

# Ogniwo paliwowe zasilane ciekłym metanolem

## Direct Methanol Fuel Cell



Grzegorz Słowiński

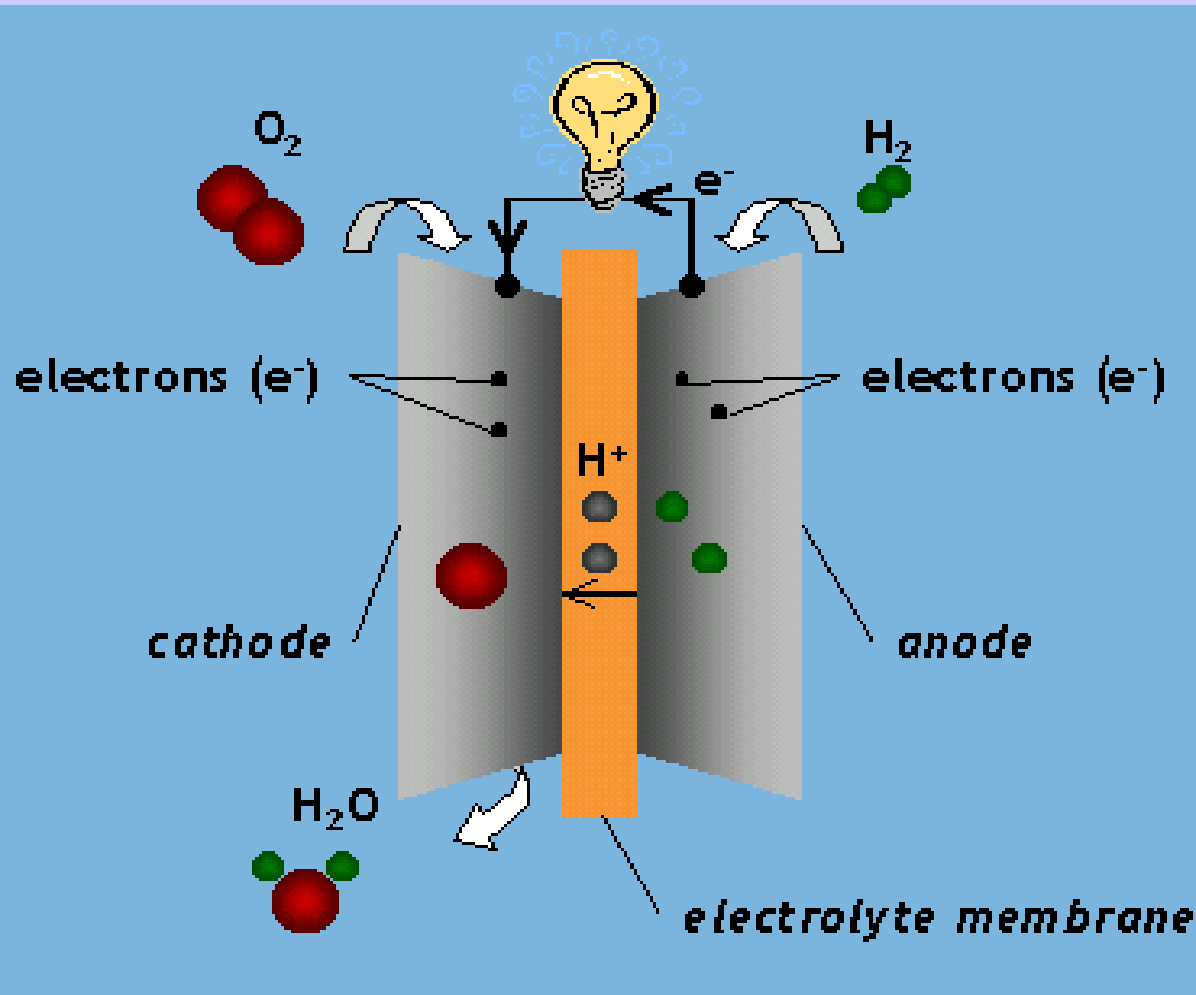


Podsumowanie 7 miesięcznego pobytu  
na stypendium Marii Curie na  
Newcastle University w Anglii

# 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

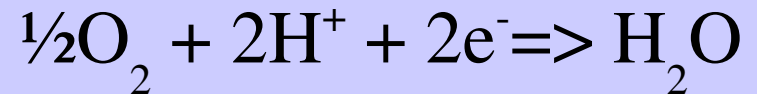
# Ogniwo paliwowe – zasada działania



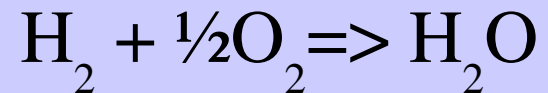
Anoda:



Katoda:



W sumie:



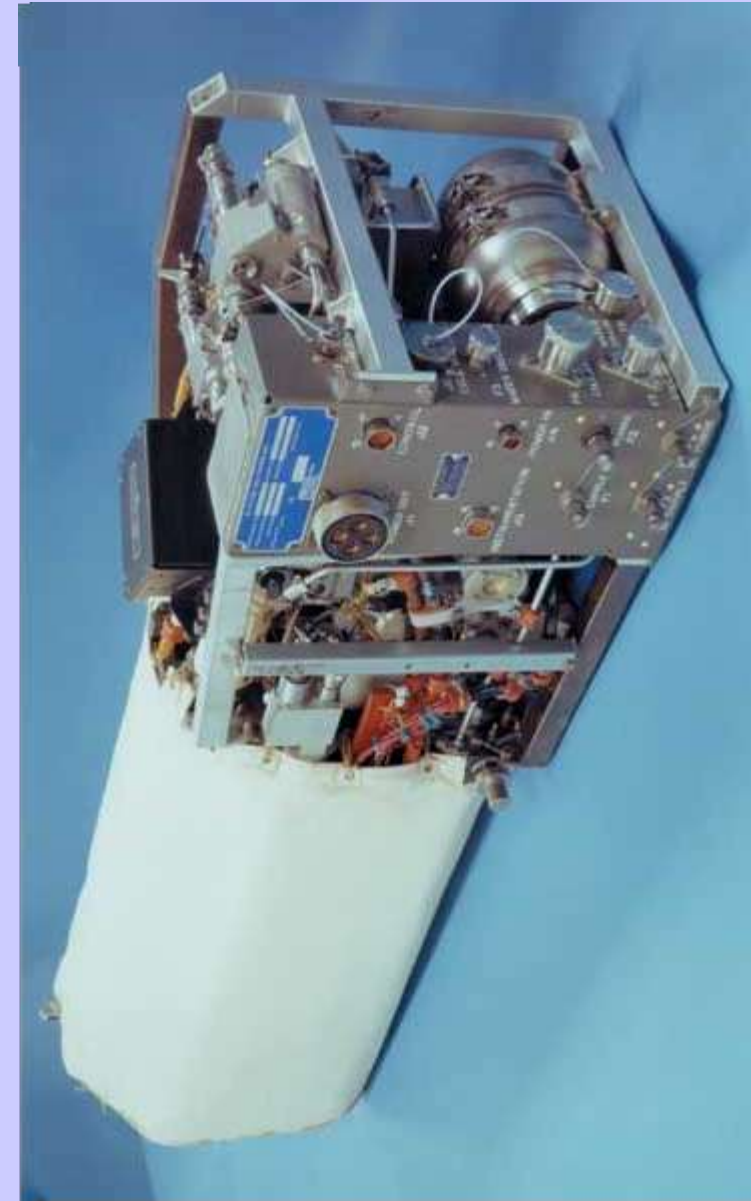
$$\Delta H = 285,8 \text{ kJ/mol}, \quad \Delta G = 237,1 \text{ kJ/mol}, \quad \eta_{\text{teo.}} = 83 \%$$

# 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.

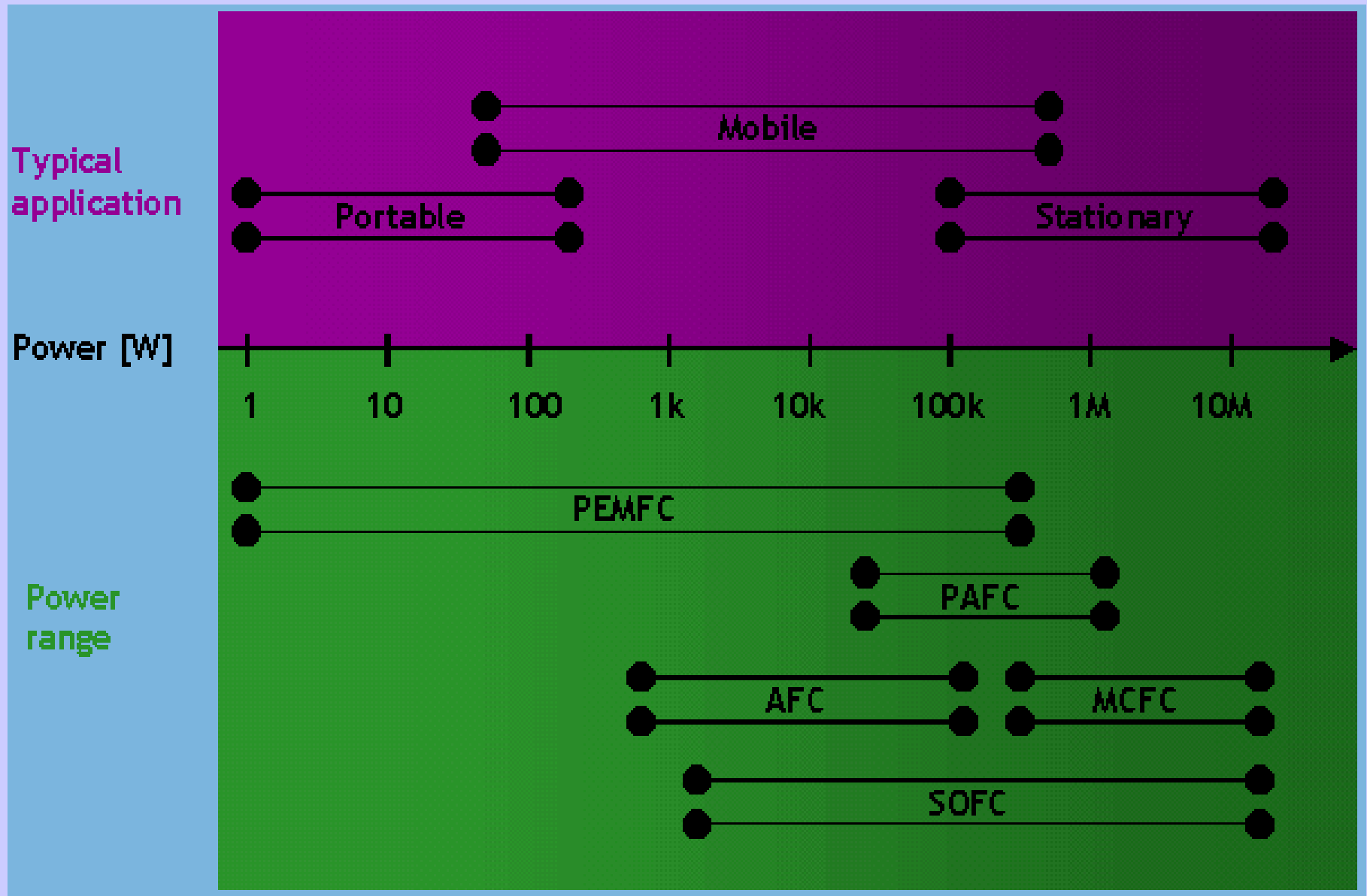


# Rodzaje ogniw paliwowych

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

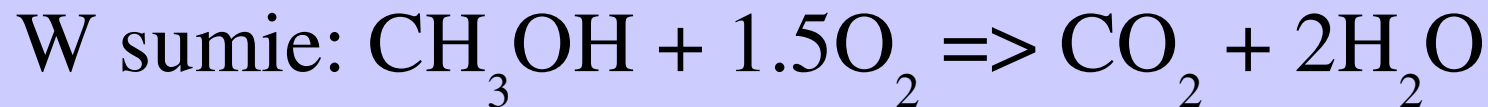
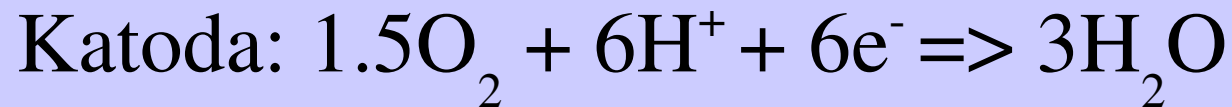
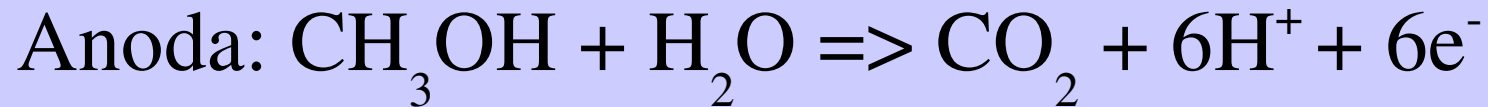
Cele:

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



Ładowarka baterii do komórek na bazie ogniwa metanolowego, Mechanical Technologies

# Ogniwo metanolowe



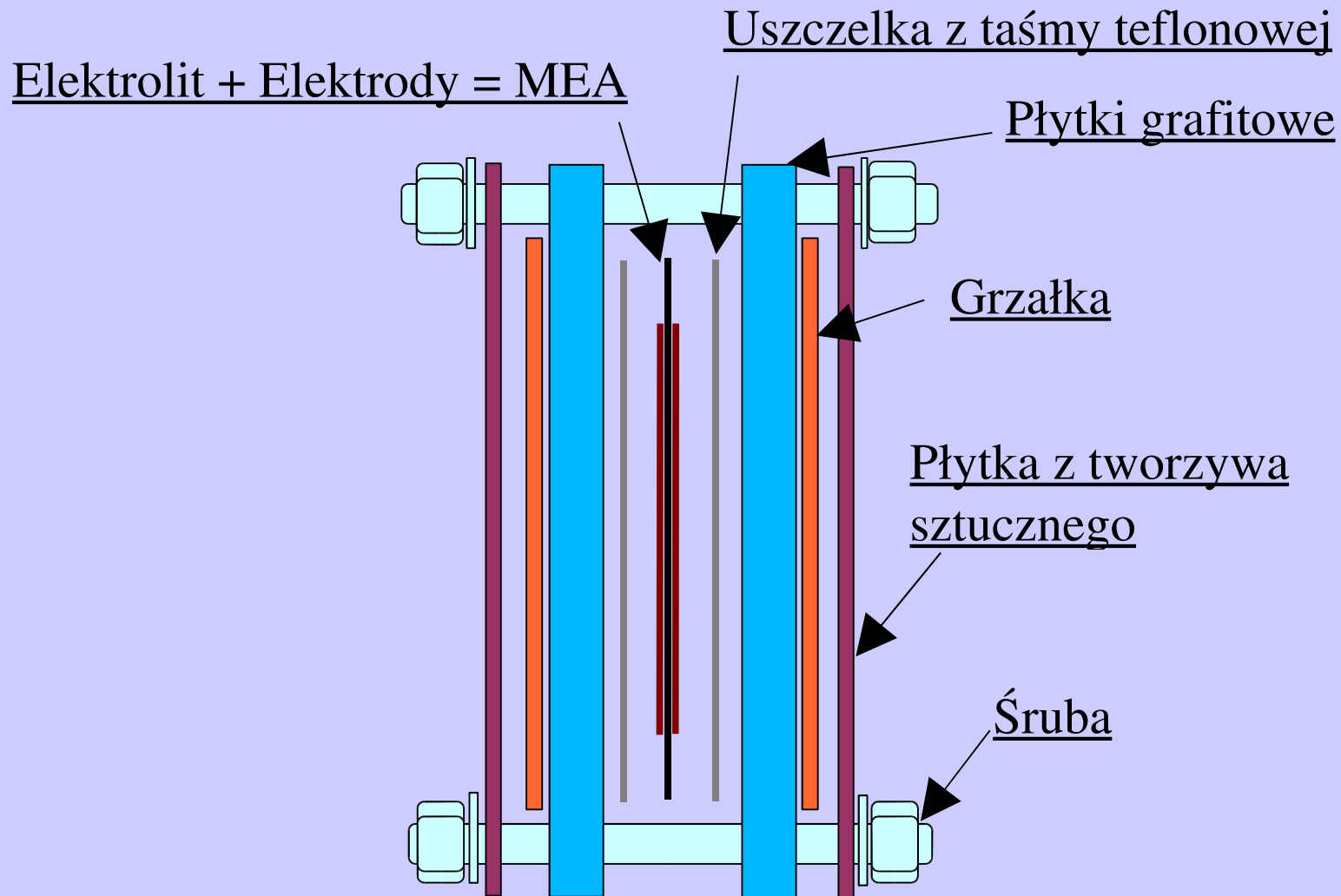
$$U_{\text{teor}} = 1,2 \text{ V}$$

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

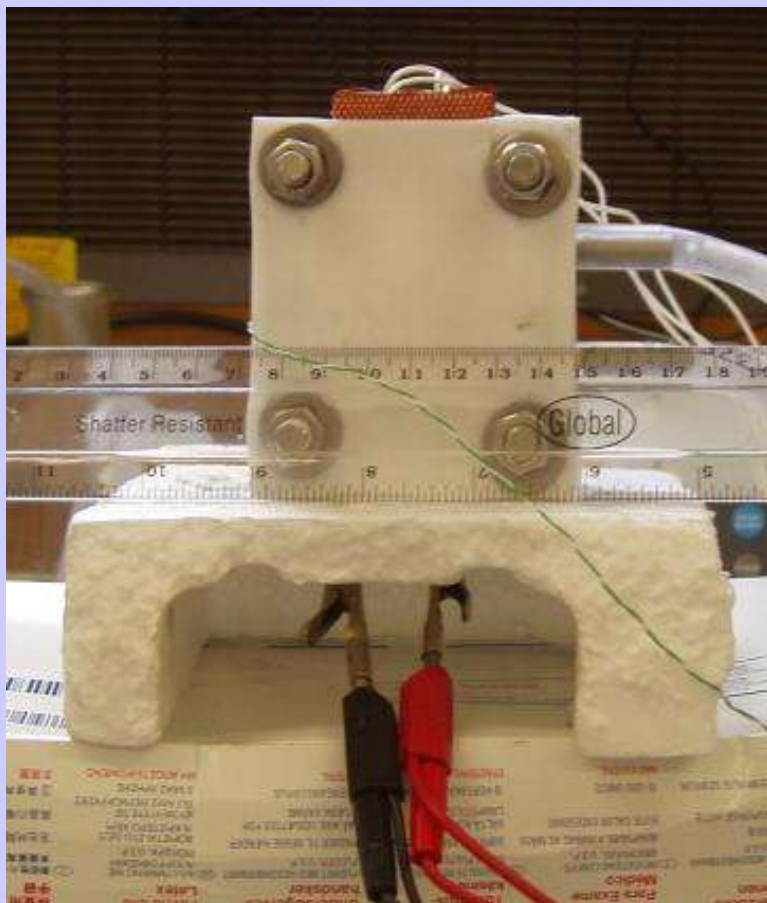
# Budowa ogniwa

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

# Budowa ogniwa



# Budowa ogniwa

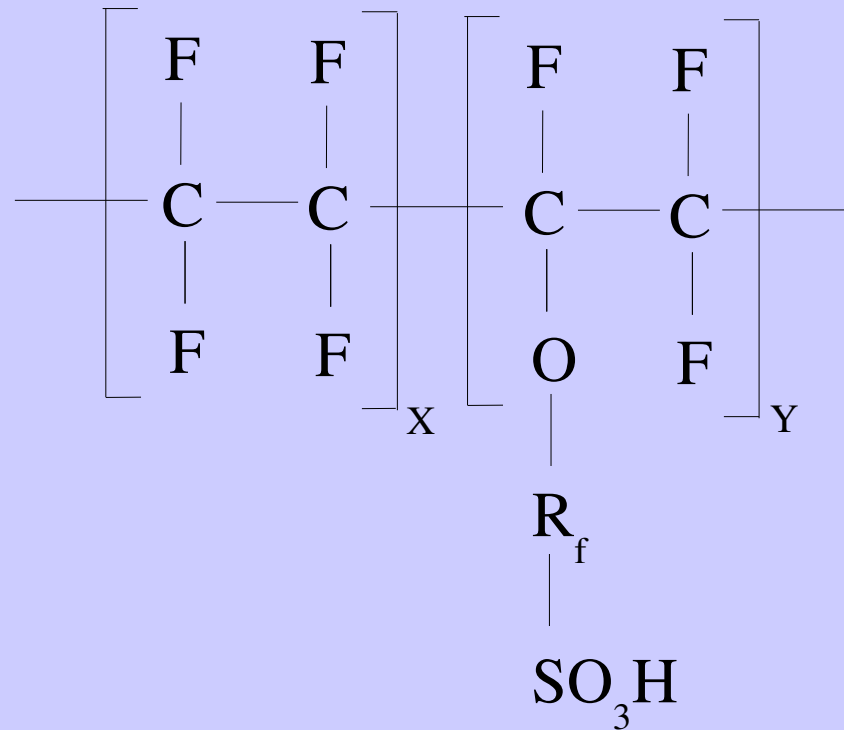


**Widok z boku i z góry**

# 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<sup>®</sup>



Kopolimer tetrafluoroetylenu i perfluorowanych monomerów zawierających grupę sulfonową



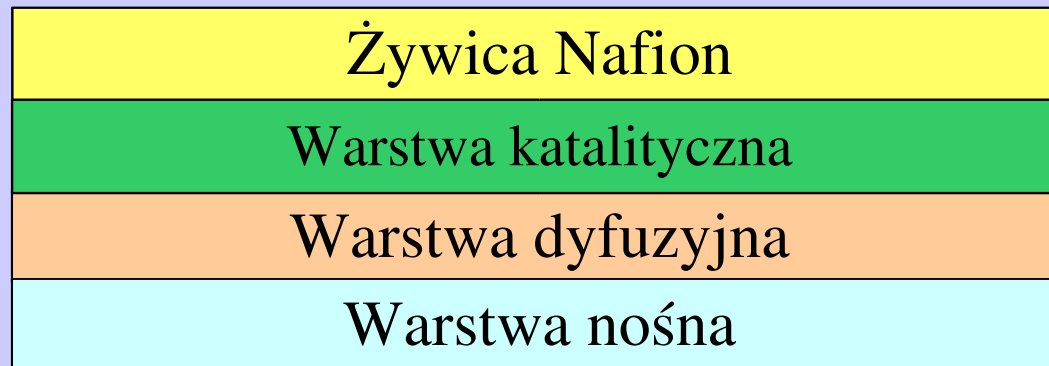
# Elektrolit – transport jonów

- Elektrolit musi być wilgotny
- Jon wodoru jest transportowany w postaci  $\text{H}_3\text{O}^+$
- Podobieństwo metanolu do wody powoduje dyfuzję metanolu przez membranę tzw. crossover



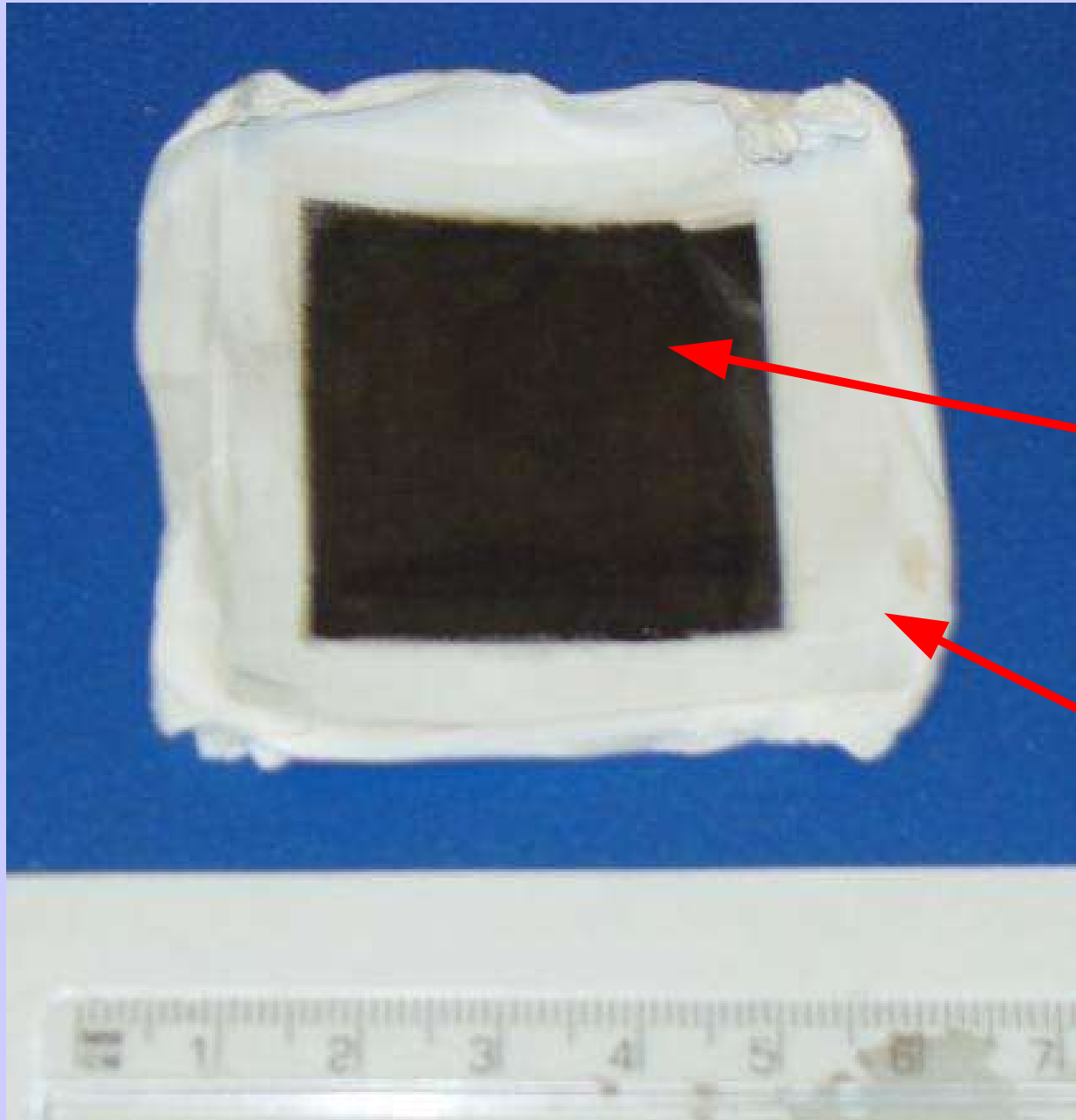
# Elektrody

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



Schemat elektrody wykonanej oddzielnie

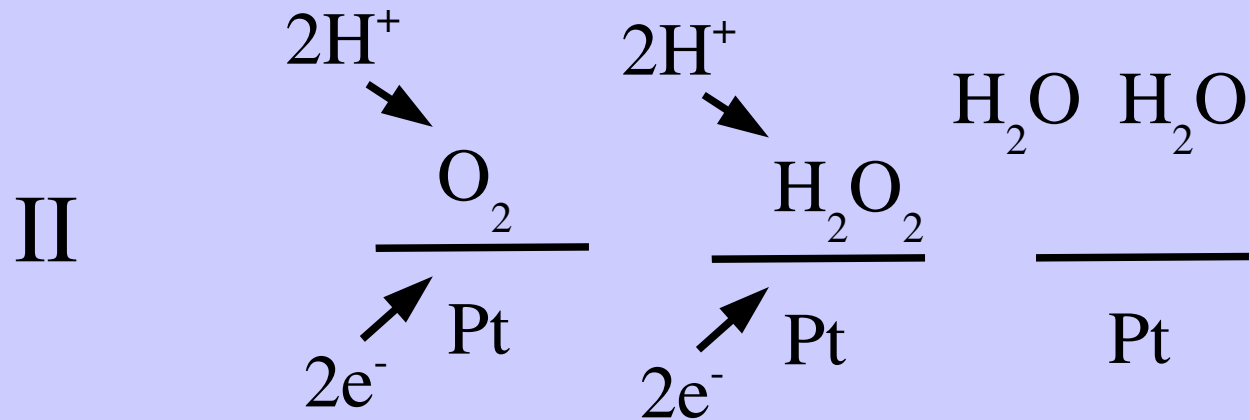
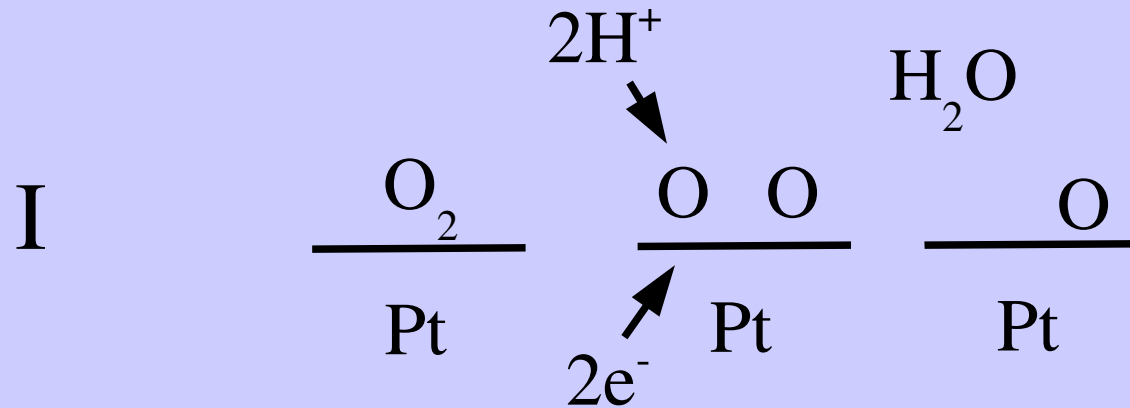
# MEA



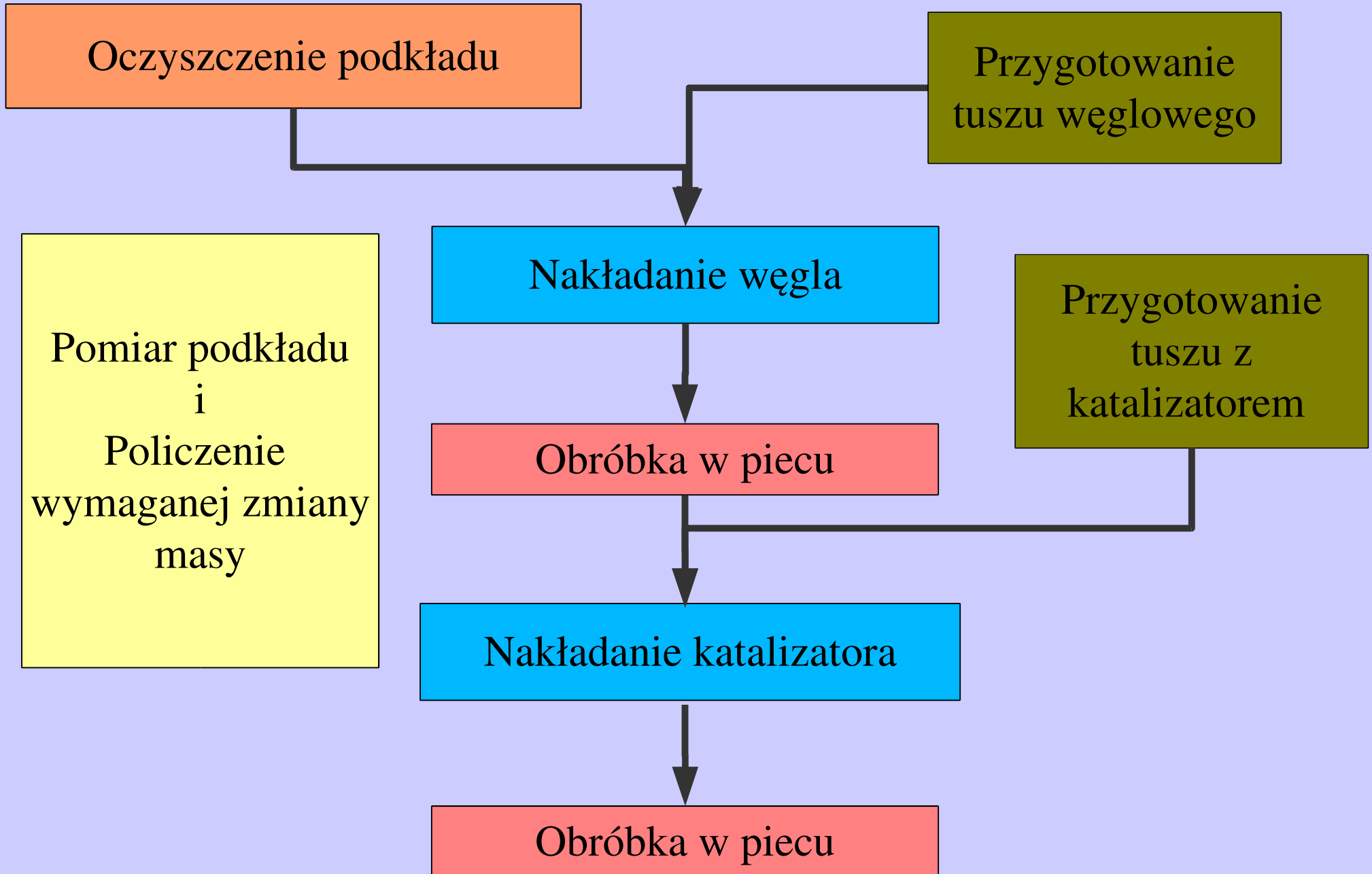
Elektroda

Uszczelka teflonowa

# Katoda - redukcja tlenu



# Wykonanie katody

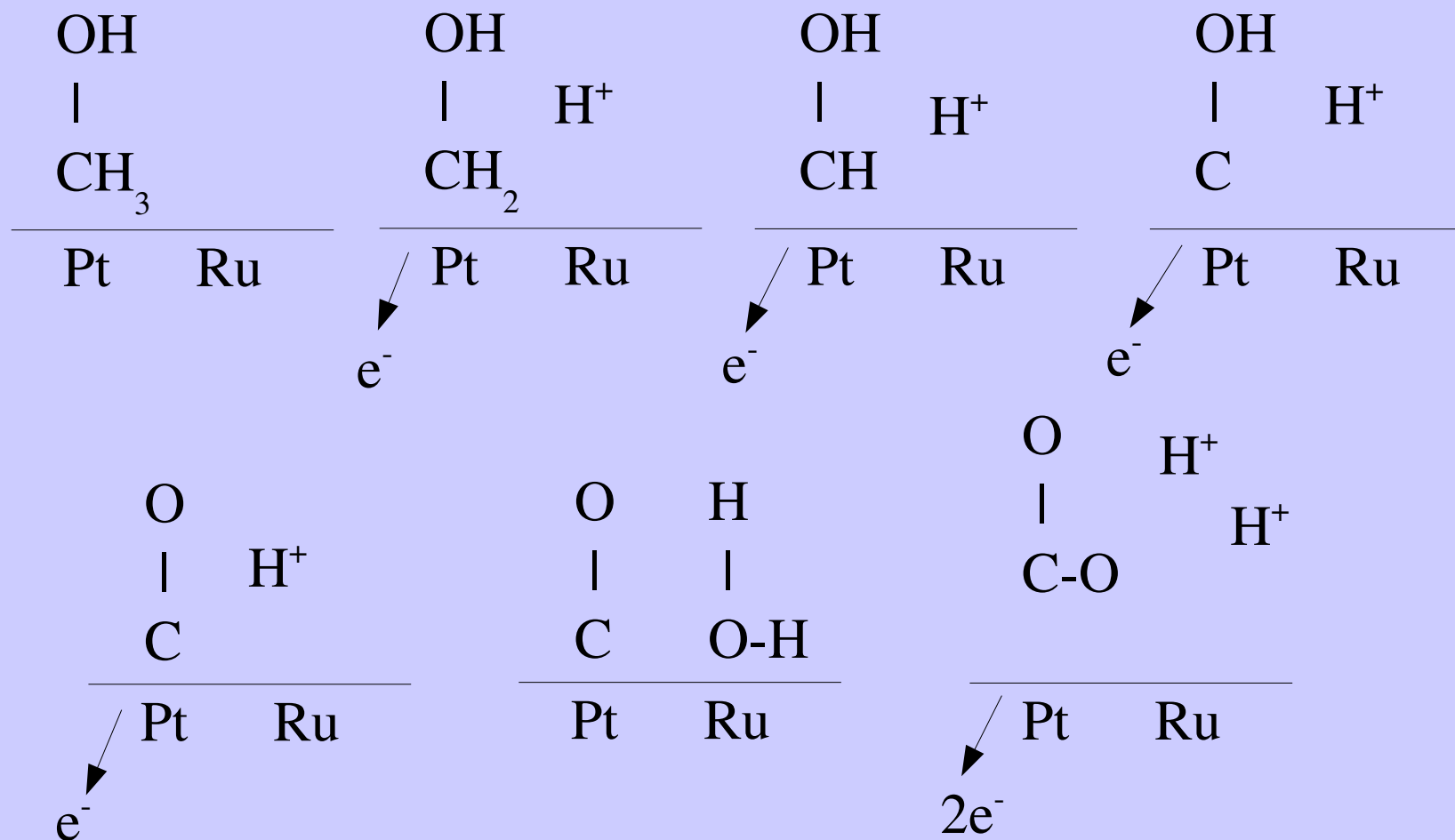


# Katalizator na katodzie

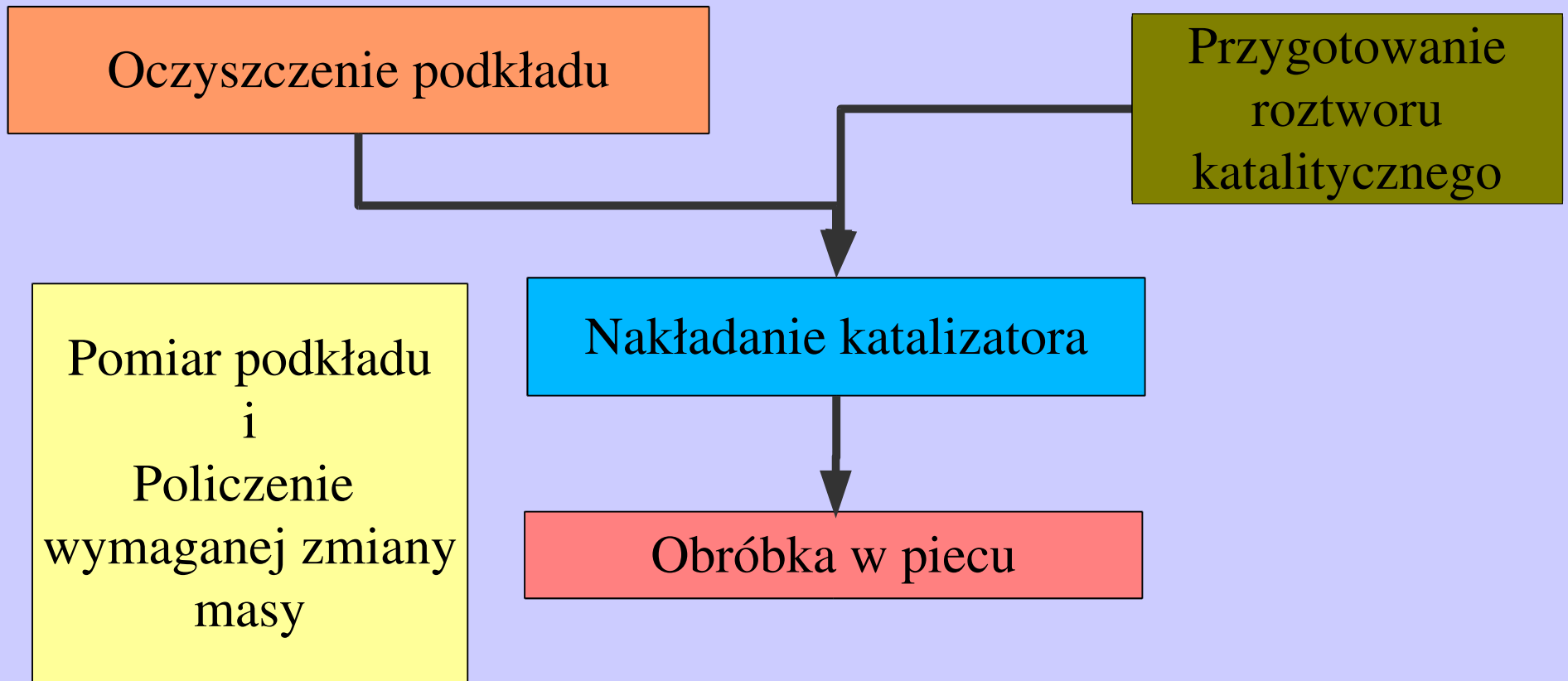
- Czerń platynowa
- Platyna wsparta na węglu (20, 50 %)
- Katalizator odporny na metanol np. Ru/Se lub częściowo odporny np. Pt/Me



# Anoda – utlenienie metanolu



# Wykonanie anody





# Katalizator na anodzie

Platyna i ruten;

- w postaci proszków
- ze związków chemicznych np.:  
 $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  i  $\text{RuCl}_3$
- stosunek Pt:Ru jak np. 1:1, 2:1

# Płytki transportowe

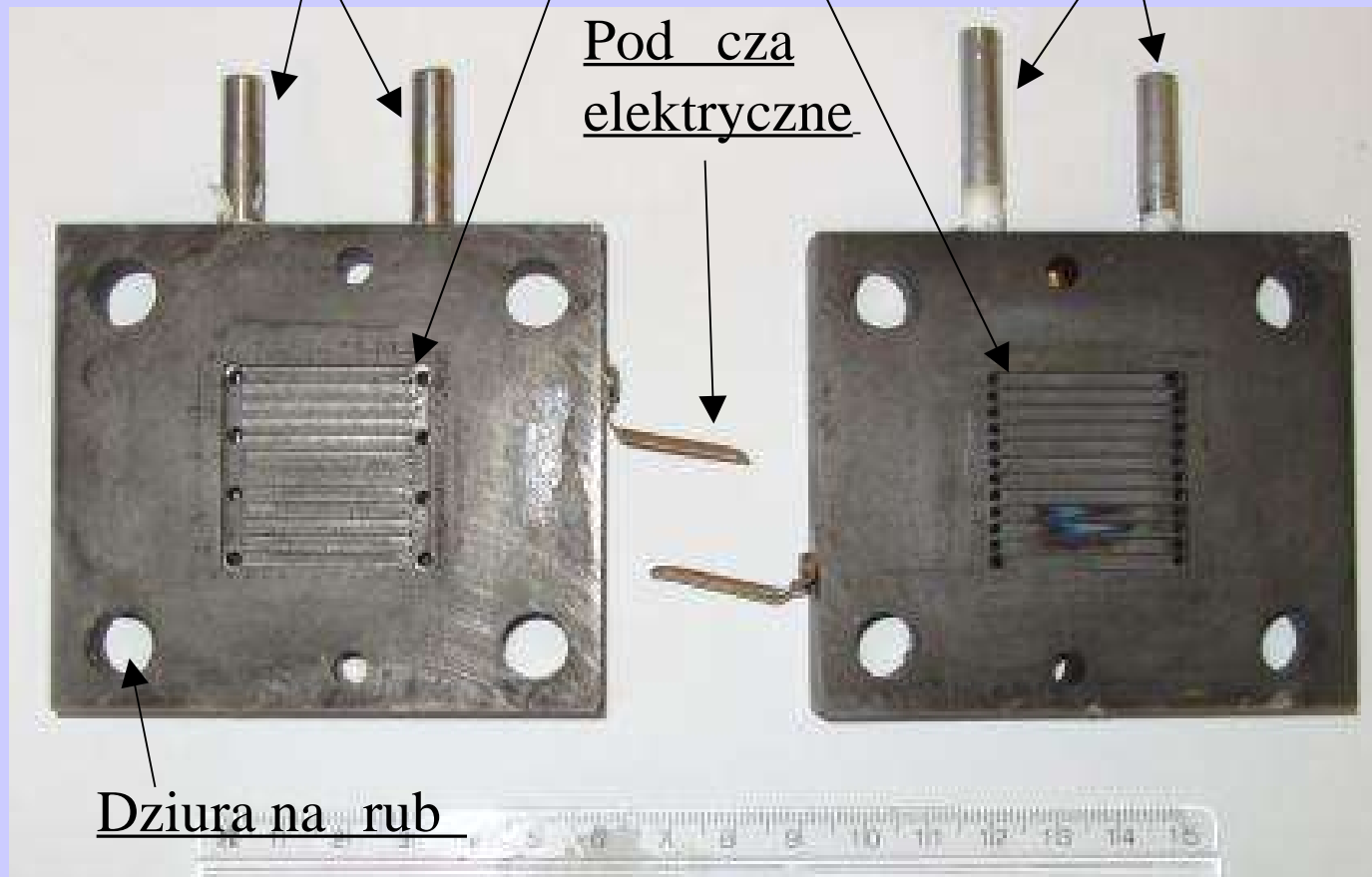
Wlot i wylot powietrza

Kanaliki

Wlot i wylot paliwa

Pod cza  
elektryczne

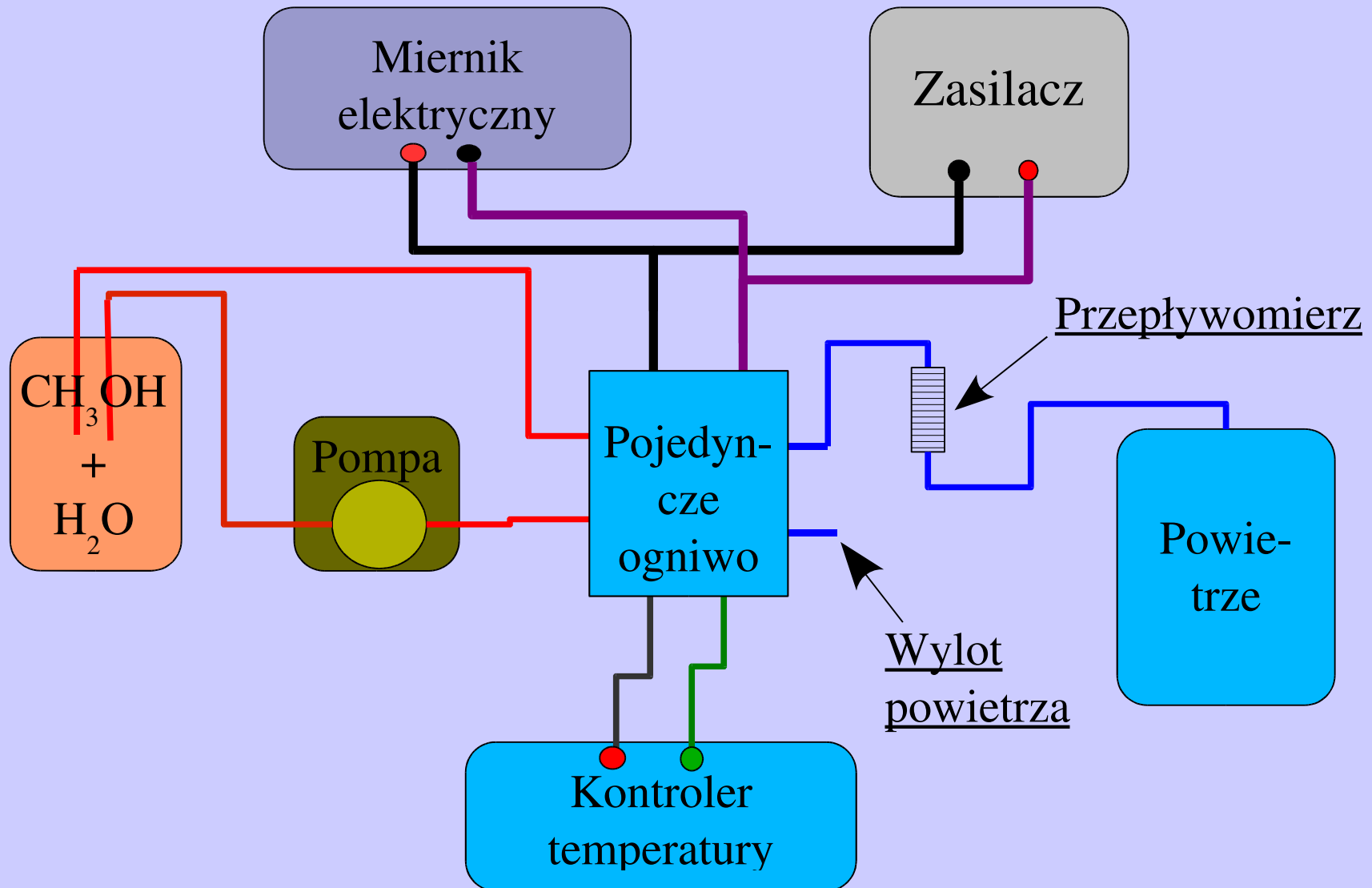
Dziura na rub



# Badanie pojedynczego ogniwa

- Aby zbadać parametry wykonanego MEA

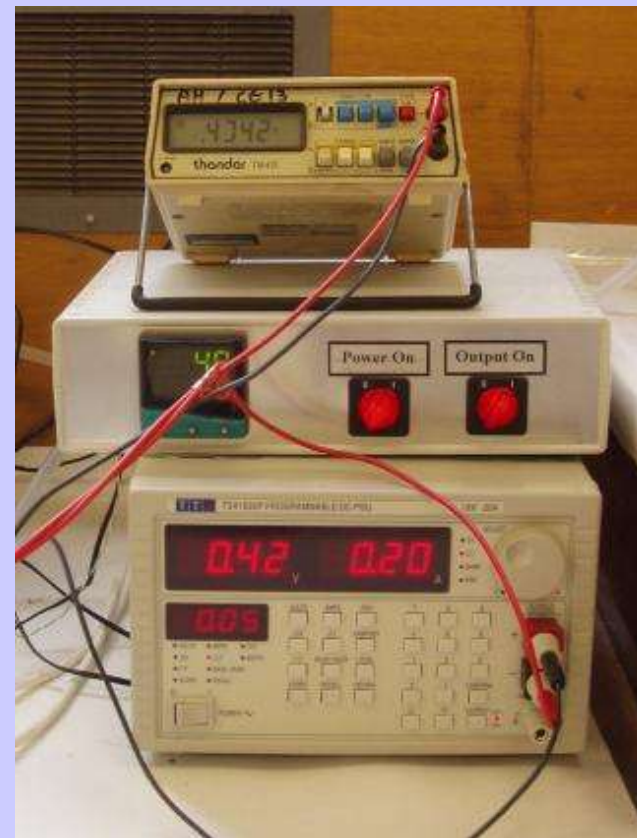
# Badanie pojedynczego ogniwa



# Badanie pojedynczego ogniwa

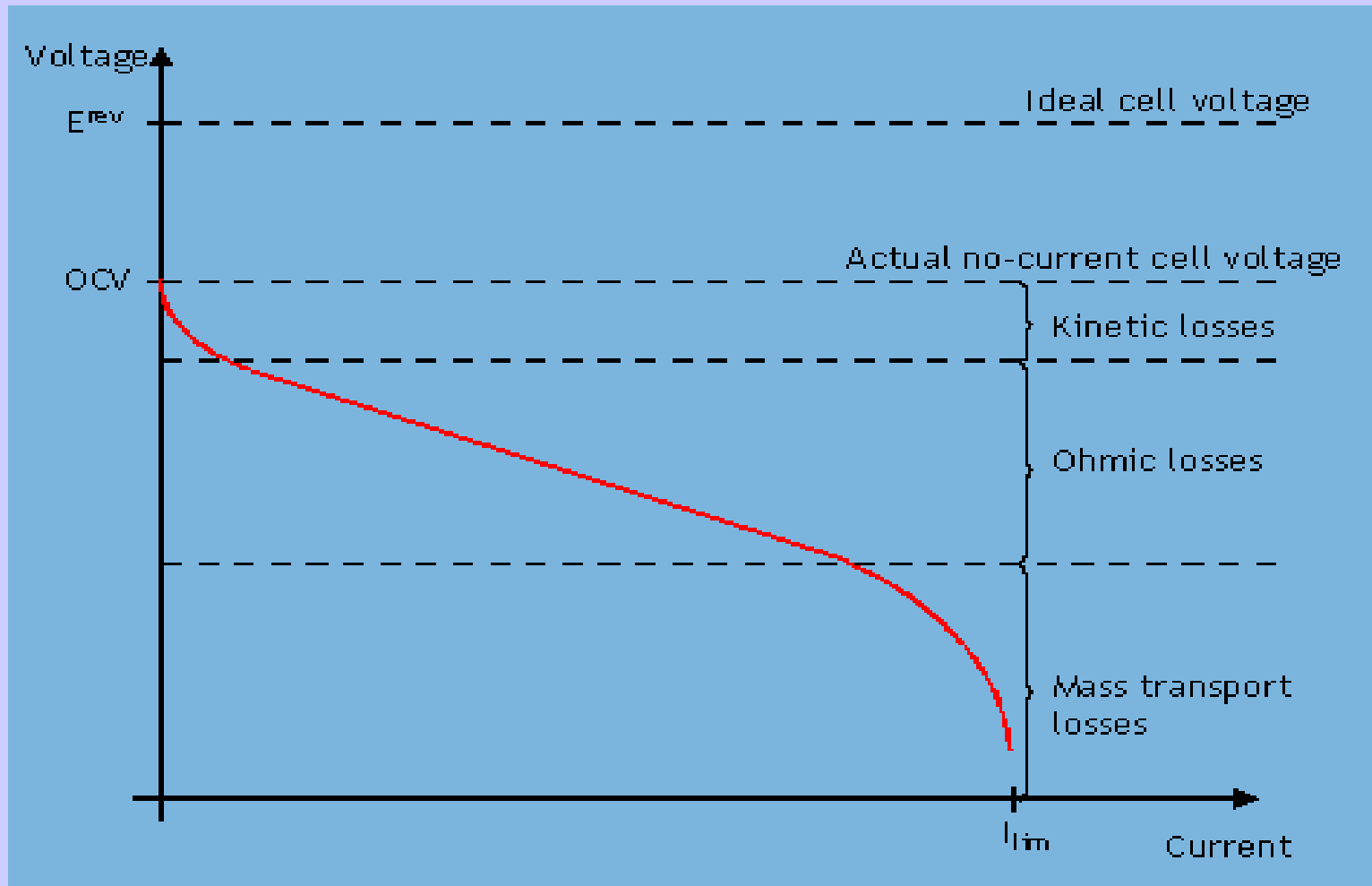


**Pompa paliwowa**

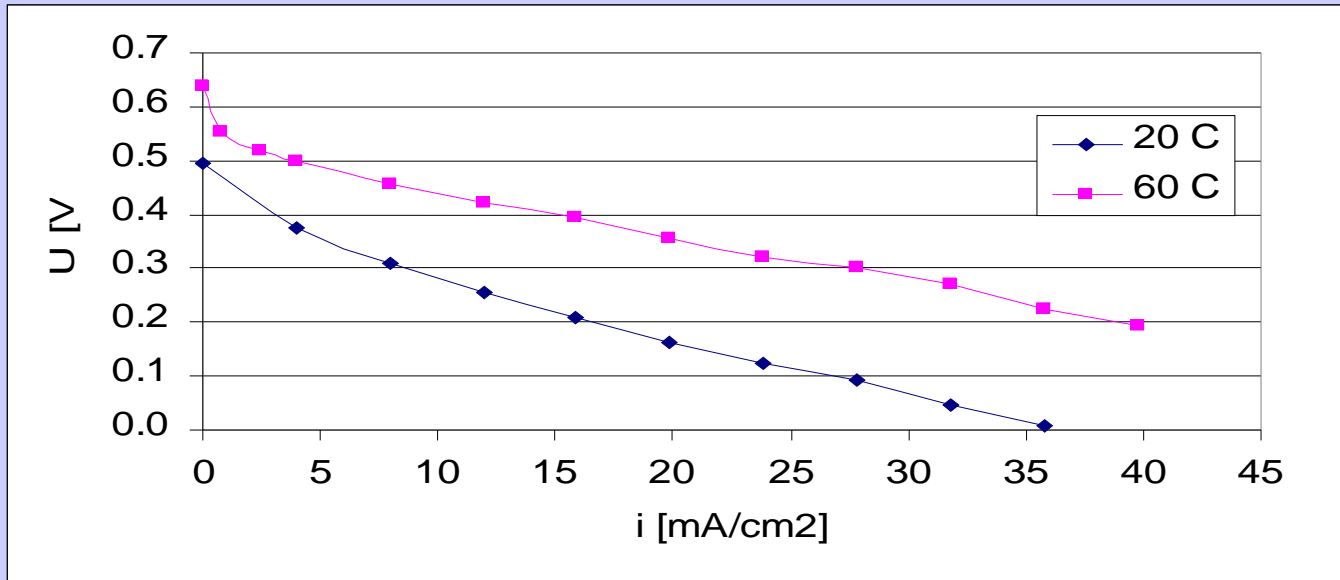


**Miernik elektryczny, kontroler temperatury i zasilacz**

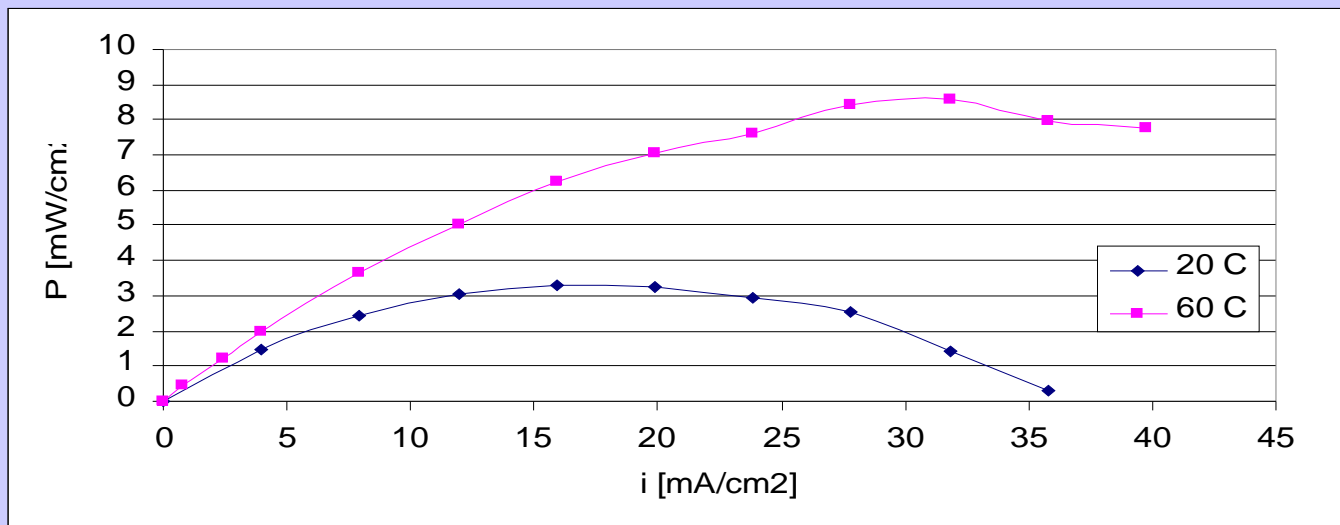
# Badanie pojedynczego ogniwa



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**



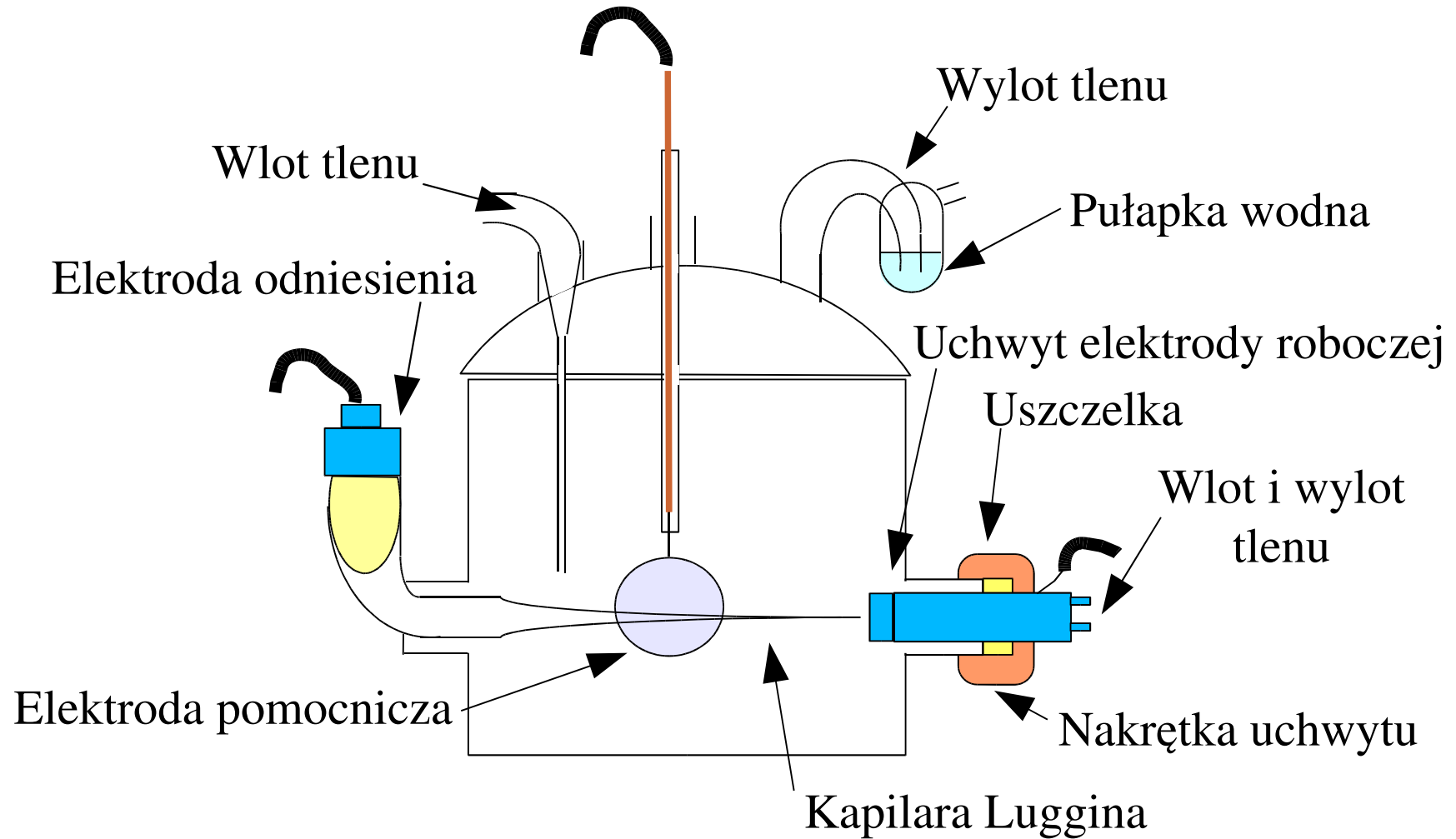
**Current-Power curves for evaluated single cell at 20°C and at 60°C;  
cathode 3.5 mg/cm Pt; anode ~2 mg Pt + ~1 mg Ru**

# Pomiary w półogniwie

- Aby zbadać parametry pojedynczej elektrody



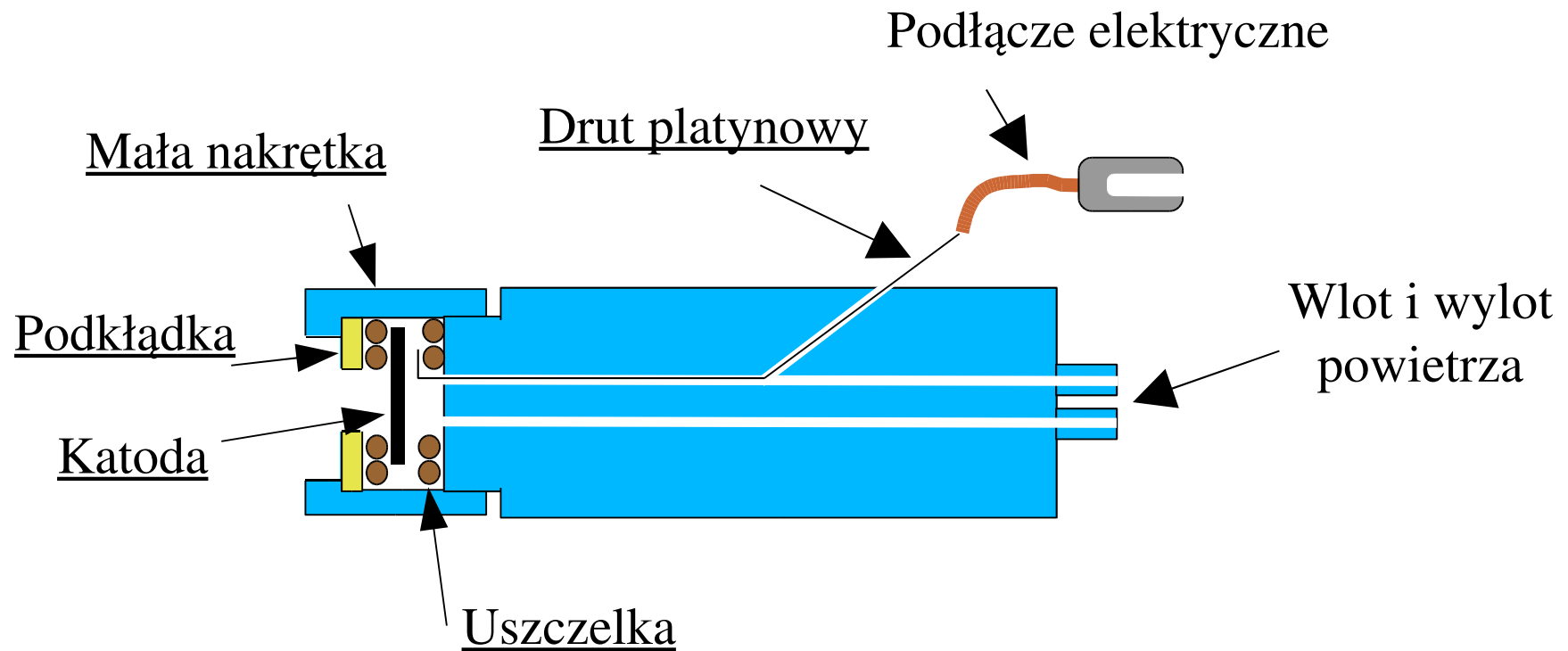
# Pomiary w półogniwie



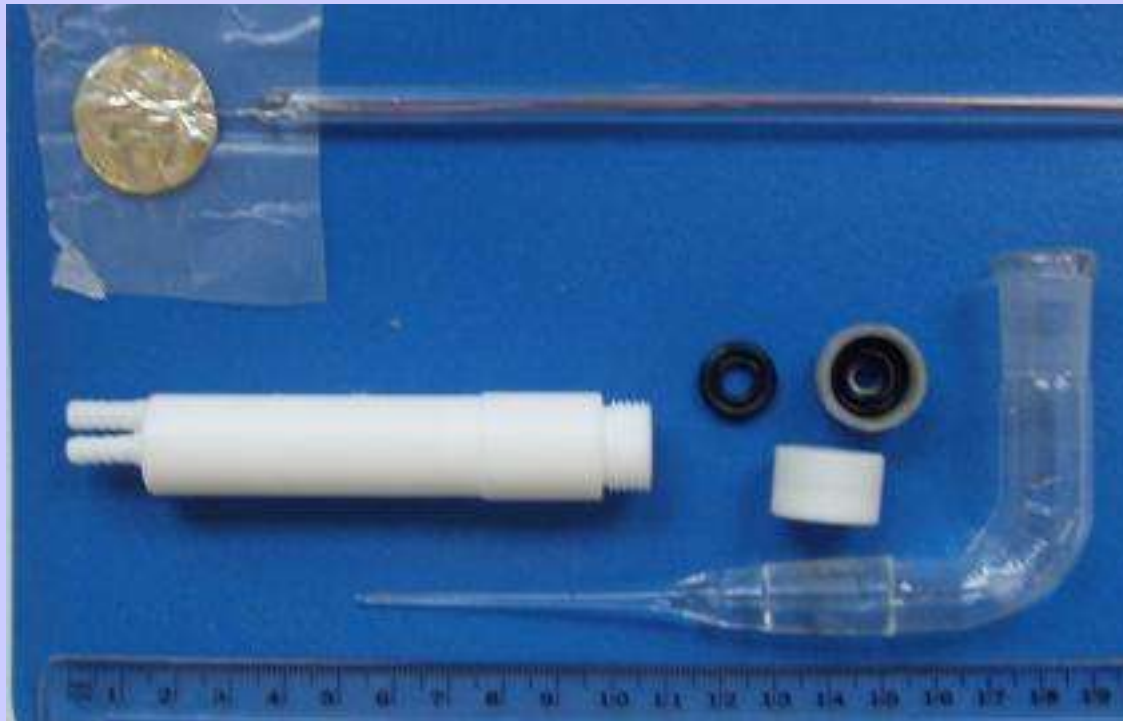
# Pomiary w półogniwie



# 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



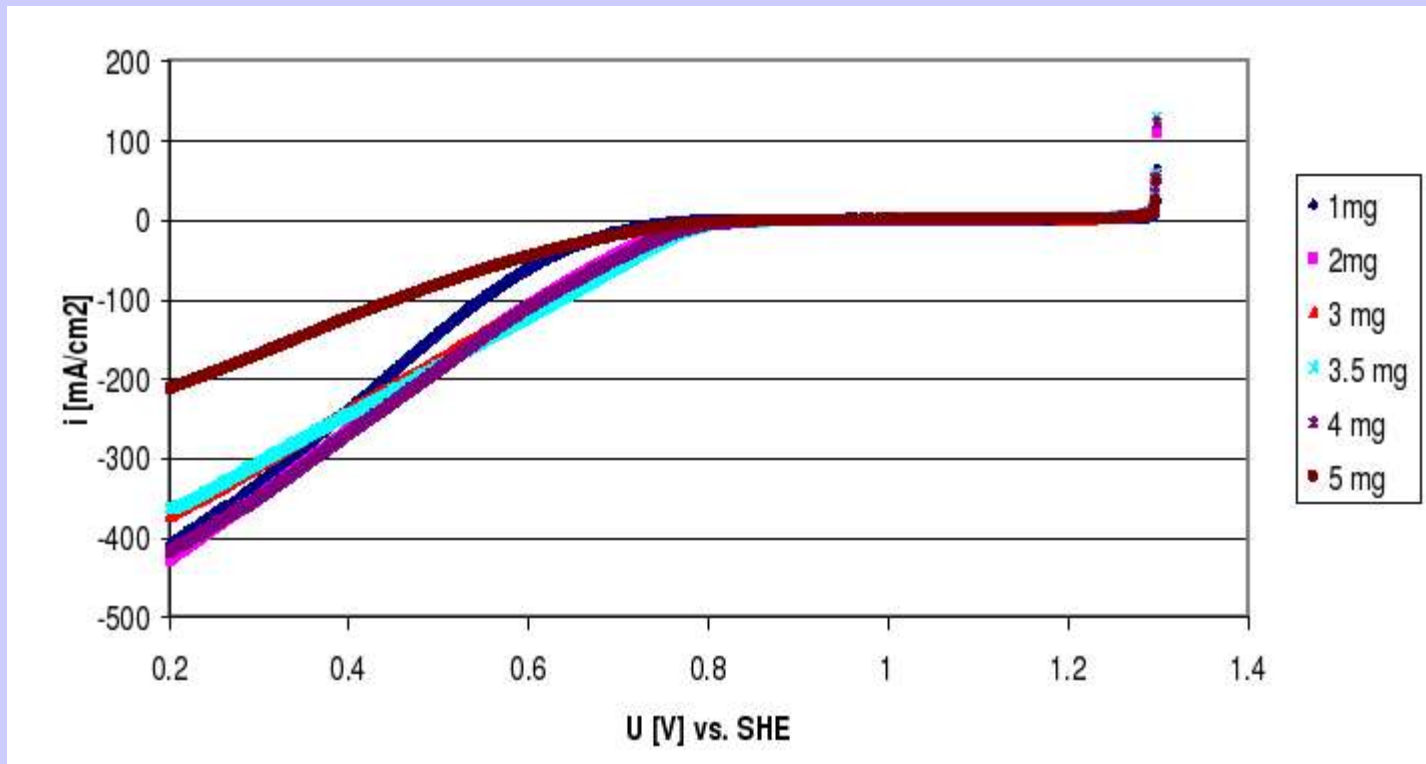
**Potencjostat Voltalab PGZ 301**



**Przepływomierz**

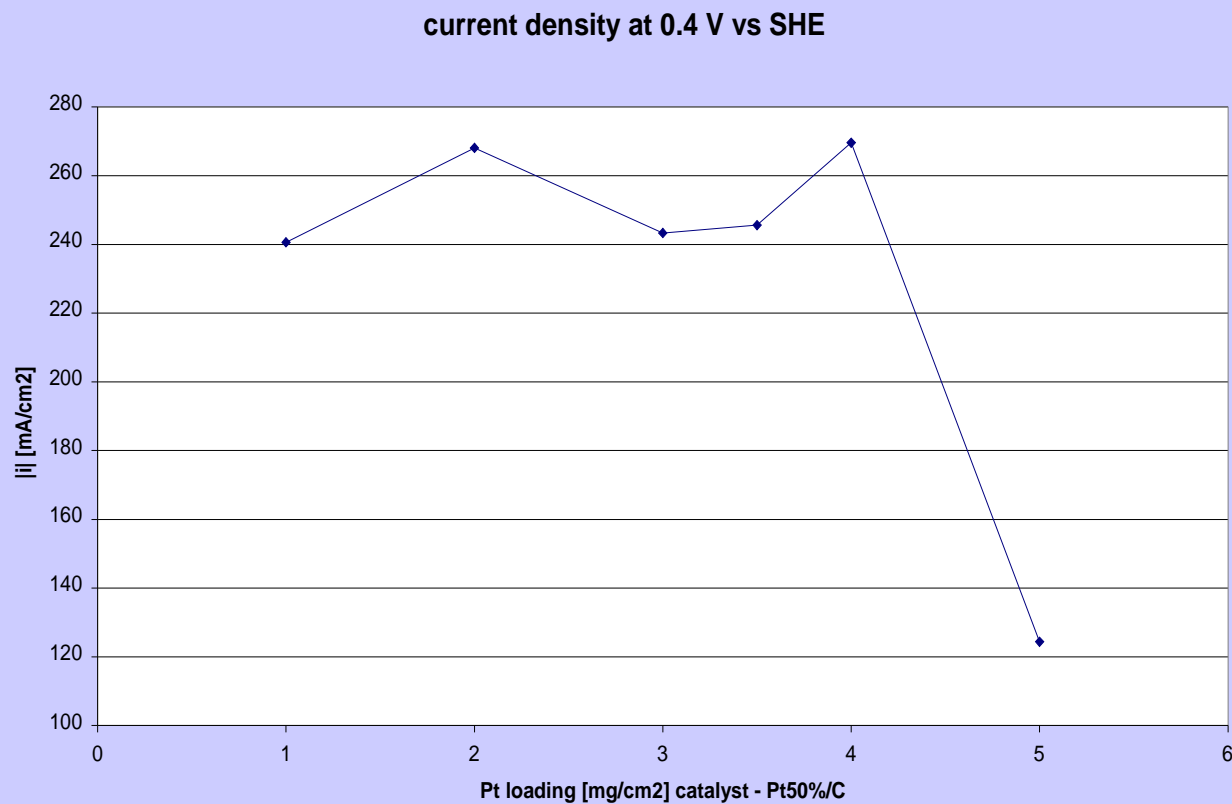
# Pomiary w półogniwie

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

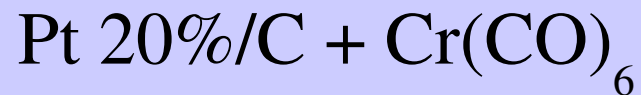
# Nowe katalizatory

- 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



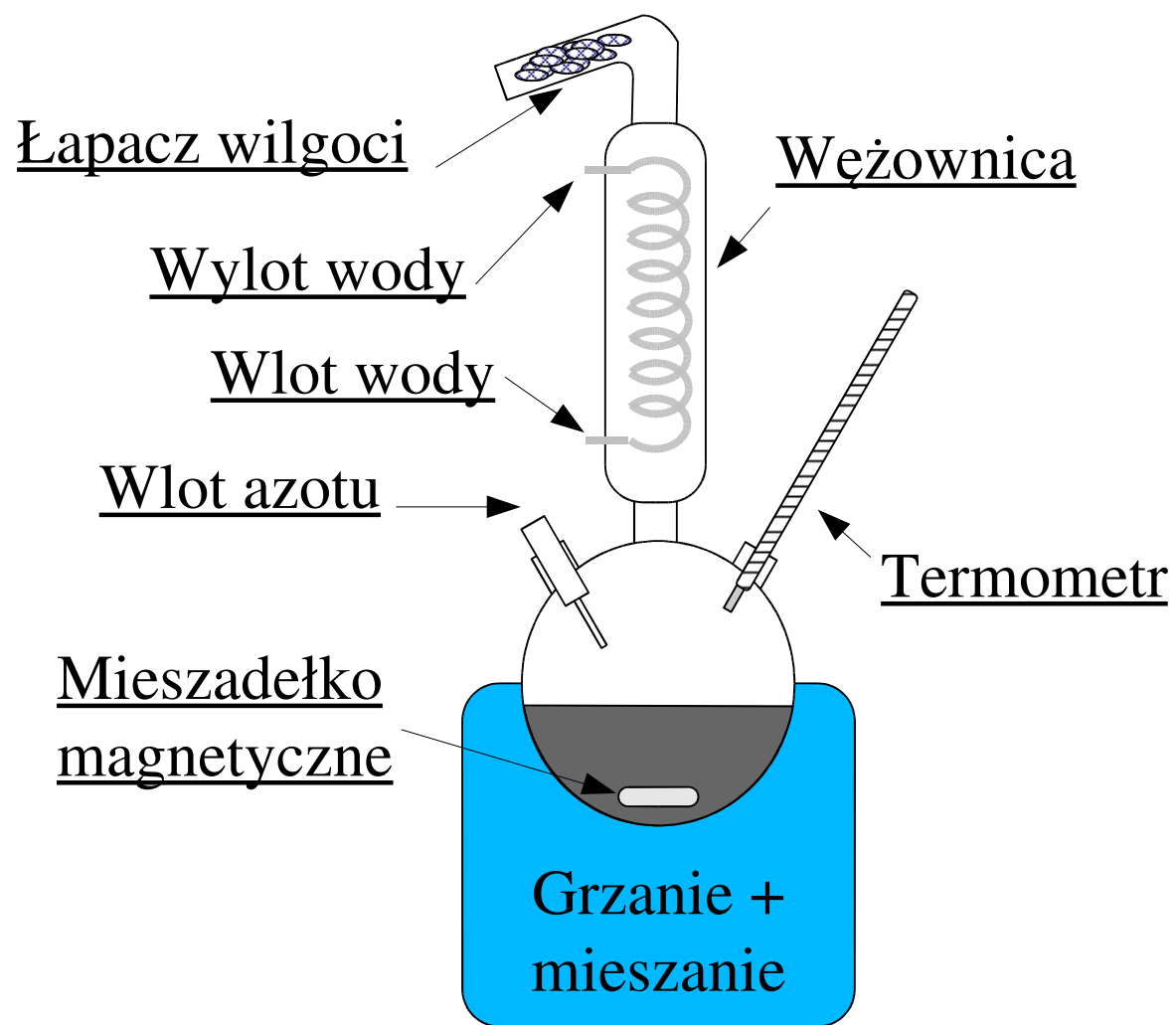
# Nowe katalizatory

- Synteza Pt-Cr/C drogą karbonylową

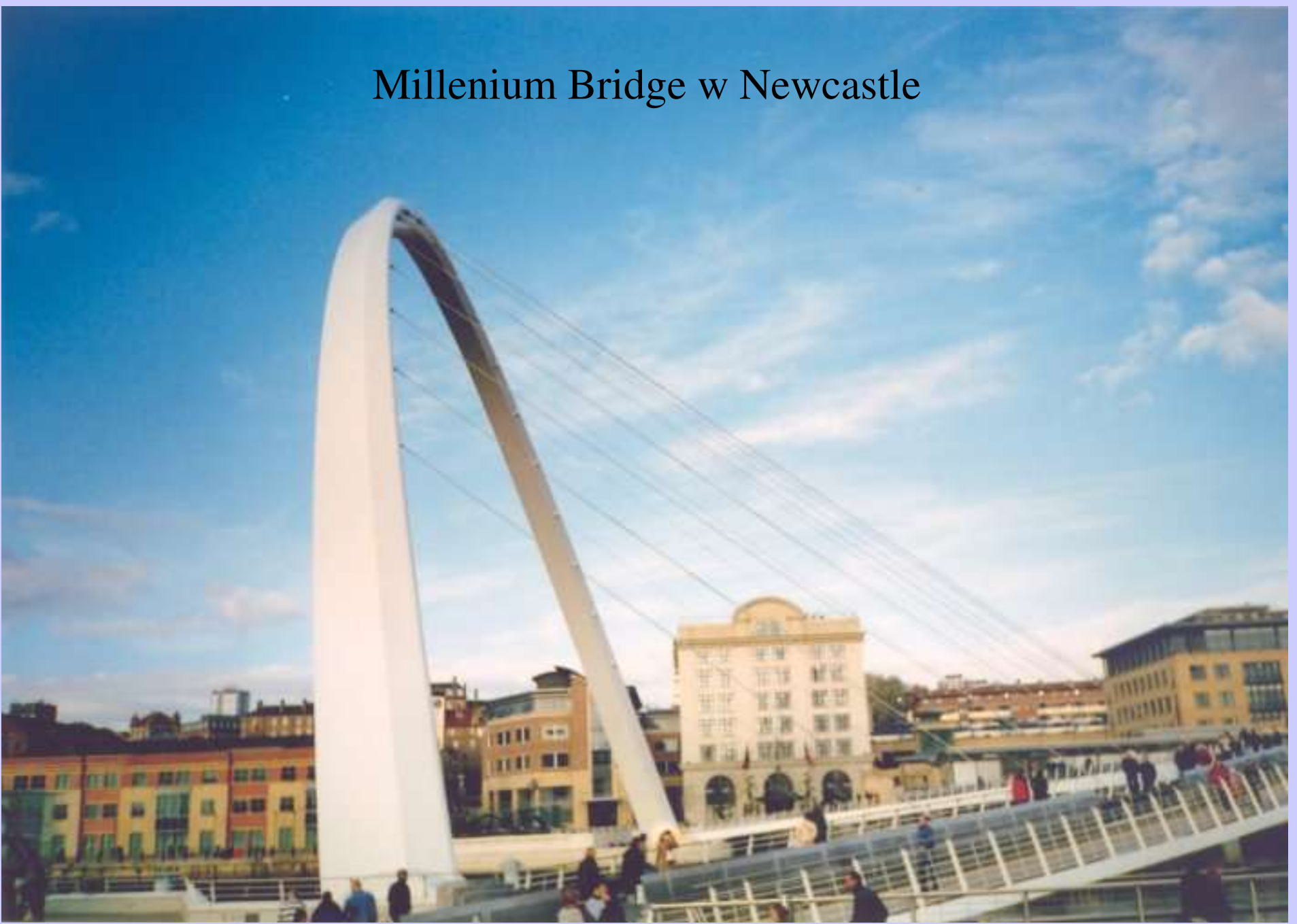


- Oczyszczenie ksylenu (sito molekularne +destylacja)
- Synteza właściwa (refluxing)
- Odfiltrowanie katalizatora
- Obróbka piecowa

# Nowe katalizatory



# Millenium Bridge w Newcastle



Dziękuję Państwu za uwagę!!!