

Iontově selektivní membrány pro energetické aplikace

Martin Paidar



martin.paidar@vscht.cz

VŠCHT Praha, Ústav anorganické technologie, Technická 5, 166 28 Praha 6

Energetické aplikace

procesy, kde dochází k přeměně elektrické energie na chemickou s cílem uskladnit energii



procesy, kde dochází k přeměně chemické energie (paliva) na elektrickou energii s cílem pokrýt aktuální spotřebu

typickým představitelem – akumulátor („baterie“) do mobilu

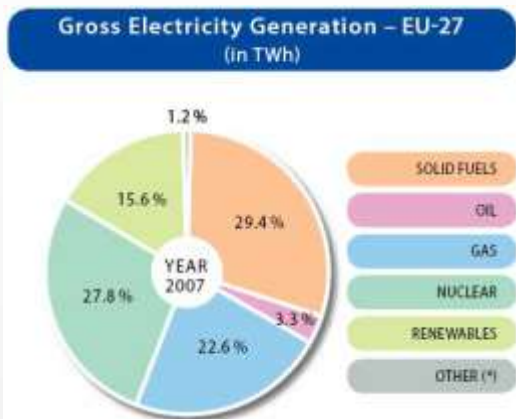
elektromembránové procesy – vodíkové technologie, redox-flow baterie, EDR

klasické zdroje

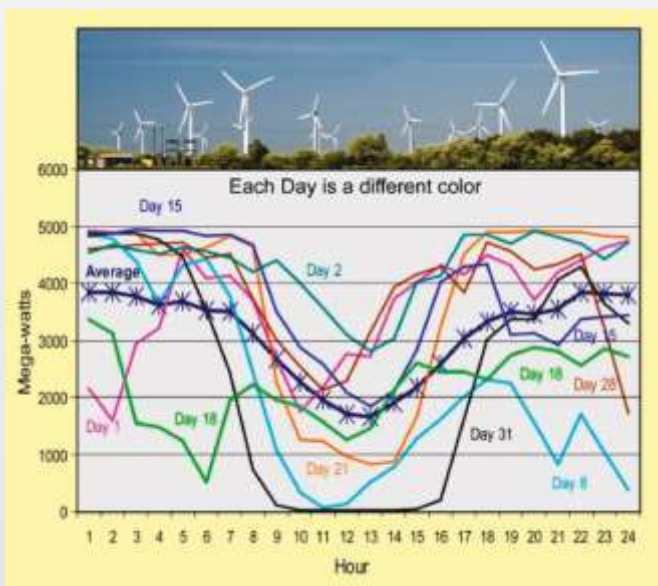
fosilní paliva
jaderná energetika
vodní elektrárny

alternativní zdroje energie

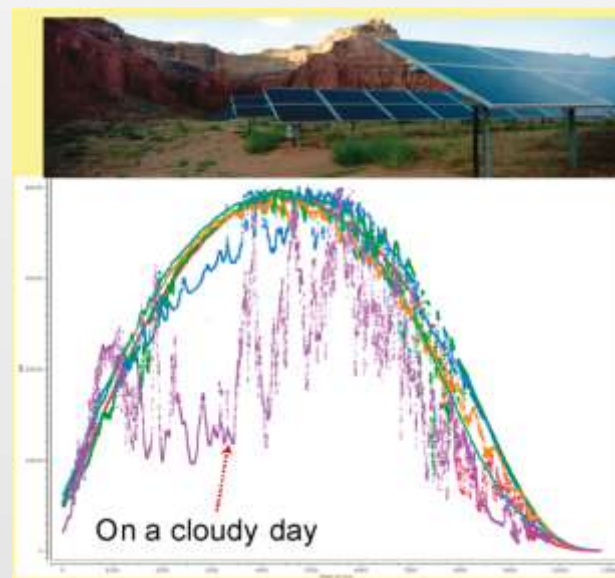
nevyrovnaný výkon závislý na aktuálním stavu (větru, oblačnosti, vody, ..)
nutná doplňková technologie – **skladování energie**



<http://www.euronuclear.org>



Chem. Rev. 2011, 111, 3577–3613



Chem. Rev. 2011, 111, 3577–3613

Vodíková ekonomika



palivové články

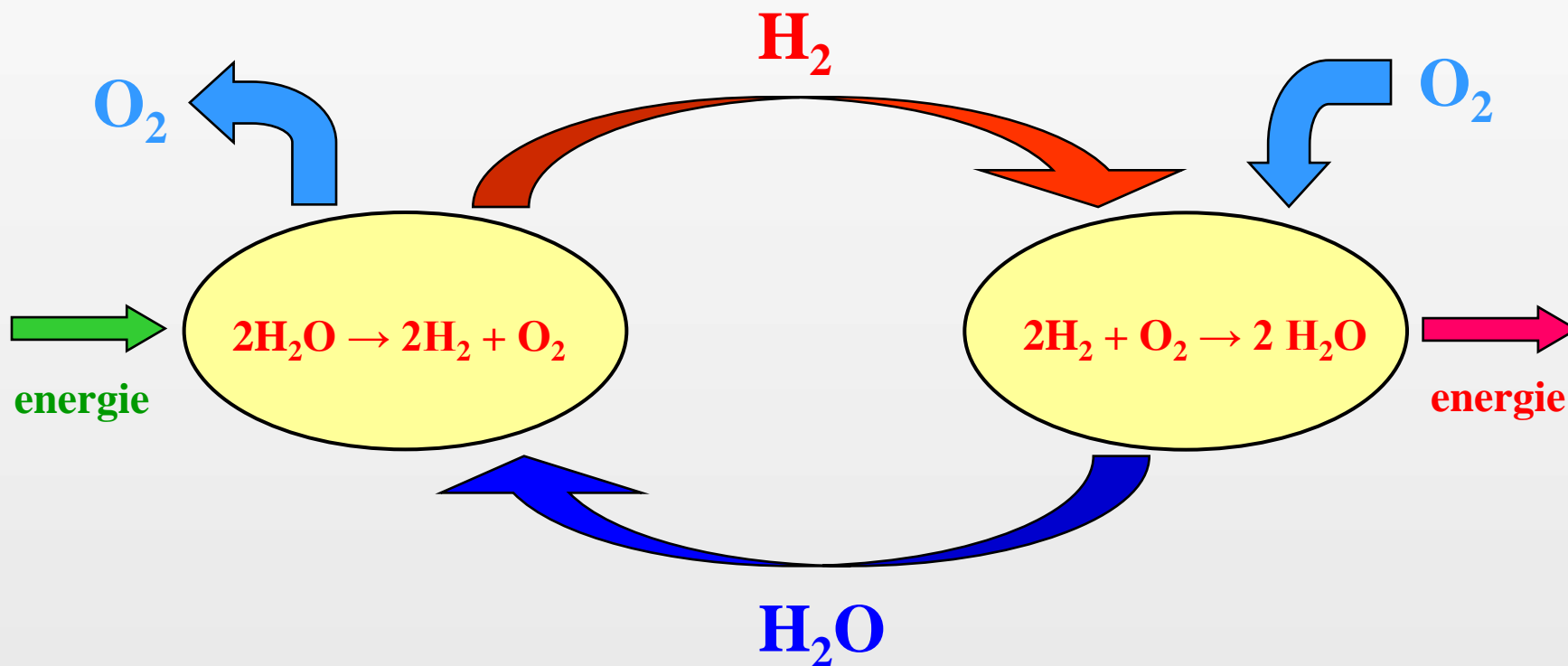
nejúčinnější způsob konverze chem. energie H₂ na energii elektrickou

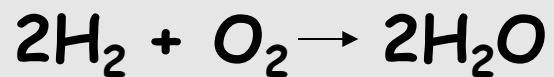
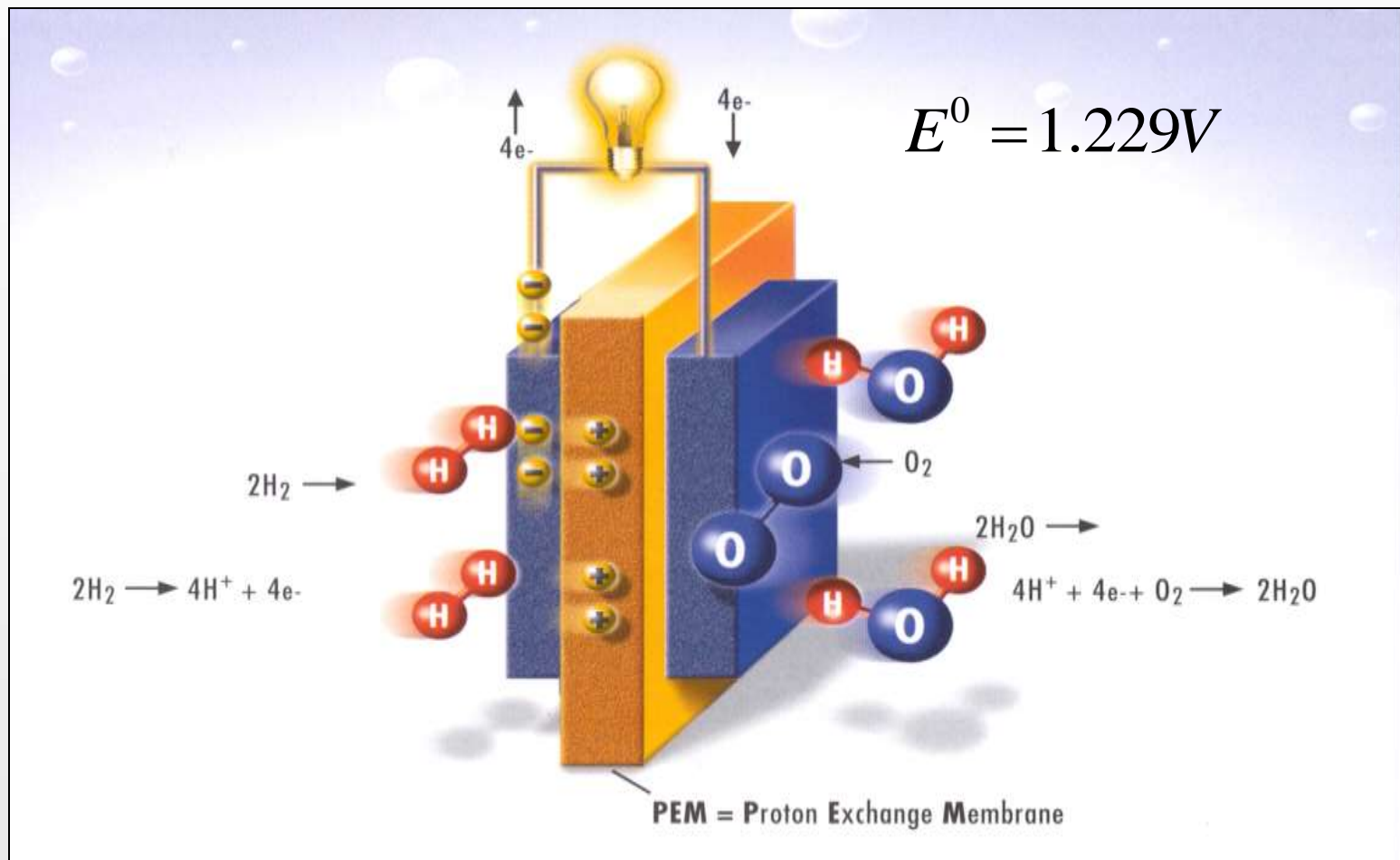
elektrolýza vody

přímá metoda rozkladu vody na vodík a kyslík

h-tec

Základní filozofie vodíkové ekonomiky





Požadavky na membránu

- vysoká chemická a mechanická stabilita v prostředí palivového článku
- vysoká teplotní stabilita
- vysoká protonová vodivost
- účinná bariéra proti přenosu paliva
- nízká cena



Perfluorované membrány

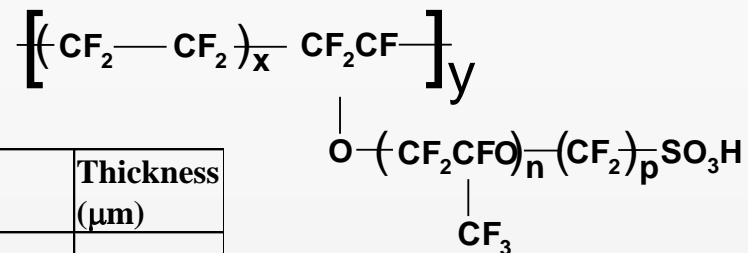
v současnosti jsou v PEMFC používány prakticky pouze perfluorované membrány typu Nafion

- **výhody :**
 - vysoká protonová vodivost
 - mechanická a chemická stabilita
- **nevýhody :**
 - vysoká cena (~ 400 \$/m²)
 - vysychání při teplotách nad 100 °C
 - značná permeabilita pro methanol

snaha nalézt levnější alternativu ev. membránu schopnou pracovat při teplotách kolem 160 °C

Komerční perfluorované membrány

kopolymer tetrafluoroethylenu
s perfluorvinylethersulfátem



Structural parameters (and monomer content)	Supplier trademark	Equivalent weight (IEC, meq g ⁻¹)	Thickness (μm)
n = 1, x = 5 – 13.5, p = 2	DuPont		
	Nafion® 120	1200 (0.83)	260
	Nafion® 117	1100 (0.91)	175
	Nafion® 115	1100 (0.91)	125
	Nafion® 112	1100 (0.91)	80
n = 0–1, p = 1 – 5	Asahi Glass		
	Flemion® T	1000 (1.00)	120
	Flemion® S	1000 (1.00)	80
	Flemion® R	1000 (1.00)	50
n = 0, p = 2–5, x = 1.5–14	Asahi Chemicals		
	Aciplex® S	1000–1200 (0.83– 1.00)	25– 100
n = 0, p = 2, x = 3.6– 10	Dow Chemical		
	Dow®	800 (1.25)	
	Solvay		
	Hyflon® Ion	900 (1.11)	

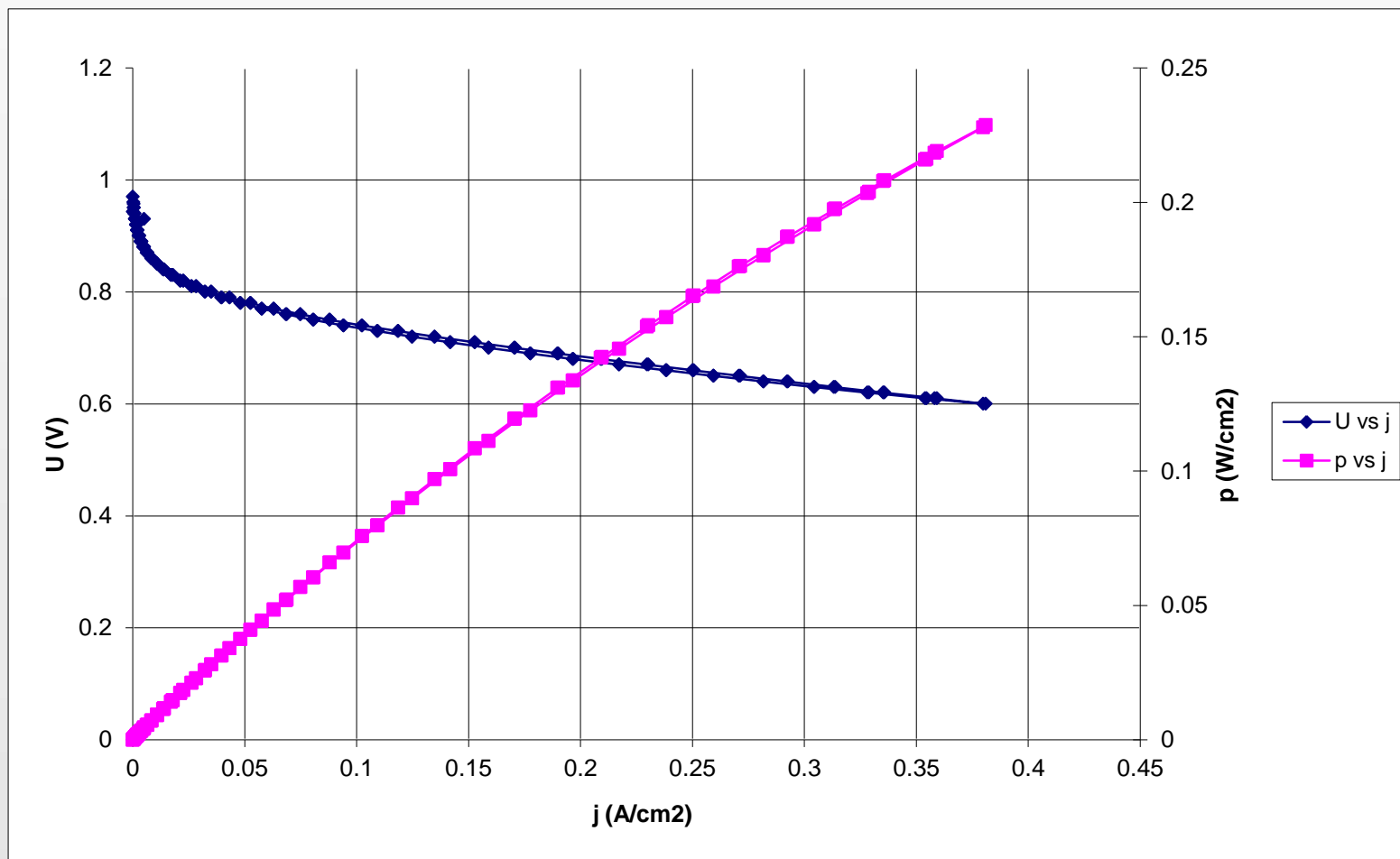
Palivový článek s membránou Nafion 117

Teplota: 60°C

cela, 6,25cm²

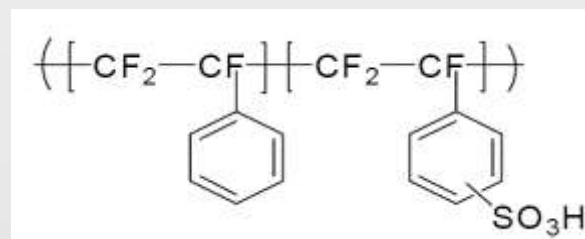
tlak - atmosférický

H₂/vzduch



Alternativní membrány

- **Perfluorované**
 modifikace Nafionu (Gore select)
- **Částečně perfluorované**
 (BAM3G (sulfonovaný polytrifluorostyren))
- **Nefluorované**
 sulfonované aromatické polym. (SPEEK)
- **Acido-bazické**
na bázi kys. fosforečné (PBI/H₃PO₄)
- **ostatní**
 keramické kompozity

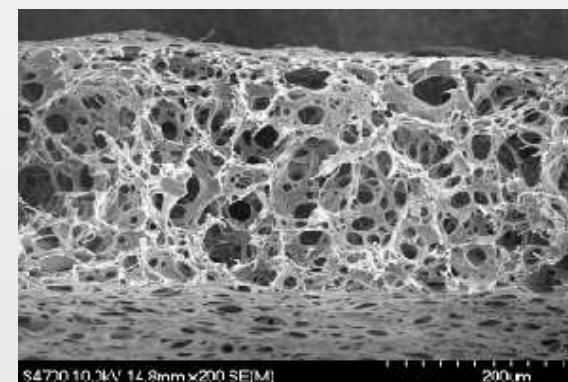
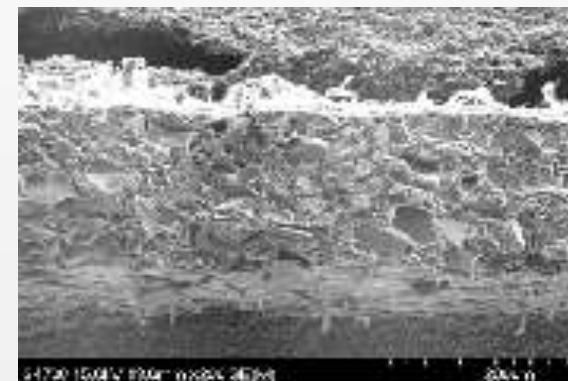
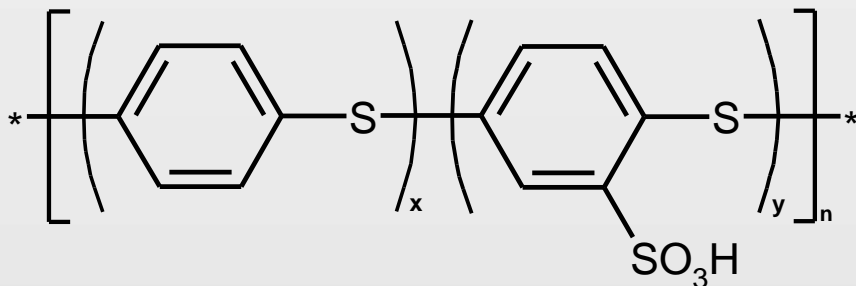


BAM3G, Ballard Power Systems 11
 (Canada)

Nefluorované aromatické membrány

Aromatický skelet modifikovaný polárními skupinami
nejčastěji sulfoskupiny (-SO₃H)

- dobré mechanické vlastnosti
- chemická a teplotní stabilita i při vyšších teplotách
- dobrá absorpce vody
- příznivá cena



SPPS 56.4 %, SEM před a po testu chem. stability 12 h

Membrány pro teploty nad 100°C

Proč?

- menší nároky na čistotu paliva (obsah CO)
- (vyšší vodivost)
- vyšší účinnost

Současné problémy

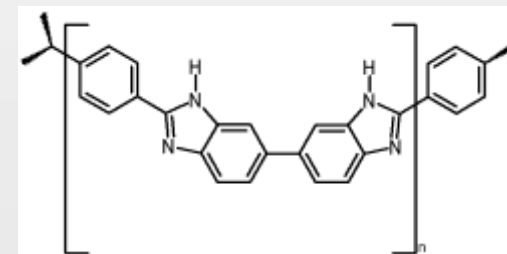
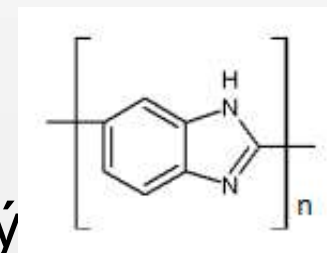
- membrány typu Nafion vysychají a ztrácí vodivost
- vyšší nároky na chemickou stabilitu komponent PEMFC

automobilové aplikace - PEMFC pracujících při teplotách nad 130°C a nízkém stupni zvlhčení

nízké teploty – DMFC a PEMFC pro malé výkony (přenosné zdroje)

Vysokoteplotní membránový palivový článek

- Elektrolyt–membrána na bázi polybenzimidazolu (PBI) dopovaná kyselinou fosforečnou Vodivá pro H^+ až do $200^{\circ}C$
- Výhody:
 - Rychlejší kinetika
 - Vysoká odolnost proti oxidu uhelnatému, který může nacházet v palivu
 - Využitelné odpadní teplo
- Nevýhody:
 - Korozní agresivita kyseliny fosforečné



Palivové články s PBI membránami

Temperature: 170°C

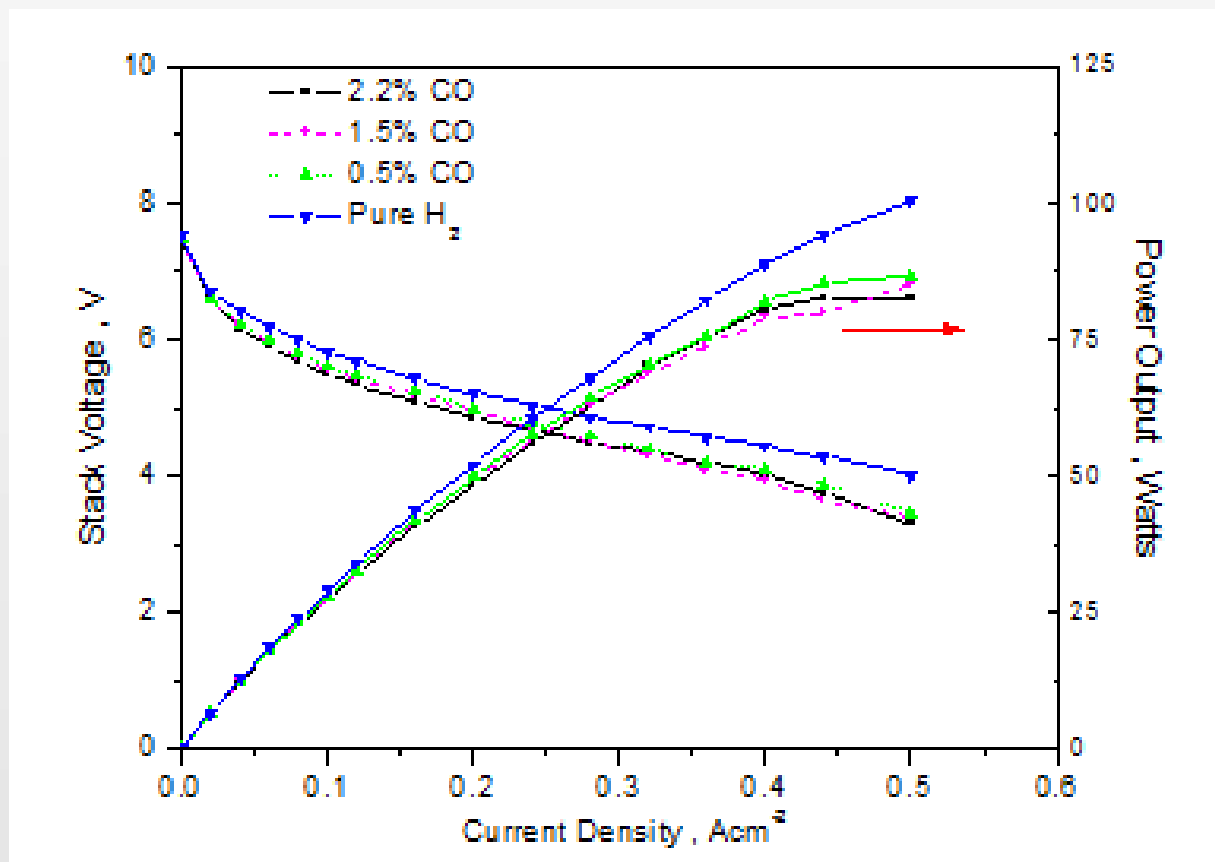
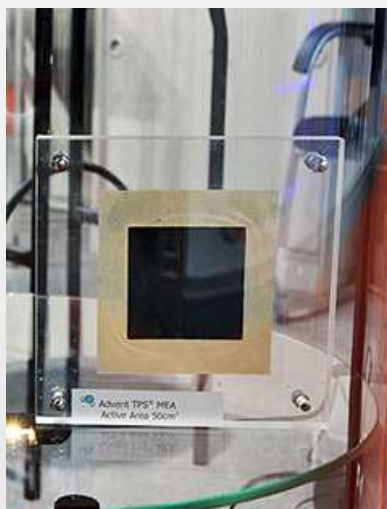
9-cell stack, 50cm²

Ambient pressure

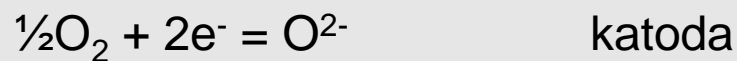
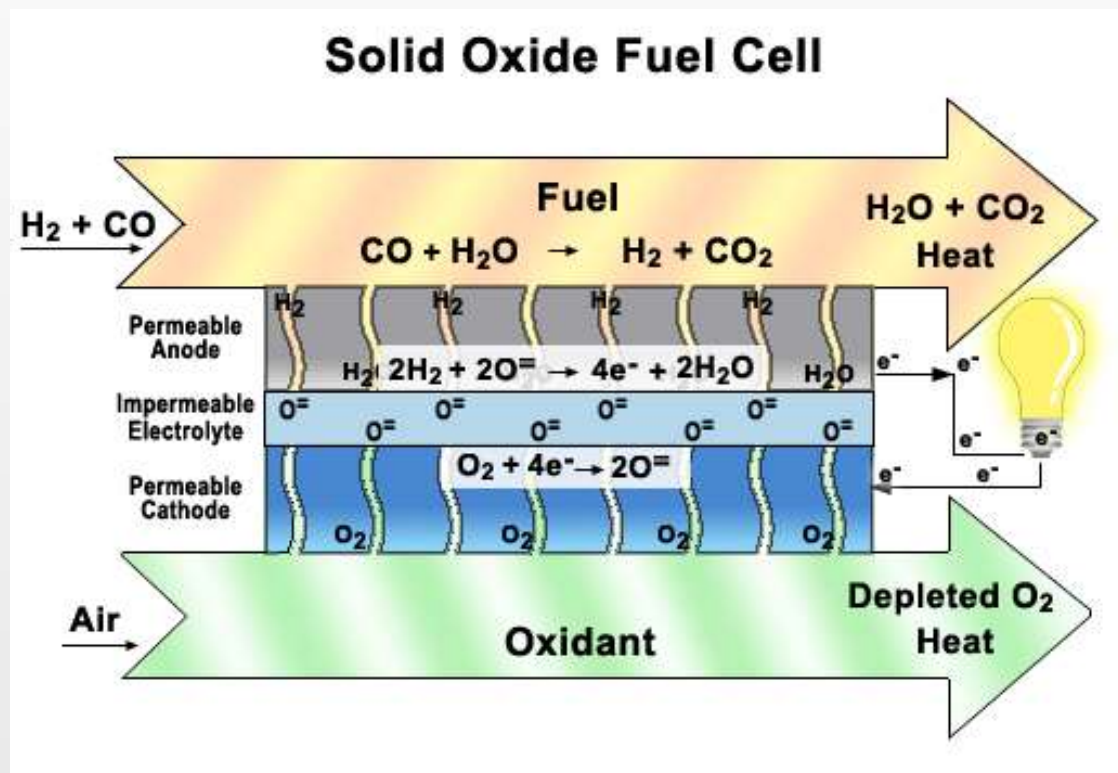
Feed: H₂/Air, Reformate (1.7%CH₄, 21.7%CO₂, 74% H₂, d.p. 35°C)/Air

Anode: 1.3

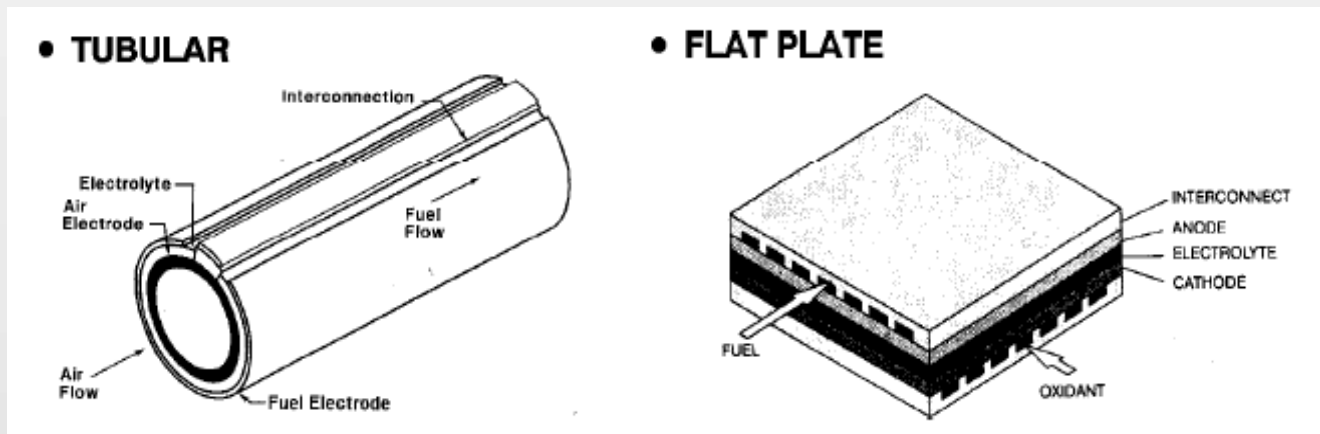
Cathode: 2.0



PČ s pevnými oxidy (SOFC)



- elektrolyt - (ZrO_2) dopovaný Y $\text{ZrO}_2 + 8 \text{ až } 10 \text{ \% mol. Y}_2\text{O}_3$
- katalyzátor - na bázi Ni/ ZrO_2 cermety
- provozní teplota 800 - 1000 °C
- účinnost - 50-60% z hlediska produkce elektrické energie, při kogeneraci tepla až 80-85%
- interní reformování - tj. lze použít rovnou uhlovodíky např: CH_4
- tepelná odolnost konstrukčních materiálů
- odolné vůči síře, CO a CO_2

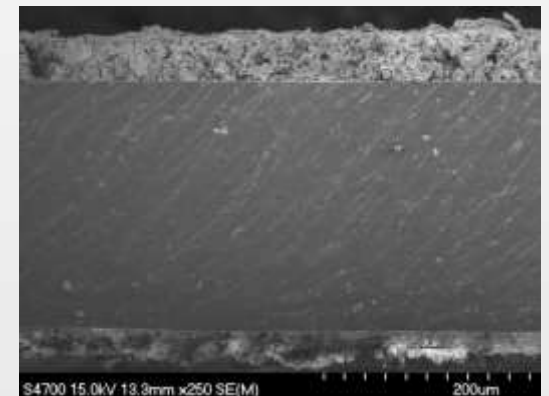


Solid Oxide Fuel Cell Designs at the Cathode

Palivové články s pevnými oxidy (SOFC)

Dvě skupiny podle druhu elektrolytu:

- Elektrolyt přenášející oxidové ionty
 např.: (YSZ)
- Elektrolyt protonově vodivý
 např.: LaNbO_4



!VHODNÁ VOLBA MATERIÁLŮ!

klasická chemická výroba

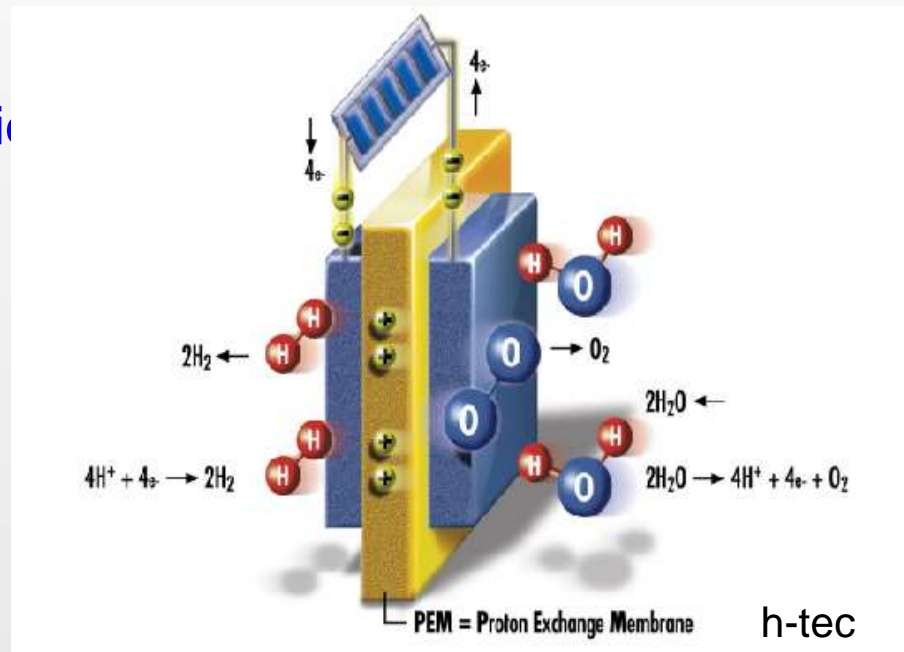
- ☞ parní reforming metanu
- ☞ parciální oxidace
- ☞ chlor/alkalická výroba

rozklad za použití tepelné energie

- ☞ termický rozklad
- ☞ termochemické cykly

elektrochemický rozklad

- ☞ nízkoteplotní elektrolýza
 - ✗ alkalický proces
 - ✗ **kyselý proces**
- ☞ středněteplotní elektrolýza
 - ✗ kyselý proces
- ☞ vysokoteplotní elektrolýza

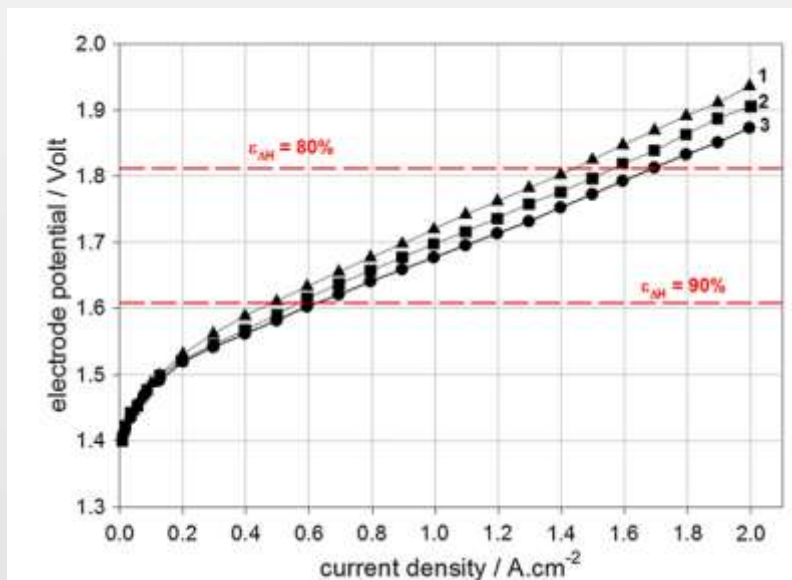


cca 20x kompaktní vs. alk. systém
provozní napětí o cca 150mV nižší



- Katalyzátor**
- rozhraní membrána-katalytická vrstva
 - **nanočástice Pt 0,5-1 mg/cm² , IrO₂ ~2 mg/cm²**
 - vysoký povrch
 - stabilita

- Membrána**
- vliv nečistot
 - degradace membrány působením peroxidů a ozónu



Millet P, et al.. Int. J. Hydrogen Energy. 2010;5043

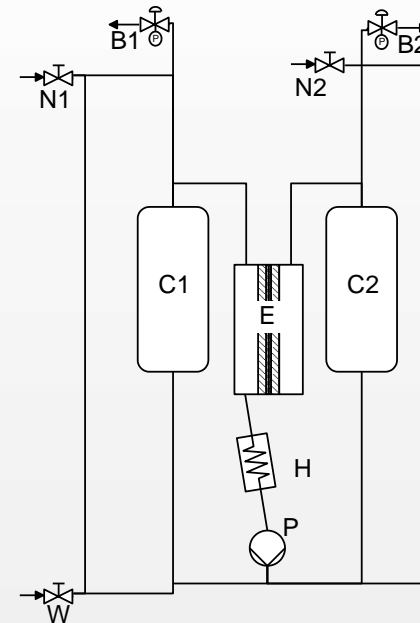
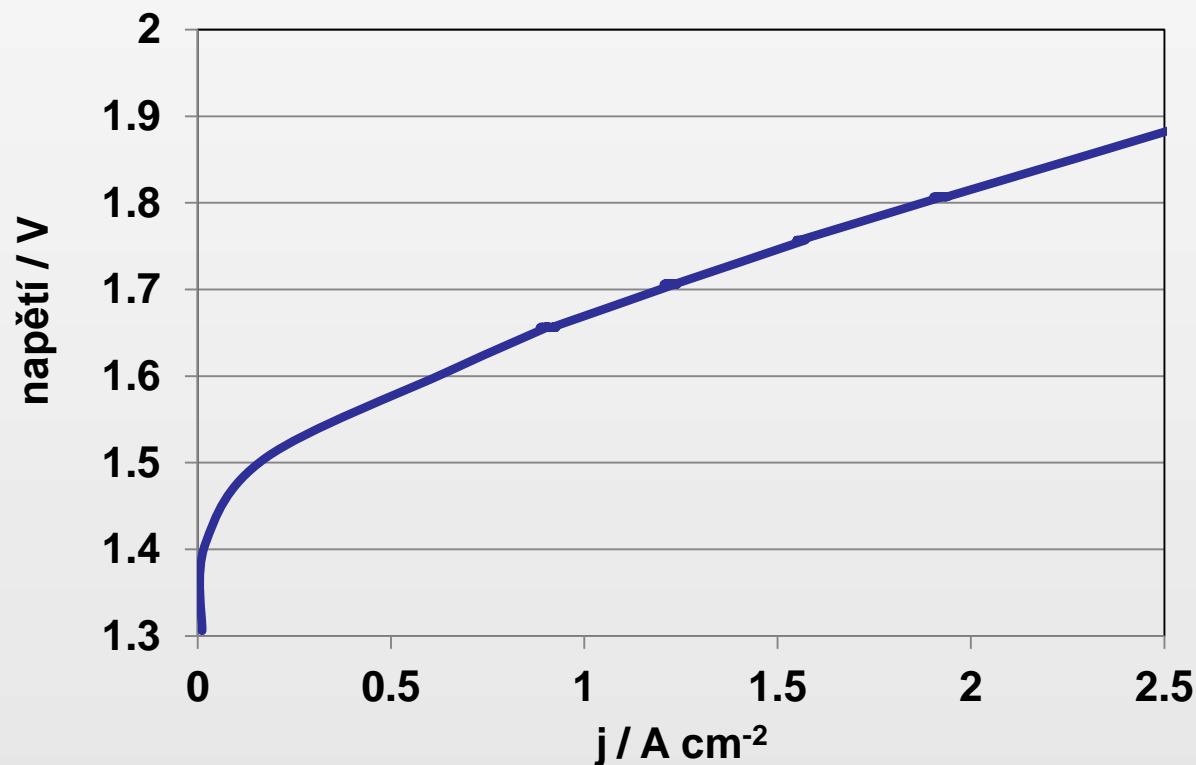


<2 m³H₂/h

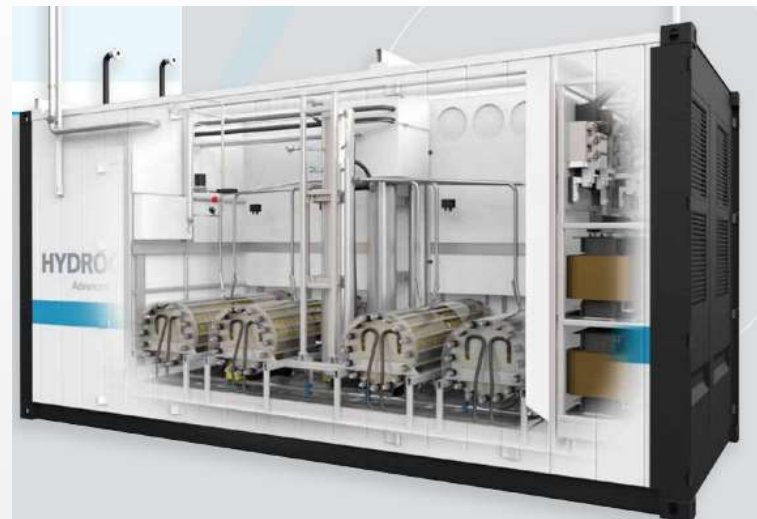
www.sylatech.de

zvýšení provozní teploty nad 100°C

- 120°C 3bar H₂O(l)
- GDE (0.7-1 mg Ir cm⁻²)



- náhrada azbestové diafragmy
- elektrodové katalyzátory
- snížení mezielektrodové vzdálenosti
- kapacita 25-100%



60m³ H₂/h

www.hydrogenics.com

Alkalická membránová elektrolýza vody

- využití anion-selektivní membrány – obdoba PEM
- snížení koncentrace KOH
- alkalické prostředí – bez platinových kovů



<http://www.actagroup.it>

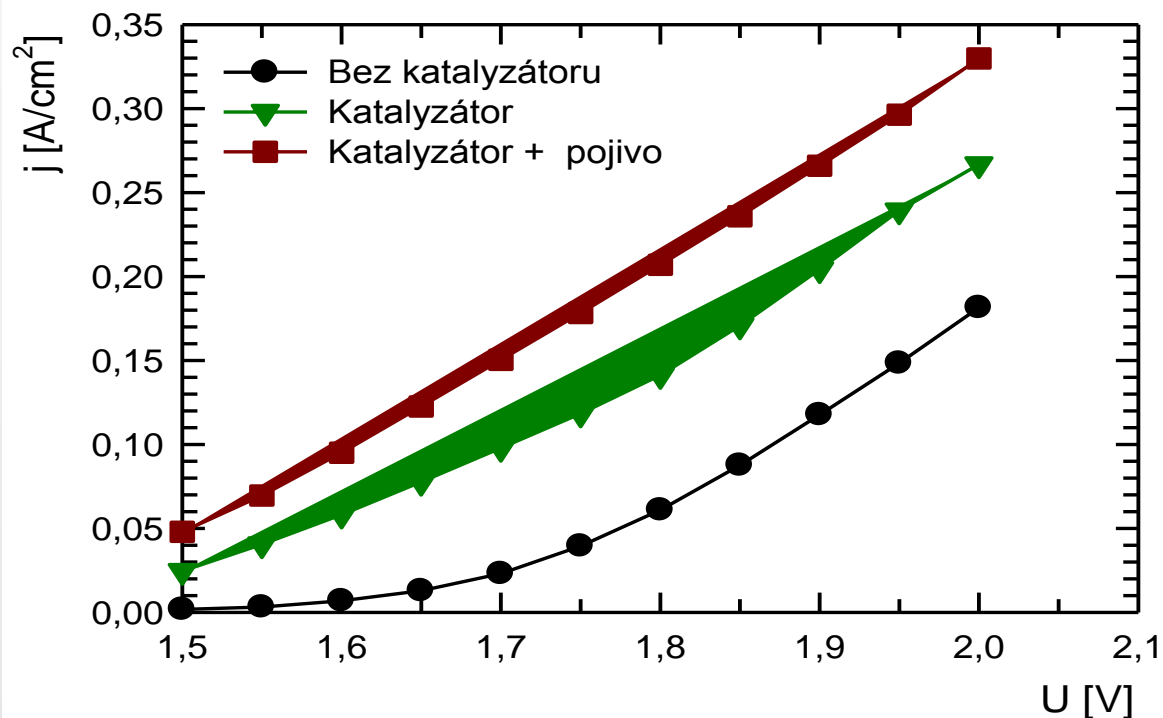
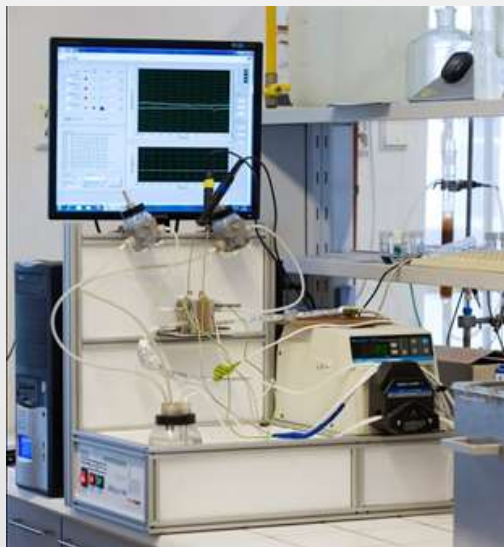
Navýšení iontové vodivosti anion selektivní membrány

Elektrody s polymerním anexovým pojivem

NiCo_2O_4 katalyzátor

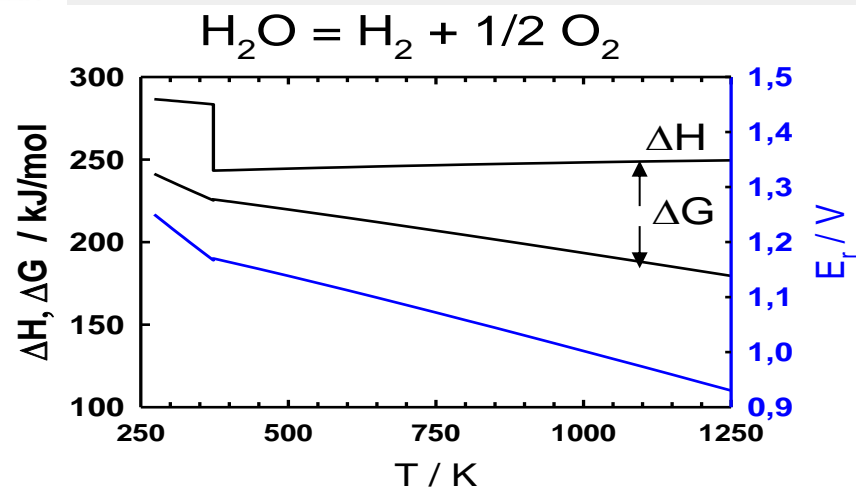
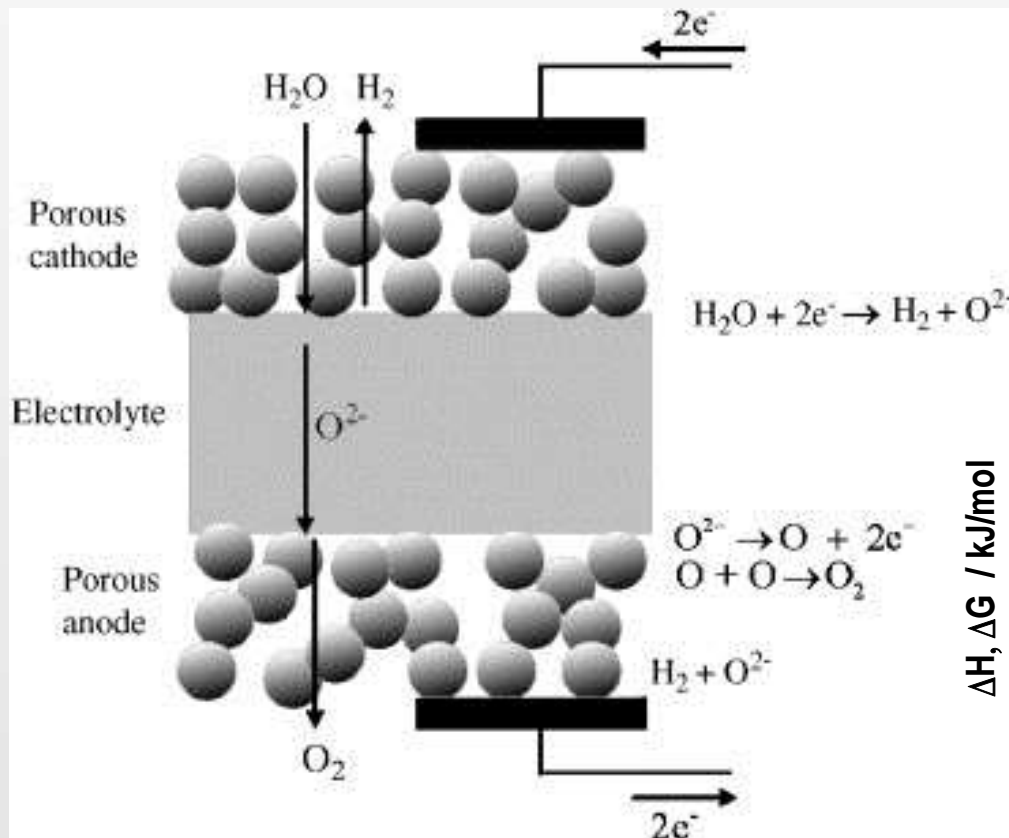
5% KOH

70 °C



vysokoteplotní elektrolýza ~800°C

nízké rozkladné napětí ~ 1 V + **teplo**



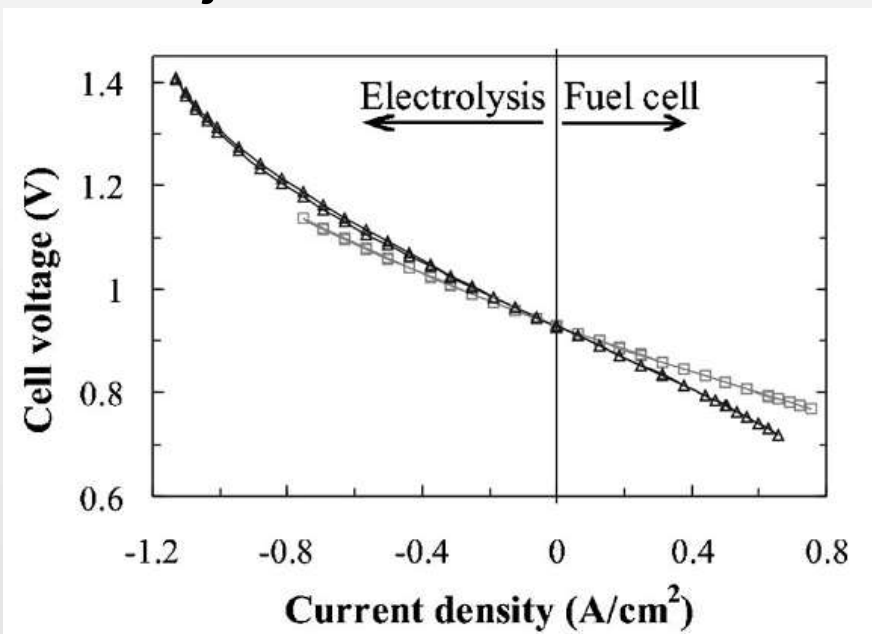
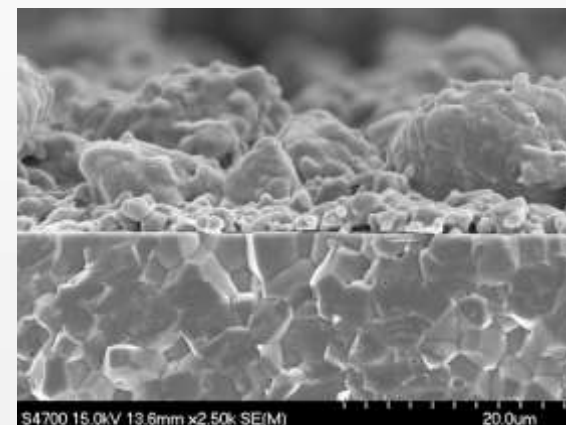
vysokoteplotní proces – materiálové nároky

elektrolyt - $\text{ZrO}_2 + 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$ (YSZ)

anoda - $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSM)

katoda - Ni/ YSZ cermet katoda

obrácení děje - SOFC článěk



akumulace energie v době útlumu spotřeby

– konstantní výkon zdroje

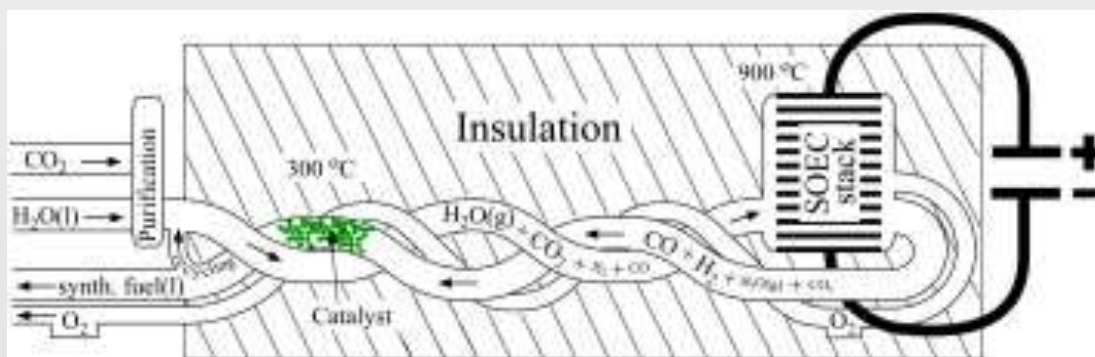


Abengoa Španělsko



atominfo.cz

výroba syntetických paliv



- u polymerních membrán zaujímají perfluorované materiály dominantní postavení, především kvůli své chemické stabilitě
- z důvodu snahy o omezení navážky platinových kovů se jako atraktivní ukazuje posun do vyšších teplot nebo do alkalických roztoků
- za velmi vysokých teplot je nutné používat keramické membrány na bázi oxidů kovů
- vývoj nových membrán resp. zdokonalování stávajících je trvalou výzvou pro další vývoj

Děkuji za pozornost