Projektowanie materiałów do nowych generacji chemicznych źródeł prądu
Wydział SiMR, kierunek IPEiH
I rok II stopnia studiów, semestr I

dr hab. inż. Leszek Niedzicki

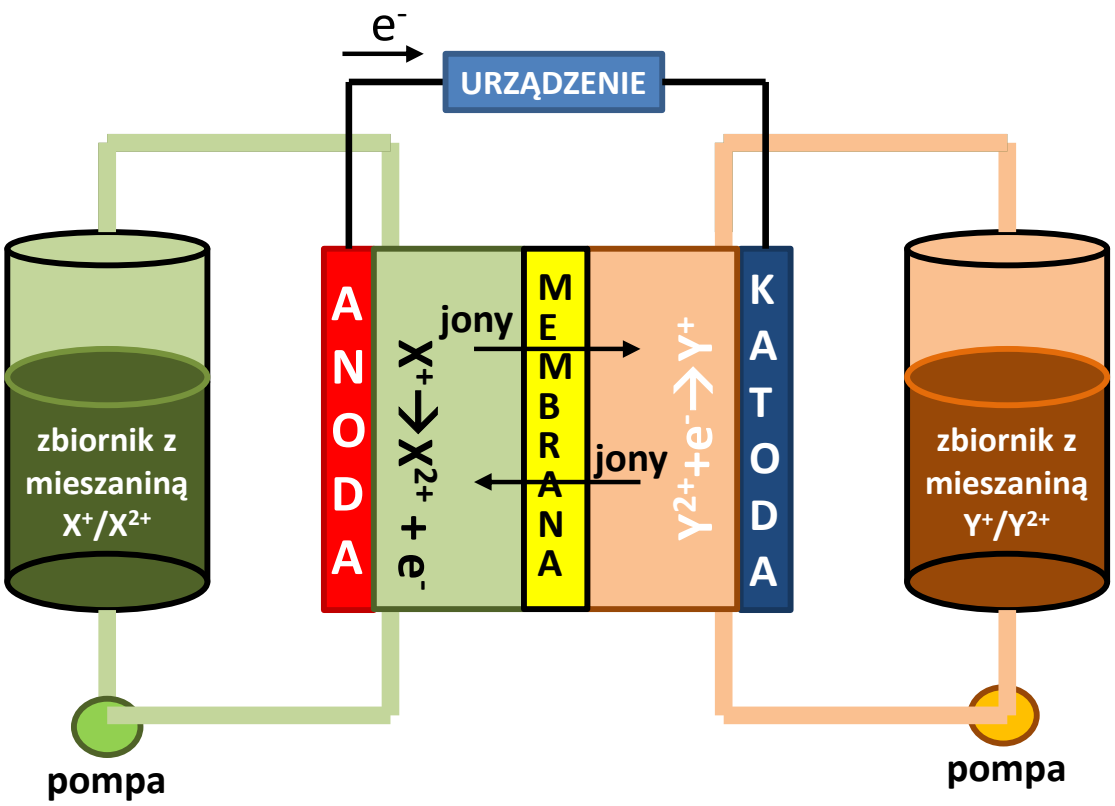
Ogniwa przepływowe

Fundusze Europejskie
Wiedza Edukacja Rozwój

Politechnika Warszawska

Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny

Schemat ogniw przepływowych



Zasada działania ogniw przepływowych

Ogniwo przepływowe składa się z anolitu i katolitu (najczęściej), elektrod wyprowadzających i doprowadzających elektrony do układu (zwykle elektrody pełnią rolę kolektorów prądu i/lub katalizatorów reakcji) a także membrany rozdzielającej elektrolity, ale wysoce selektywnej dla jonów wymienianych w reakcjach redoks w układzie. Oprócz ogniwa wymagane są zbiorniki buforowe składników (katolitu i anolitu), a także pompy, odpowiednie rury doprowadzające, itd.

Zasada działania ogniw przepływowych

Anolit i katolit występują w formie mieszaniny rozpuszczalnika, formy utlenionej i zredukowanej.

W czasie rozładowania ogniwa jego forma zredukowana utlenia się do utlenionej, natomiast w katolicie forma utleniona zmienia się na zredukowaną. W czasie ładowania procesy idą odwrotnie (odwracalność układu).

Stężenie jonów w rozpuszczalnikach zwykle występuje w zakresie 1-5 moli/$kg_{rozp.}$. W czasie cyklu stężenie poszczególnych składników się zmienia, ale całość jest mieszaniną wszystkich reagentów, w tym pobocznych.

Zasada działania ogniw przepływowych

- Najważniejszym elementem i zwykle najdroższym (o ile chcemy wysokiej mocy układu) jest membrana, która dodatkowo w niektórych technologiach wymaga pokrycia katalizatorem;
- Katalizator w przypadku niewystarczającej czystości stosowanych odczynników oraz losowych śladowych zanieczyszczeń będzie zatruwany a jego wydajność spadała w czasie co uniemożliwia osiągnięcie długiego życia baterii i niskich kosztów utrzymania (wymiany membran).

Zalety ogniw przepływowych

- Łatwa skalowalność;
- Długi czas życia;
- Niezależne technologicznie i kosztowo zwiększanie pojemności i mocy (moc - powierzchnie membran, pojemność – pojemność zbiorników na elektrolity); Mały koszt zwiększania pojemności;
- Dla większości technologii rozsądne wydajności cyklu (od 50-60% do nawet 80-90%);
- Możliwe głębokie rozładowania bez szkód dla układu (dla niektórych technologii);
- Wybrane technologie zgodne ze zrównoważonym rozwojem i przyjazne środowisku (niska toksyczność składników, wysoka dostępność reagentów, wodne roztwory);

Zalety ogniw przepływowych c.d.

- Brak samorozładowania; Możliwość długiego przechowywania w stanie naładowanym; Brak degradacji w przypadku zostawienia w niskim stanie naładowania;
- Łatwość monitorowania stanu naładowania (napięcie ogniwa – wynikające ze stężenia formy utlenionej i zredukowanej w elektrolitach);
- Możliwość dopasowania warunków (temperatury) do potrzebnego optimum;
- W razie potrzeby można szybko naładować (bez użycia energii elektrycznej) ogniwo do pełna wymieniając elektrolity w zbiornikach.

Wady ogniw przepływowych

- Niska gęstość energii i mocy (obecnie raczej małe możliwości użycia w mobilności);
- Niezbędne duże wymiary elementów (np. membran) w celu zapewnienia dużych mocy, tak jak duże przestrzenie zbiorników i zbiornika wymiany jonowej w celu uzyskania niskich gradientów stężeń;
- Straty energii przy przesyle energii w dużych objętościach elektrolitów;
- Dodatkowe elementy mechaniczno-hydrauliczne (pompy elektrolitów) oraz elektryczne (utrzymanie temperatury) – możliwe dodatkowe usterki;
- Wciąż niski poziom zaawansowania rozwoju technologii.

Typy ogniw przepływowych

- chrom-żelazo ($Cr^{2+}/Cr^{3+}//Fe^{3+}/Fe^{2+}$) OCV = 1,1 V (teoria: 1,18 V) – 1. historyczne, zaniechane;
- wanadowe ($V^{2+}/V^{3+}//VO_2^{+}/VO^{2+}$) OCV = 1,4 V (teoria: 1,26 V, ale działa na wysokich stężeniach) – najszerzej obecnie używane, komercyjnie;
- wanad-brom ($V^{2+}/V^{3+}//Br_2/Br^{-}$) OCV = 1,3 V głównie eksperymentalne;
- cynk-brom ($Zn/Zn^{2+}//Br_2/Br^{-}$) OCV = 1,8 V, wiele wad, ale skomercjalizowane;
- cynk-chlor ($Zn/Zn^{2+}//Cl_2/Cl^{-}$) OCV = 1,55 V;
- liczne eksperymentalne organiczne (np. chinolina);
- inne technologie, np. polisarczkowe.

Bateria wanadowa

Reakcje (rozładowanie, ładowanie odwrotne):

anoda: $V^{2+} \rightarrow V^{3+} + e^-$

katoda: $VO_2^+ + 2H^+ + e^- \rightarrow VO^{2+} + H_2O$

Bazą elektrolitu najczęściej jest kwas siarkowy, w którym rozpuszczone (zdysocjowane) są związki: $VOSO_4/(VO_2)_2SO_4$ i $VSO_4/V_2(SO_4)_3$, ew. w formie chlorkowej (z kwasu solnego) VCl_3/VCl_2.

Standardowy elektrolit to 2M soli wanadowych i 5M kwas siarkowy.

Produkcja elektrolitu polega na roztwarzaniu V_2O_5 w kwasie siarkowym.

Bateria wanadowa

Użycie wysokich stężeń powoduje wymóg utrzymania wąskiego zakresu temperatur (ok. 40°C). Poniżej 10°C w warunkach kwasu siarkowego wytrącają się jony V^{2+}, V^{3+} i VO^{2+} nawet przy stężeniu 2M, chociaż VO_2^+ nie. Powyżej 50°C (lub nawet 40°C) dochodzi do wytrącenia się V_2O_5. Obniżenie stężeń do 1,5M wanadowych soli i 3.75M kwasu siarkowego pozwala na bezpieczne działanie nawet poniżej

Wymóg stosowania drogich membran przewodzących protony (Nafion).

Wymóg stosowania czystego wanadu – np. V_2O_5 do roztwarzania o czystości 99,8% działa, a 98% już nie.

Wydajność <75%.

Bateria wanadowa

- Dodatki do elektrolitu przede wszystkim służą zwiększeniu stabilności w niskich i wysokich temperaturach (brak wytrąceń i zmian składu), także obniżenie lepkości (zwiększenie przewodnictwa i wymiany na kolektorach prądu).
- Przykładami są kwas fosforowy, kwas poliakrylowy, siarczany nieorganiczne.

Wady poszczególnych technologii

- Żelazo-chrom mają duże problemy z produkcją uboczną wodoru, podobnie jak niektóre rozwiązania technologii wanadowe – wzrasta ciśnienie, groźba wybuchu;
- Oparte na bromie mają problem z dostępnością bromu (na skalę w GWh) oraz toksycznością i ogromnym niebezpieczeństwem w przypadku kontaktu ze skórą;
- Oparte na chlorze mają problem z toksycznością chloru (wypala układ oddechowy);
- Oparte na cynku mają problem z potencjalnym powstawaniem dendrytów w czasie osadzania się cynku na elektrodzie.

Przyszłość ogniw przepływowych i problemy do rozwiązania

- Niska wydajność membran;
- Wymagania stabilności temperatury aby nie doszło do wytrącenia soli z roztworu (operowanie blisko granicznych rozpuszczalności) – koszt termostatowania;
- Wymagania wysokich czystości materiałów, niepotrzebnie wysokie koszty (główna zaleta RFB to teoretycznie niski koszt);
- Problem z dostępnością/ceną wanadu i bromu;
- Niezadowalająca wydajność istotnych technologii;

Przyszłość ogniw przepływowych i problemy do rozwiązania

- Zastosowanie dodatków zmniejszających nadpotencjały, zmniejszające energię aktywacji procesów, uzyskanie wyższych wydajności pojedynczych procesów;

Do zobaczenia za tydzień!

Fundusze Europejskie
Wiedza Edukacja Rozwój

Politechnika Warszawska

Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny