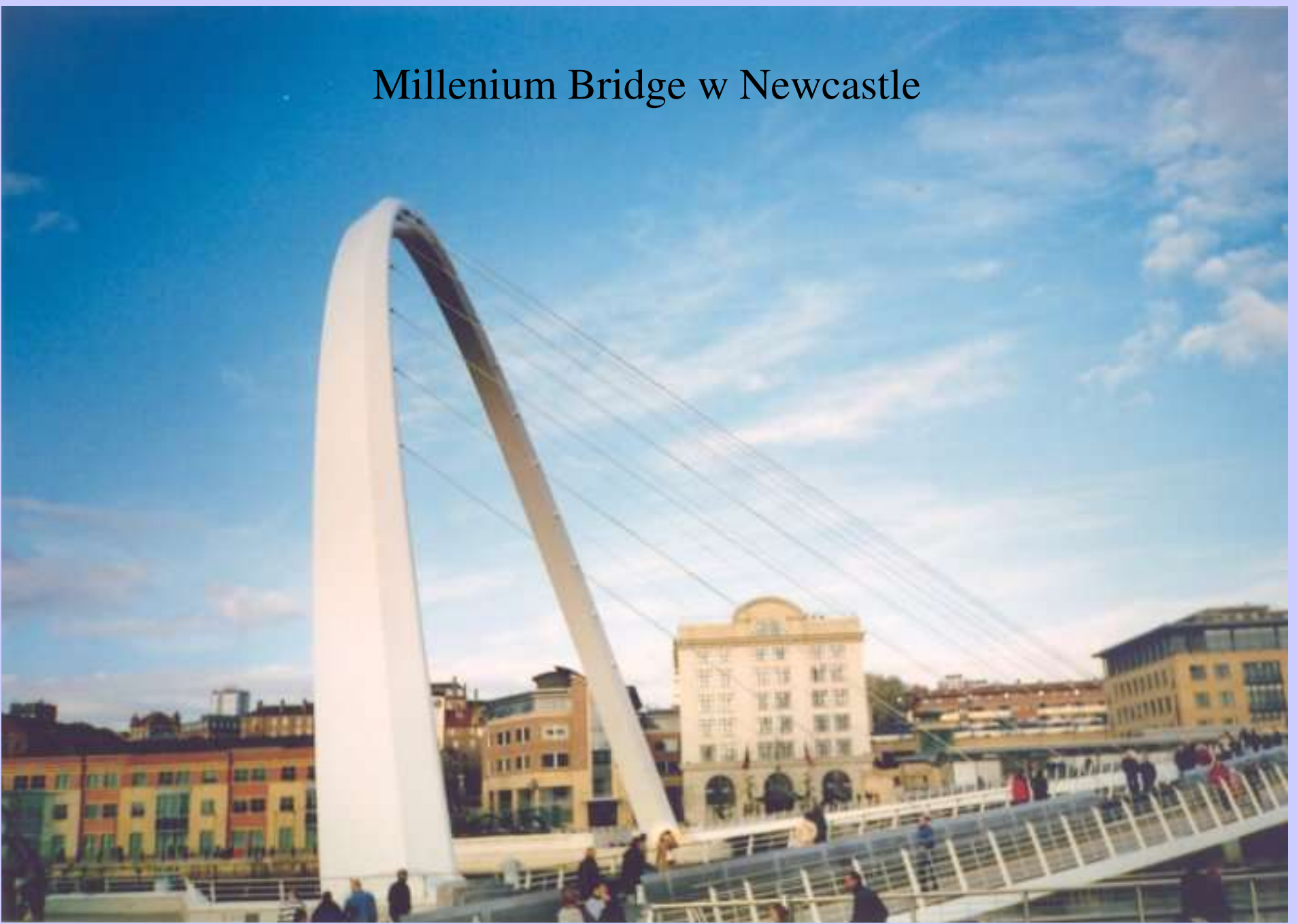


- Oczyszczenie ksylenu (sito molekularne +destylacja)
- Synteza właściwa (refluxing)
- Odfiltrowanie katalizatora
- Obróbka piecowa

Nowe katalizatory



Millenium Bridge w Newcastle



Dziękuję Państwu za uwagę!!!