

STŘEDNĚTEPLOTNÍ PALIVOVÉ ČLÁNKY S PROTONOVĚ VODIVOU MEMBRÁNOU – JEJICH VÝHODY A VÝZVY

MAZÚR P., MALÍŠ J., PAIDAR M., BOUZEK K.

Ústav anorganické technologie, VŠCHT Praha, Karel.Bouzek@vscht.cz

Palivové články představují problematiku v současnosti stále více diskutovanou. Tato skutečnost je způsobena narůstající snahou rozvinutých společností o zvýšení nezávislosti na fosilních palivech, snahou o snížení emisí oxidu uhličitého a v neposlední řadě narůstajícím objemem energie dodávané do veřejné distribuční sítě z obnovitelných zdrojů. U všech výše uvedených problémů a u řady dalších, které zde nelze z prostorových důvodů zmiňovat, nabízí tato technologie vhodný způsob řešení. Palivové články lze rozdělit do několika skupin podle různých kritérií. Nejvíce rozšířené je pak rozdělení podle provozní teploty. Na základě tohoto kritéria rozeznáváme palivové články: (i) nízkoteplotní, (ii) středněteplotní a (iii) vysokoteplotní.

Typickými představiteli nízkoteplotních palivových článků jsou články alkalické a tzv. článku typu PEM (Polymer Electrolyte Membrane). Pracovní teplota těchto článků obvykle nepřesahuje 80 °C. Zejména palivové články typu PEM jsou charakteristické svým poměrně vysokým měrným výkonem a především pak vysokou flexibilitou.

Jako středněteplotní jsou označovány palivové články pracující při teplotách do 210 °C. Mezi jejich nesporné výhody patří vyšší odolnost vůči nečistotám přítomným v palivu, zejména pak k oxidu uhelnatému až do koncentrace řádově jednotek objemových procent. Zrychlená kinetika elektrodových reakcí vede rovněž k nižším nárokům na množství platinových kovů potřebných k dosažení požadované intenzity elektrodových dějů. Typickým zástupcem tohoto typu je palivový článek na bázi kyseliny fosforečné. V posledních letech se však stále více prosazuje rovněž modifikace článku typu PEM uzpůsobeného provozu za vyšších teplot. Jako palivo je pro tento typ článků uvažován zejména vodík. Studována je široká škála dalších alternativ. Ty však vesměs trpí významně nižší objemovou hustotou produkované energie a zejména vyššími nároky na množství potřebného katalyzátoru na bázi platinových kovů.

Vysokoteplotní palivové články posouvají hranici provozní teploty typicky do rozmezí 600 až 1 000 °C. Do této kategorie spadají palivové články s elektrolytem na bázi tavených uhličitánů a dále pak s keramickým pevným elektrolytem. Hlavní výhodou tohoto typu článků představuje možnost zpracovávat jako palivo přímo zemní plyn, případně další uhlovodíky. I když zejména z důvodu nebezpečí zanášení zejména elektrod uhlíkatými úsadami bývá v praxi obvykle použit externí reforming paliva vodní parou, avšak bez další úpravy takto vzniklé plynné směsi. To významně zjednodušuje celý systém. Navíc uvedené rozmezí provozních teplot umožňuje účinné využití případného zbytkového tepla uvolňovaného v průběhu provozu článku. Příčinou je skutečnost, že tepelná energie z tohoto typu zdrojů má dostatečný potenciál a může být tedy využita v širokém spektru aplikací. Nevýhodou pak představují zejména vysoké nároky na konstrukční materiály. Tento typ palivových článků je vhodný zejména pro stacionární aplikace s pouze mírnými výkyvy v odběru elektrické energie.

Středněteplotní palivové články typu PEM v sobě kombinují jak výhody nízkoteplotních, tak vysokoteplotních článků. Jedná se na jedné straně o relativně vysokou flexibilitu provozu při poměrně nízké citlivosti na řadu nečistot potenciálně přítomných jak v přiváděném palivu, tak vzduchu jako oxidovadlu. Zajímavá je rovněž téměř úplná absence vnější kontroly tzv. vodního režimu v tomto typu článků. Ta vede k nižším nárokům na celkovou kontrolu a řízení jeho provozu. Vyšší teplota a jí zrychlená kinetika elektrodových reakcí zároveň potenciálně umožňuje snížit množství katalyzátoru na bázi platinových kovů nezbytně nutné k dosažení požadované intenzity procesu, resp. objemového výkonu palivového článku. Vyšší teplota zároveň z inženýrského hlediska umožňuje snazší kontrolu provozní teploty zařízení. Tyto výhody jsou však vykoupeny řadou nevýhod.

Současné výzvy středněteplotních palivových článků typu PEM

Existující problémy spojené s využíváním středněteplotních palivových článků lze rozdělit do tří základních skupin. Jedná se o:

- elektrolyt,
- elektrody,
- konstrukční komponenty.

V následujícím textu se budeme ve stručnosti věnovat prvnímu bodu, tj. polymernímu elektrolytu.

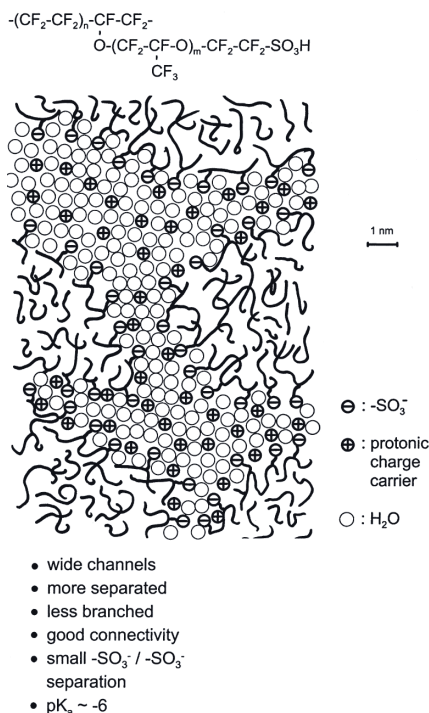
Jak je obecně známo, v případě klasických palivových článků typu PEM se jako vhodný polymerní elektrolyt osvědčily prakticky pouze membrány na bázi perfluorovaných sulfonovaných polymerů typu Nafion. Příčina spočívá zejména v jejich výjimečných vlastnostech, především pak vysoké chemické a mechanické stabilitě a ve vysoké protonové vodivosti. Za těmito vlastnostmi stojí chemické složení uvedeného materiálu. Jak plyne již z názvu, základem struktury tohoto polymeru jsou řetězce Teflonu (PTFE). Na nich jsou prostřednictvím etherické vazby navázány boční řetězce nesoucí na svém konci kovalentně vázanou sulfoskupinu. Toto složení propůjčuje polymeru zajímavé vlastnosti spojené s koexistencí dvou fází v jeho struktuře. Jedná se o vysoce hydrofobní PTFE hlavní řetězce a zároveň o silně hydrofilní sulfoskupiny zakončující boční řetězce. Podle řady autorů za výjimečnými vlastnostmi vedle vysoké chemické a mechanické odolnosti nosného polymerního řetězce stojí zejména vnitřní struktura membrány spojená právě s vlastnostmi uvedených dvou fází. V odborné komunitě dosud nebylo dosaženo obecné shody o detailní vnitřní struktuře tohoto polymeru. Obecně je však přijímán model struktury tzv. kavit ukázaný na obrázku 1.

Jak tento obrázek dokumentuje, je akceptován předpoklad, že odlišný charakter dvou fází uvnitř polymeru má za důsledek seskupení hydrofilních sulfoskupin do již zmíněných kavit. Při dostatečném stupni zbotnění membrány, tj. dostatečném množství absorbované vody, dojde k perkolaci jednotlivých kavit. Je však zapotřebí mít na paměti skutečnost, že propojovací kanálky jsou hydrofobního charakteru.

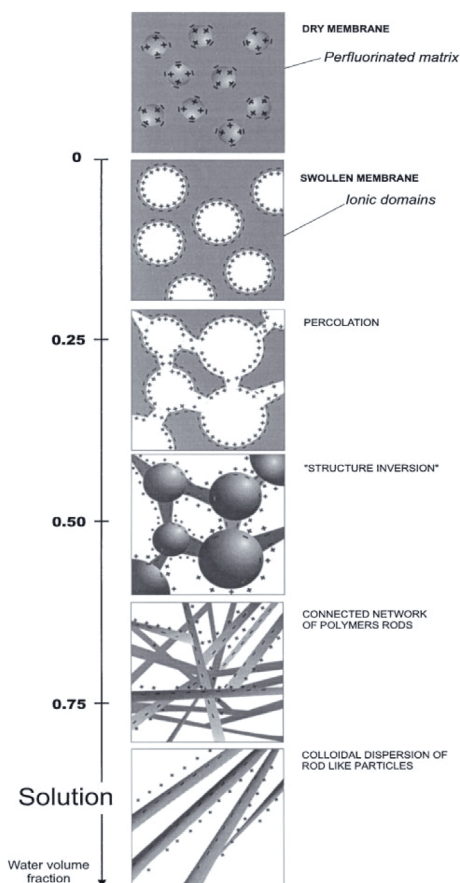
Právě vysoká koncentrace iontů v kavitách je jednou z hlavních příčin vysoké protonové vodivosti tohoto typu membrán. Skrývá v sobě však zároveň jeden zásadní problém pro námi diskutované středněteplotní palivové články typu PEM.

Zvýšení provozní teploty na hodnoty vyšší než 100 °C při zachování atmosférického tlaku vede k progresivnímu poklesu relativní vlhkosti uvnitř palivového článku. To má za následek pokles množství vody absorbovaného membránou, což se nezbytně projeví na její vnitřní struktuře. Probíhající děje jsou schématicky znázorněny na obrázku 2. V souladu s výše popsanými charakteristikami jednotlivých fází tohoto polymeru vede pokles absorbované vody k postupnému přerušování perkolačních kanálků spojeným s poklesem vodivosti membrány. Poměrně brzy se celá membrána stává elektronovým i iontovým izolantem, což vede k přerušování elektrického

Obr. 1 – Chemický strukturální vzorec a model vnitřní struktury perfluorované sulfonované membrány typu Nafion [1]



Obr. 2 – Vnitřní struktura membrány typu Nafion v závislosti na obsahu vody [2]



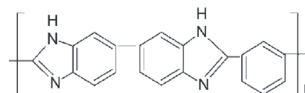
obvodu a v důsledku toho k ukončení funkce palivového článku. Jak rovněž vyplývá z obrázku 2, při nadměrném nárůstu obsahu vody nad přibližně 30 obj. % dochází naopak k nadměrnému otevírání struktury membrány spojenému se ztrátou jejích mechanických vlastností a v konečném důsledku k jejímu rozpuštění. Uvedený děj však není předmětem této studie.

Další nebezpečí představují mechanické vlastnosti tohoto polymeru, který při teplotě mírně vyšší než 120 °C podléhá skelnému

přechodu a ztrácí tak své vynikající mechanické vlastnosti. Proto je v průběhu posledního desetiletí intenzivně hledána vhodná alternativa, která by podmínkám provozu za zvýšené teploty lépe vyhovovala.

Klasické řešení představují membrány na bázi polybenzimidazolu (PBI). Chemický strukturální vzorec této látky je ukázán na obrázku 3. Jak je zřejmé, jedná se o polymer bazického charakteru, který není protonově vodivý. Protonovou vodivost tomuto materiálu propůjčuje až jeho impregnace vhodnou látkou. Jako nejvhodnější se ukázala být kyselina fosforečná. Základní vlastností, která ji předurčuje pro tento účel, je vedle její dostatečné protonové vodivosti (v přítomnosti alespoň stop vody) zejména nízký tlak jejích par při teplotách do 200 °C. To zabezpečuje, že se tato kyselina nebude v průběhu provozu z membrány odpařovat, snižovat tak její vodivost a potenciálně korozně napadat komponenty palivového článku.

Obr. 3 – Chemický strukturální vzorec polybenzimidazolu



Kyselina fosforečná je ve struktuře PBI iontově vázána právě prostřednictvím bazických kvartérních dusíků. Fixace kyseliny uvnitř struktury membrány představuje vítaný aspekt, neboť omezuje nebezpečí jejího vyplavování způsobeného odchylkou provozních podmínek od optimálních. Jak však bylo bohužel experimentálně zjištěno, takto vázaná kyselina nepřispívá k protonové vodivosti membrány. Ta je způsobena až kyselinou přítomnou ve struktuře membrány nad stechiometrické množství odpovídající neutralizaci bazických míst ve struktuře polymeru. Nicméně, impregnační polymerní membrány kyselinou fosforečnou dostatečně nad rámec této hodnoty lze získat membránu s odpovídající protonovou vodivostí. Hlavní problém se tak zdá být úspěšně vyřešen. K plné spokojenosti konstruktérů a provozovatelů palivových článků však zbývá odstranit několik dalších nedostatků.

Hlavní problémy spojené s používáním PBI membrán impregnovaných kyselinou fosforečnou představují její neuspokojivé mechanické vlastnosti, omezená chemická stabilita v případě poklesu napětí na palivovém článku pod 0,6 V a v neposlední řadě nebezpečí postupného vyplavování kyseliny fosforečné. Jistý problém pak představuje rovněž vysoká korozní agresivita kyseliny fosforečné za uvažovaných provozních teplot a její negativní vliv na katalytickou aktivitu částic platiny v katalytické vrstvě.

V rámci tohoto příspěvku jsou rámcově shrnuty výsledky dosažené v laboratoři autorů na poli vývoje alternativní vysokoteplotní membrány založené na polymerem nesených iontových kapalinách. Jako iontové kapaliny jsou označovány soli s teplotou tání nižší než 100 °C. Vedle teploty tání jsou dále charakterizovány tenzí par blízkou nule až do teploty rozkladu, která se typicky pohybuje v rozmezí od 200 do 400 °C. Jako takové představují podle řady literárních údajů ideální iontové prostředí pro vedení protonů v palivovém článku v bezvodém stavu. Komplikaci však představuje jejich kapalná skupenství, které je zároveň podmínkou jejich iontové vodivosti. Tento problém má vyřešit právě kombinace iontových kapalin s vhodným polymerním nosičem.

Výzkum realizovaný v této oblasti lze rozdělit do 4 základních etap:

- volba vhodných komponent membrány (polymerního nosiče a iontové kapaliny) a ověření jejich kompatibility;
- charakterizace vybraných nově připravených membrán;
- vývoj plynově-difúzních elektrod kompatibilních s vyvinutými membránami;
- ověření provozních charakteristik palivových článků na bázi nově vyvinutých membrán.

V rámci první etapy byla detailně studována kompatibilita zvolených iontových kapalin reprezentujících zejména skupinu látek

Dokončení na další straně

s hydrofobním a hydrofilním charakterem a dále pak iontové kapaliny schopné disociovat, popř. vázat proton s perspektivními polymerními nosiči. Rovněž polymerní nosiče byly voleny zejména s ohledem na jejich stabilitu za podmínek provozu středněteplotních palivových článků typu PEM.

V rámci druhé etapy byla pozornost věnována zejména mechanickým vlastnostem a iontové vodivosti připravených membrán. Cílem bylo identifikovat základní kombinace iontová kapalina-polymer vykazující dostatečnou kompatibilitu a umožňující případnou následnou optimalizaci výsledného materiálu z hlediska předpokládaného použití. V průběhu této etapy byly identifikovány typy membrán vhodné pro následné detailnější testování ve vlastním palivovém článku.

Cílem třetí etapy bylo optimalizovat plynově difúzní elektrody tak, aby umožnily účinný provoz palivového článku za bezvodých podmínek a teplot do 180 °C. Při výrobě stávajících komerčních elektrod pro nízkoteplotní palivové články typu PEM je jako pojiivo použito nezanedbatelný objem perfluorovaného sulfonovaného polymeru Nafion. Ten za uvedených podmínek vysychá, stává se iontově nevodivým a blokuje tak převážnou část katalyzátoru. V rámci uvedené etapy byla pozornost věnována zejména vlivu typu a množství pojiiva použitého při přípravě katalytické vrstvy na komerční plynově difúzní vrstvě a jeho impregnaci iontově vodivou fází, zejména pak s ohledem na iontovou kapalinu použitou ve vlastní membráně, na charakteristiky výsledného palivového článku. Vlastnosti připravených elektrod byly optimalizovány za použití membrány na bázi derivátu PBI impregnovaného kyselinou fosforečnou.

Poslední etapa se zaměřila na stanovení základních charakteristik nově připravených membrán na bázi polymerem nesených iontových kapalin ve vlastním palivovém článku za využití plynově difúzních elektrod připravených v rámci předchozí části této práce. Charakteristiky byly stanoveny v rozmezí pracovních teplot od 90 do 160 °C. Bylo zjištěno, že v souladu s očekáváním tento palivový článek pracoval v případě vhodných membrán za bezvodých podmínek i v horním studovaném rozsahu teplot. Jeho výkon však nepřesáhl 10 mW cm². To je hodnota ve srovnání se stávajícími membránami na bázi PBI (řádově stovky mW cm²) neúnosně nízká.

Závěr

Předložený příspěvek shrnuje rámcově důvody snahy řady výzkumných pracovišť na poli zvýšení provozní teploty palivových článků typu PEM a hlavní překážky, se kterými se na této cestě dosud potýkají. Ve stručnosti je shrnuta rovněž část aktivit vyvíjených v současnosti Ústavem anorganické technologie VŠCHT Praha ve spolupráci s Ústavem makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i. na poli vývoje polymerního elektrolytu pro tento účel. Jak ukazují dosud dosažené výsledky, relativně vysoká iontová vodivost řady připravených polymerních elektrolytů je nezbytným, avšak nikoliv postačujícím předpokladem k dosažení uspokojivého výkonu palivového článku založeného na těchto membránách. Příčinou je omezená protonová vodivost připravených materiálů za podmínek jejich omezené hydratace. To platí i v případě funkcionalizovaných iontových kapalin, popř. polymerních nosičů. Rozměry protonu a s nimi spojená intenzita elektrického pole v jeho okolí významným způsobem mění sílu iontové vazby mezi protonem a protiiontem. To má za následek omezenou disociaci v bezvodých podmínkách

a v důsledku toho výrazně zvýšený odpor k transportu protonů v proudově zatíženém palivovém článku.

Literatura

- [1] Kreuer K.D. *On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells*. Journal of Membrane Science 185 (2001) 29–39. Elsevier Science B.V.
- [2] Gebel G. *Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution*. Polymer 41 (2000) 5829–5838. Elsevier Science Ltd.

Poděkování: Tento výzkum byl realizován za finanční podpory Evropské unie v rámci projektu APOLLON B, projekt číslo NM-P3-CT-2006-033228, a Grantové agentury České republiky v rámci projektu číslo 203/08/0465.

Abstract:

MEDIUM TEMPERATURE PEM TYPE FUEL CELLS – ADVANTAGES AND CHALLENGES

Summary: A brief overview of fuel cell technology is provided. Fuel cells classification according to the operation temperature is introduced. The advantages vs. the disadvantages of the individual cell types are discussed. The attention is focused predominantly on medium temperature PEM-type fuel cells. The main advantage of this type of fuel cell is the enhanced kinetics of the electrode reactions, including the oxidation of carbon monoxide, which represents one of the main impurities in the hydrogen originating from hydrocarbons steam reforming. This leads to a potential reduction of the Pt catalyst load needed to achieve sufficient power density. An important advantage is also gained by increasing the potential of the heat evolved in consequence of the fuel cell operation. Firstly, this allows significantly more efficient operational temperature control. Secondly, it makes possible the cogeneration of utilizable heat in parallel with electric energy production, which results in increased fuel cell efficiency. The main challenge of enhancing the operational temperature of the PEM-type fuel cell is the absence of a polymer electrolyte which satisfies all the requirements imposed by this process. The reasons for insufficient conductivity of the Nafion-type membrane under the conditions of interest are discussed together with the currently most widespread approach to the solution of this problem, i.e. the utilization of polymer-supported phosphoric acid. Alternatives to this type of materials are being intensively sought due to their significant limitations: mainly poor mechanical properties, limited oxidative stability and sensitivity to phosphoric acid leaching. Endeavors to prepare a new type of membrane electrolyte based on polymer-supported ionic liquids are briefly reported. Unfortunately, using this novel type of polymer electrolyte it has not yet been possible to achieve the power density of phosphoric acid-doped membranes.

Key words: PEM fuel cells, medium temperature, polymer electrolytes, ionic liquids