

# **Мембранное материаловедение**

**проф. д.х.н. Ямпольский Ю.П.**

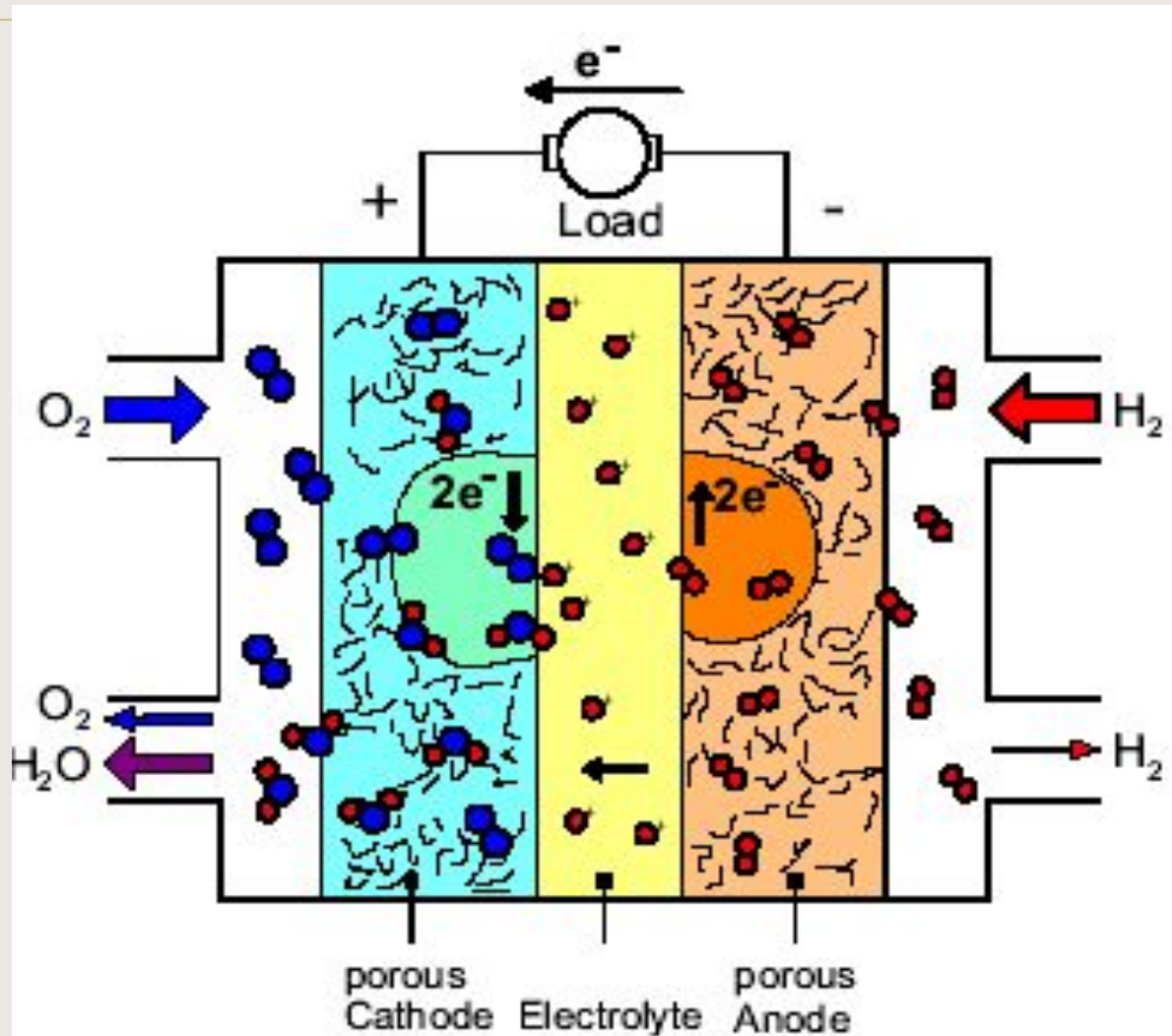
**д.х.н. Алентьев А.Ю.**

**ИНХС РАН**

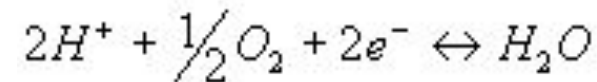
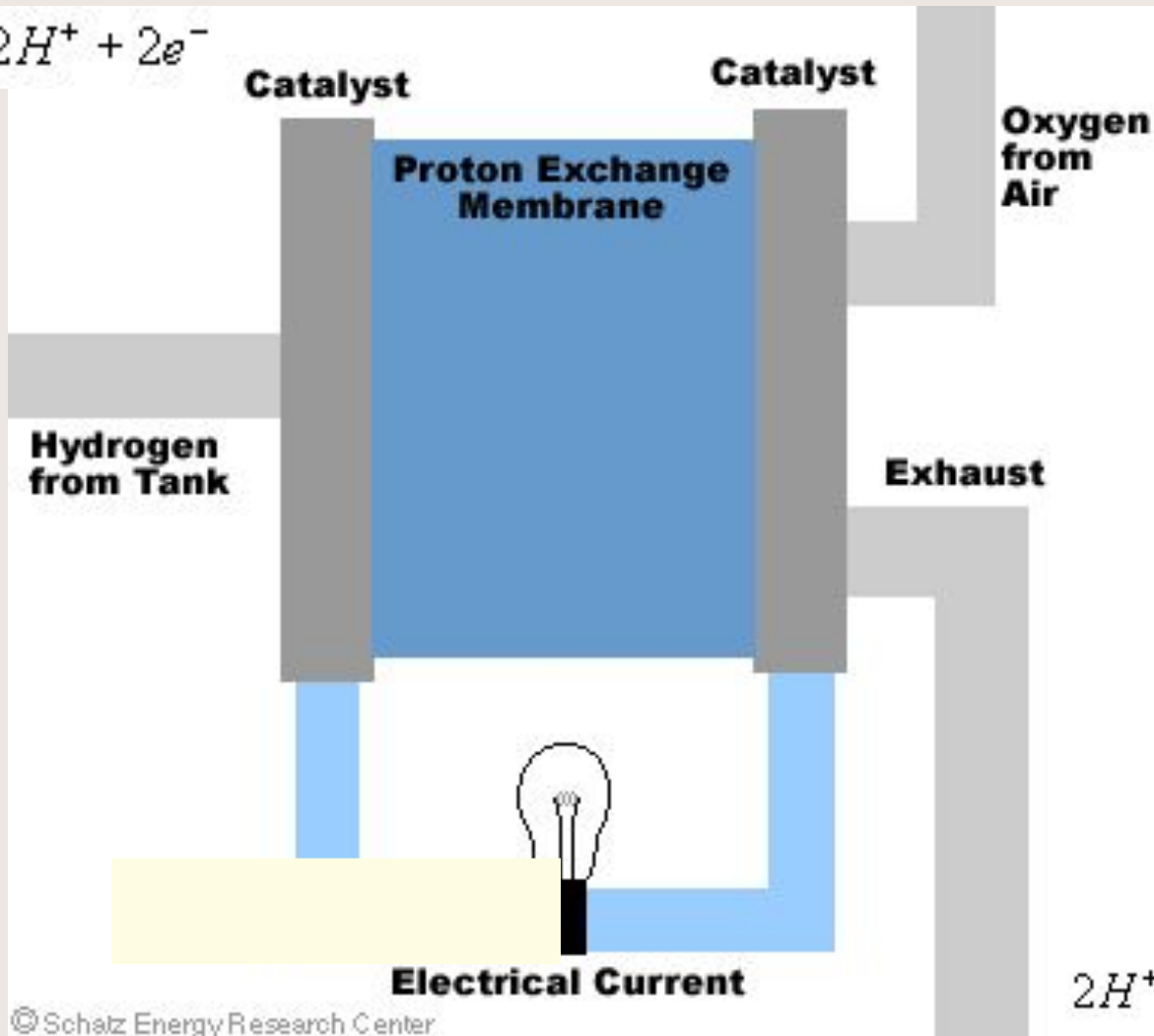
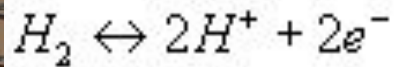
8

# ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

# СХЕМА ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА



# ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

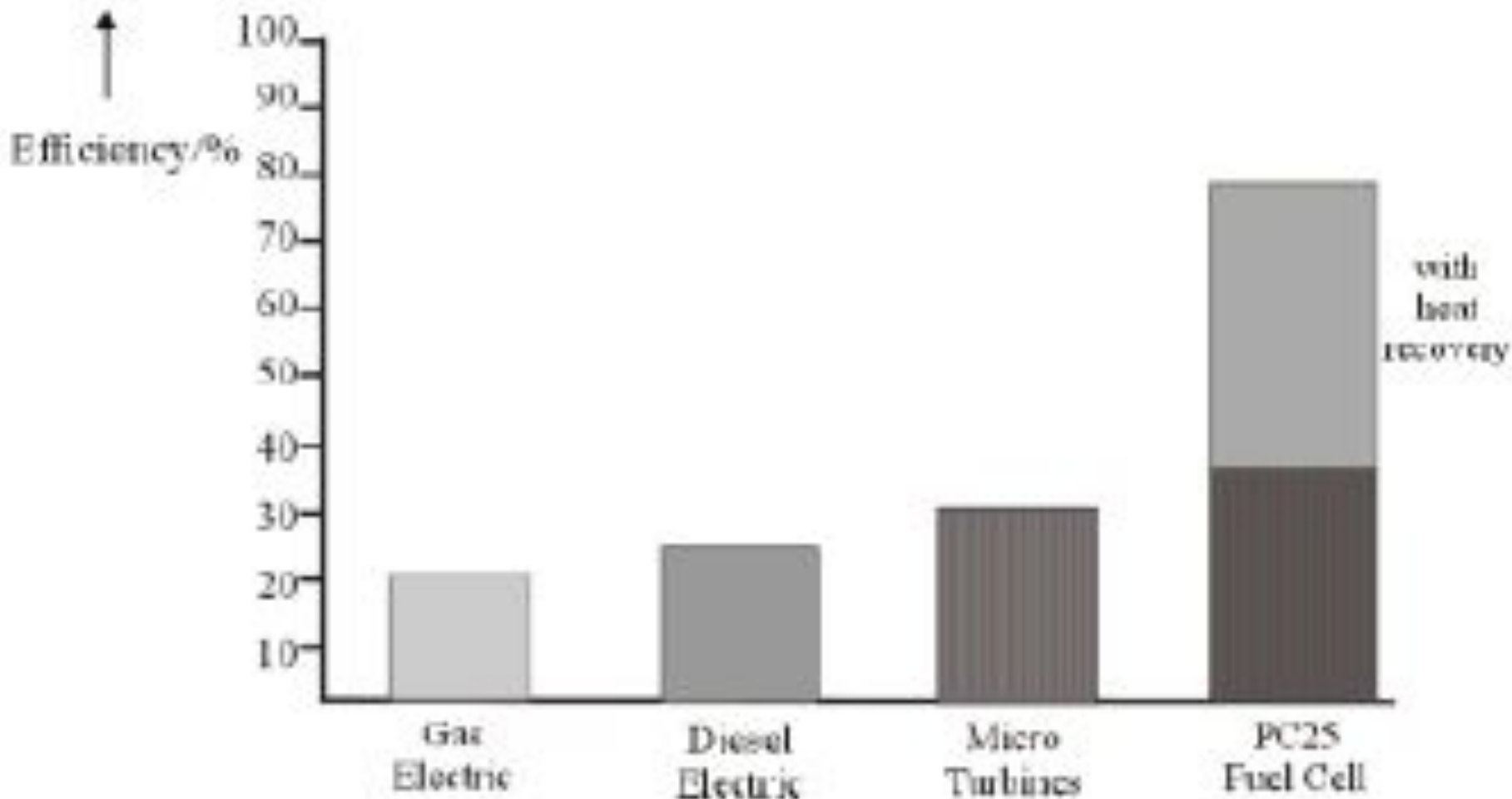


# **Топливные элементы – междисциплинарная проблема**

---

- **Электрохимия**
- **Мембранный транспорт**
- **Катализ**
- **Материаловедение**
- **Инжениринг и проблемы энергетики**

# КПД различных машин



# Причины высоких КПД в ТЭ



# Различные типы топливных элементов

	Щелочные	Водородные с Н <sup>+</sup> мембраной	Метанольные с Н <sup>+</sup> мембраной	ТЭ на НЗРО <sub>4</sub>	ТЭ на расплавах карбонатов	ТЭ на твердых окислах
Приложения	Космос, транспорт, автономные системы			Стационарные установки, комбинированное получение электроэнергии и тепла		
Рабочие Т	<100°	60-120° (200° ?)		160-220°	600-700°	800-1000°
Мощность, кВт	5-150 т	5-250	5	50-11000	100-2000	100-250
КПД, %	До 70	~50	~50	50-70	До 70	До 70



# Щелочные топливные элементы

Электролит	КОН (стаб. на матрице или циркулирующий)
Реагенты	$\text{H}_2, \text{O}_2$
Ион-переносчик	$\text{OH}^-$
Электроды	Катод: Ni ( добавки Pt?) Анод: Pt/C, Pt-Co/C, Pt-Pd/C
Анодная реакция	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2e^-$
Катодная реакция	$1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow 2\text{OH}^-$
Проблемы	Образование карбонатов: $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ $\text{CO}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

# Водородные ТЭ с $\text{H}^+$ проводящей мембраной

Электролит	Ионообменная мембрана (поликислота)
Реагенты	$\text{H}_2$ , воздух ( $\text{O}_2$ )
Ион-переносчик	$\text{H}^+$
Электроды	Катод: Pt/C Анод: Pt/C, Pt-Ru/C
Анодная реакция	$\text{H}_2 \square 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
Катодная реакция	$1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \square \text{H}_2\text{O}$
Проблемы	Отравление анодной Pt CO Гидратация-дегидратация Кроссовер ( $\text{H}_2 + \text{O}_2$ )

# Метанольные ТЭ с H<sup>+</sup> проводящей мембраной

Электролит	Ионообменная мембрана (поликислота)
Реагенты	CH <sub>3</sub> OH, воздух (O <sub>2</sub> )
Ион-переносчик	H <sup>+</sup>
Электроды	Катод: Pt/C Анод: Pt-Ru/C (Os, Rh...)
Анодная реакция	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$
Катодная реакция	$\frac{3}{2}\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$
Проблемы	Гидратация-дегидратация Кроссовер (MeOH)

# ТЭ на фосфорной кислоте

Электролит	$\text{H}_3\text{PO}_4$ (на тв. носителе – SiC и др.)
Реагенты	$\text{H}_2$ , воздух ( $\text{O}_2$ )
Ион-переносчик	$\text{H}^+$
Электроды	Катод: Pt/C, Pt-WO <sub>3</sub> /C Анод: Pt/C, Pt-Ru/C
Анодная реакция	$\text{H}_2 \square 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
Катодная реакция	$1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \square \text{H}_2\text{O}$
Проблемы	Кроссовер ( $\text{H}_2 + \text{O}_2$ ) Отравление CO не так страшно (при 200°C)

# ТЭ на расплавах карбонатов

Электролит	$\text{LiKCO}_3, \text{LiNaCO}_3$ на матрице $\text{LiAlO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$
Реагенты	$\text{CH}_4$ , синтез-газ ( $\text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2$ ), $\text{O}_2$
Ион-переносчик	$\text{CO}_3^{2-}$
Электроды	Катод: $\text{NiO}, \text{LiFeO}_2$ и др. Анод: Ni-Al, Ni-Cr
Анодная реакция	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2e^-$
Катодная реакция	$1/2\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2e^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$
Проблемы	Попадание частиц $\text{NiO}$ в электролит; материаловедение, работа с горючими газами при высоких Т

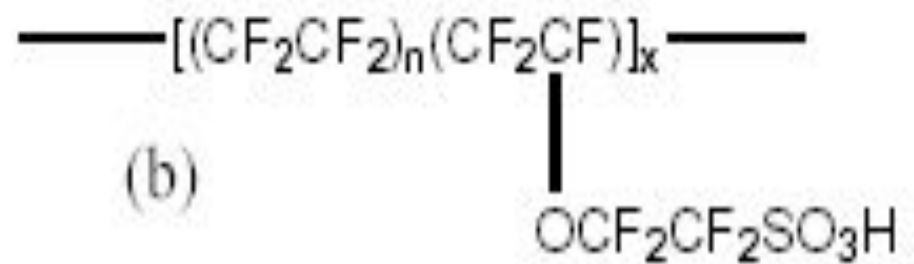
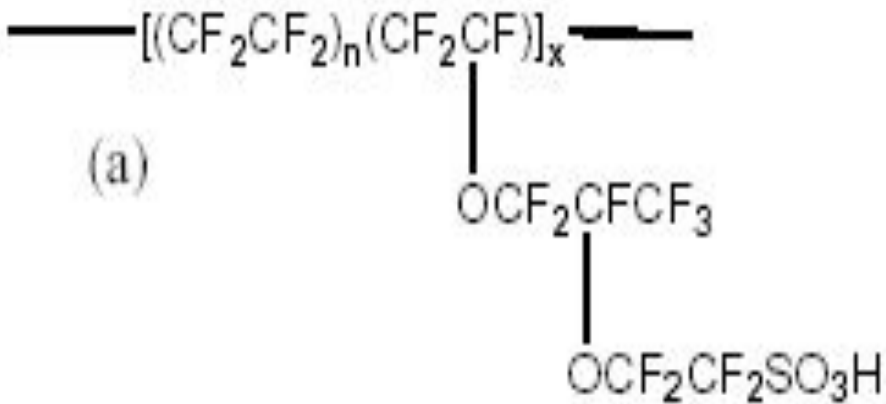
# ТЭ на твердых оксидах

Электролит	ZrO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Реагенты	CH <sub>4</sub> , синтез-газ (H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> ), O <sub>2</sub> или воздух
Ион-переносчик	O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>
Электроды	Катод: LaSrMnO <sub>3</sub> , лантанидные перовскиты и др. Анод: Ni (+NiO) и др.
Анодная реакция	2H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> <sup>2-</sup> → 2H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup>
Катодная реакция	O <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>
Проблемы	Материаловедение (уплотнения, газораспределение и т.д.) Долгосрочная стабильность материалов

# Требования к мембранам

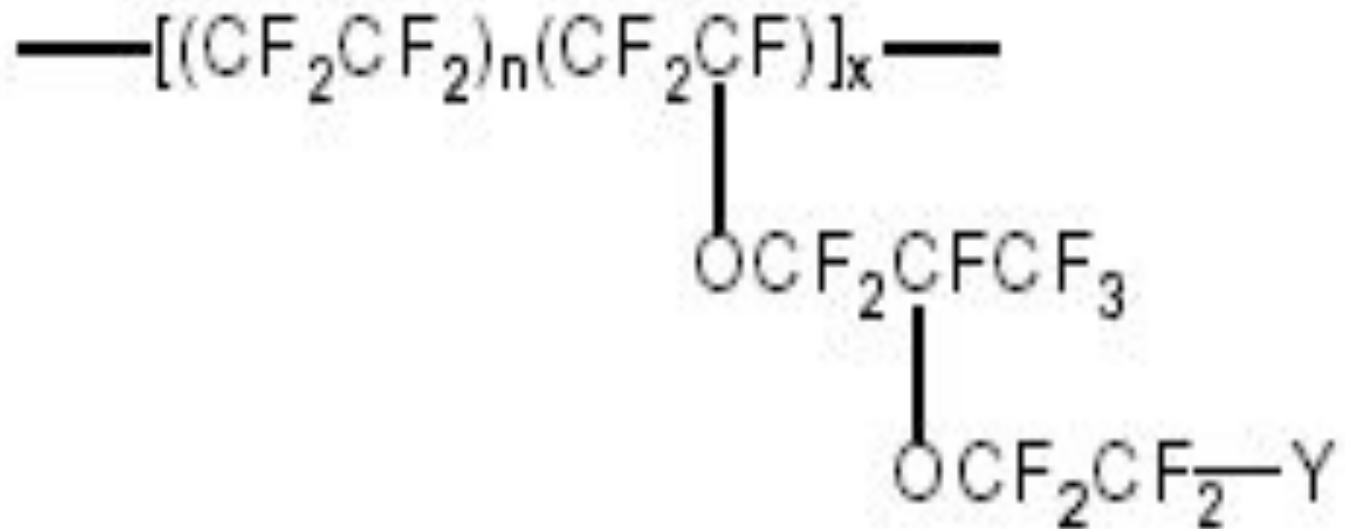
- Низкая стоимость (<10\$/кВт)
- Высокая протонная проводимость
- Хорошие барьерные свойства ( $H_2$ ,  $O_2$ , MeOH)
- Термическая и химическая стабильность: >120-150°C, >10000 час
- Механическая стабильность
- Электроизолирующие свойства

# Мембраны Nafion (a) и Dow (b)





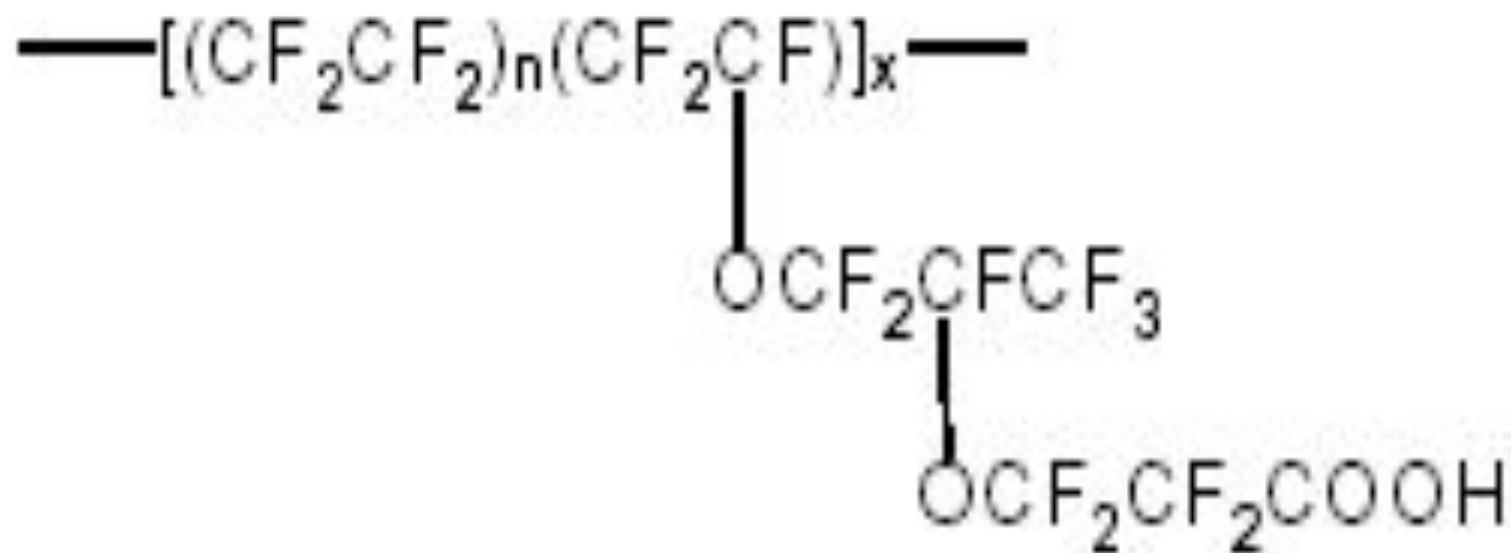
# Мембрана сулфонилимида (более проводящая чем Nafion)



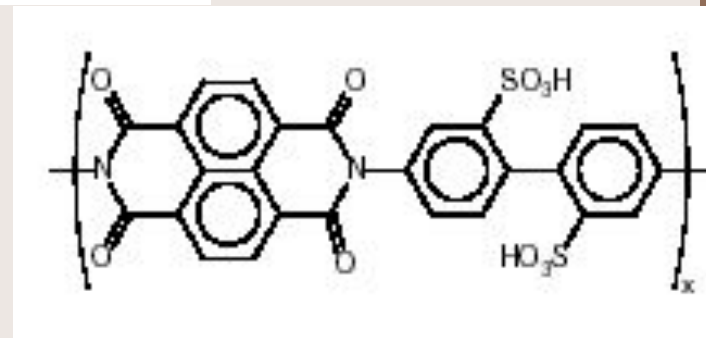
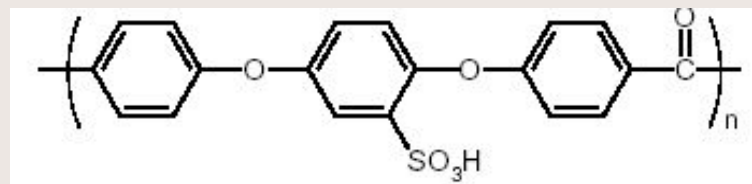
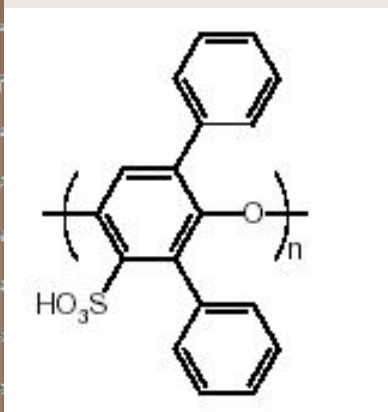
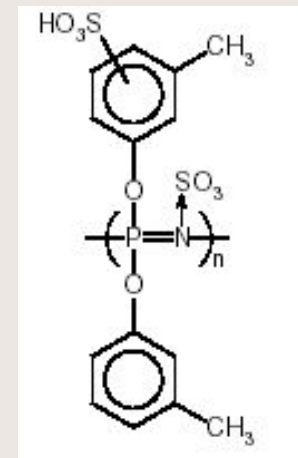
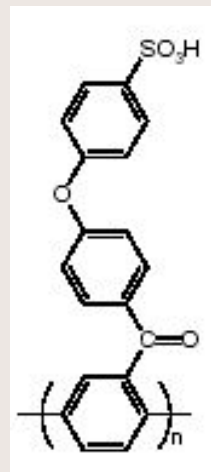
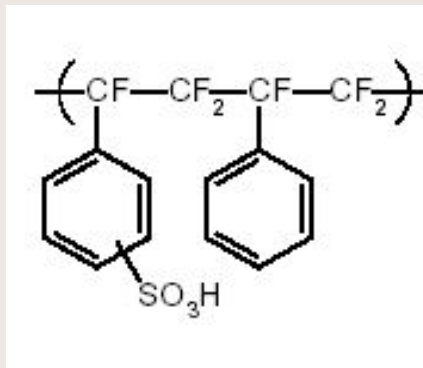
Nafion<sup>®</sup> : Y = -SO<sub>3</sub>H

Sulfonyl imide : Y = -SO<sub>2</sub>NHSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>

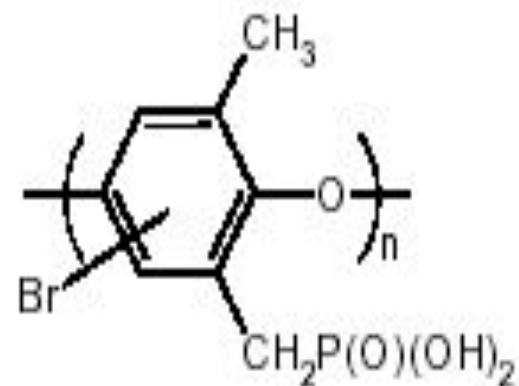
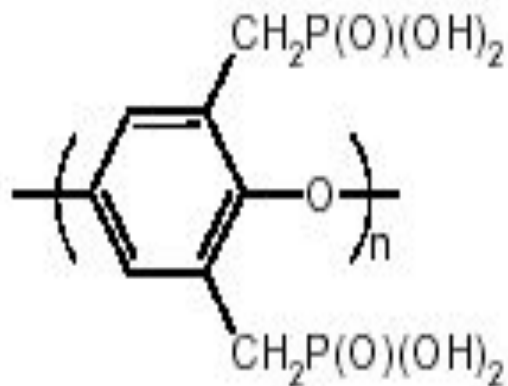
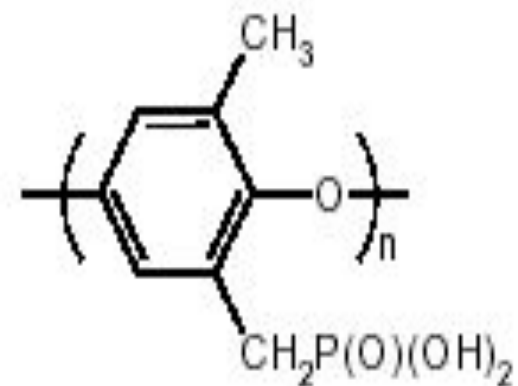
# Мембрана Asahi Chemical



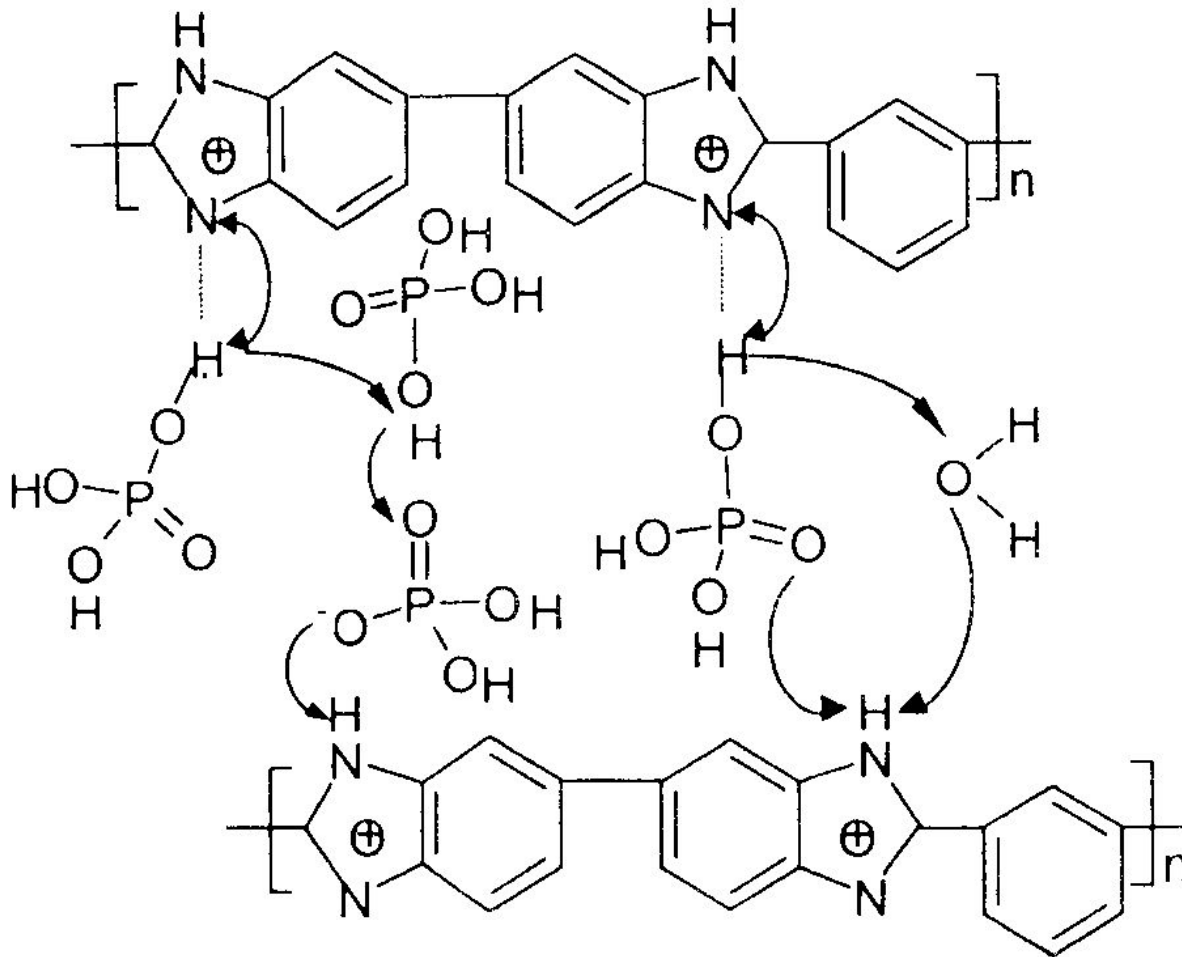
# Другие сульфированные мембранные материалы



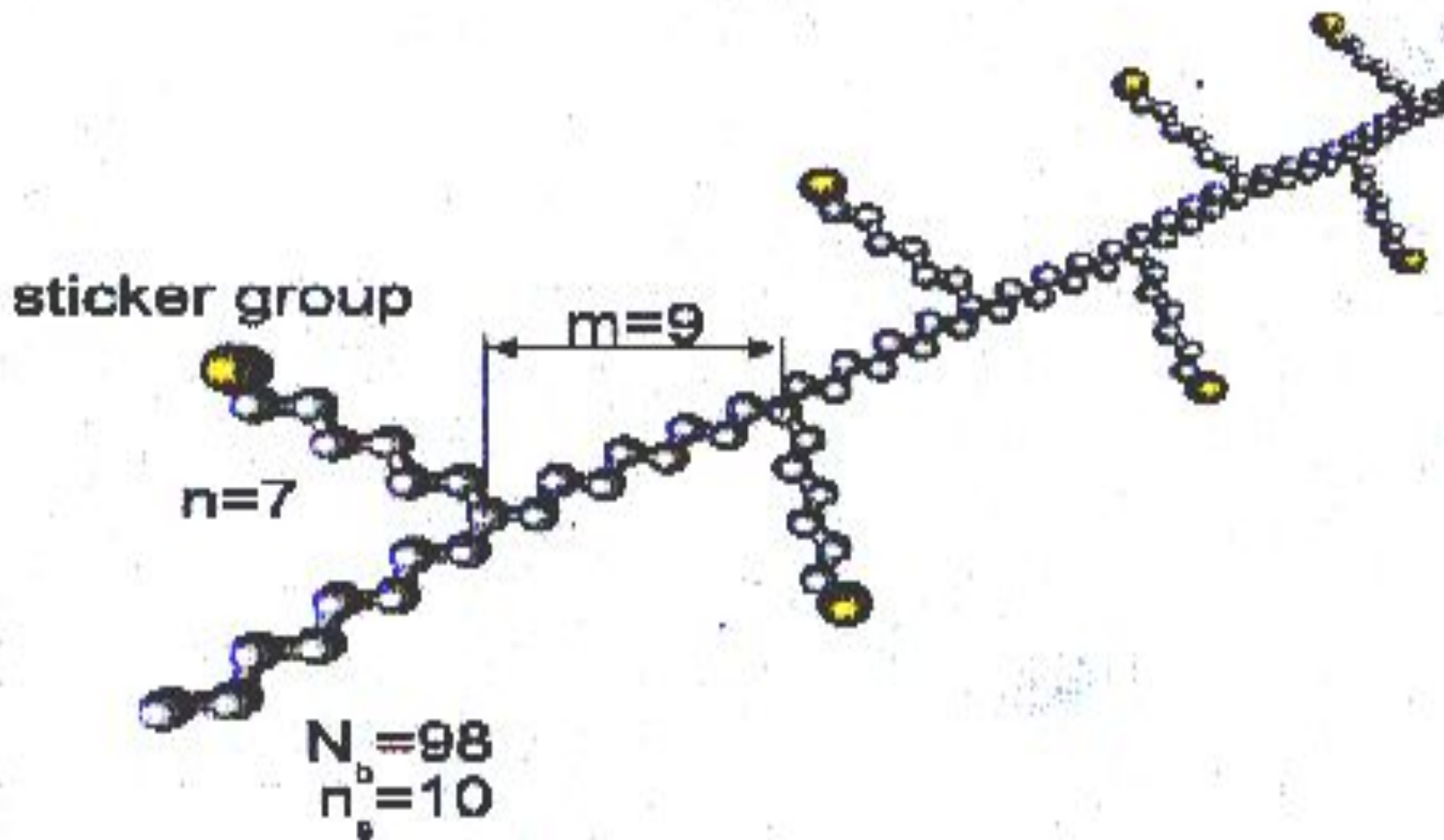
# Материалы с остатками фосфорной кислоты



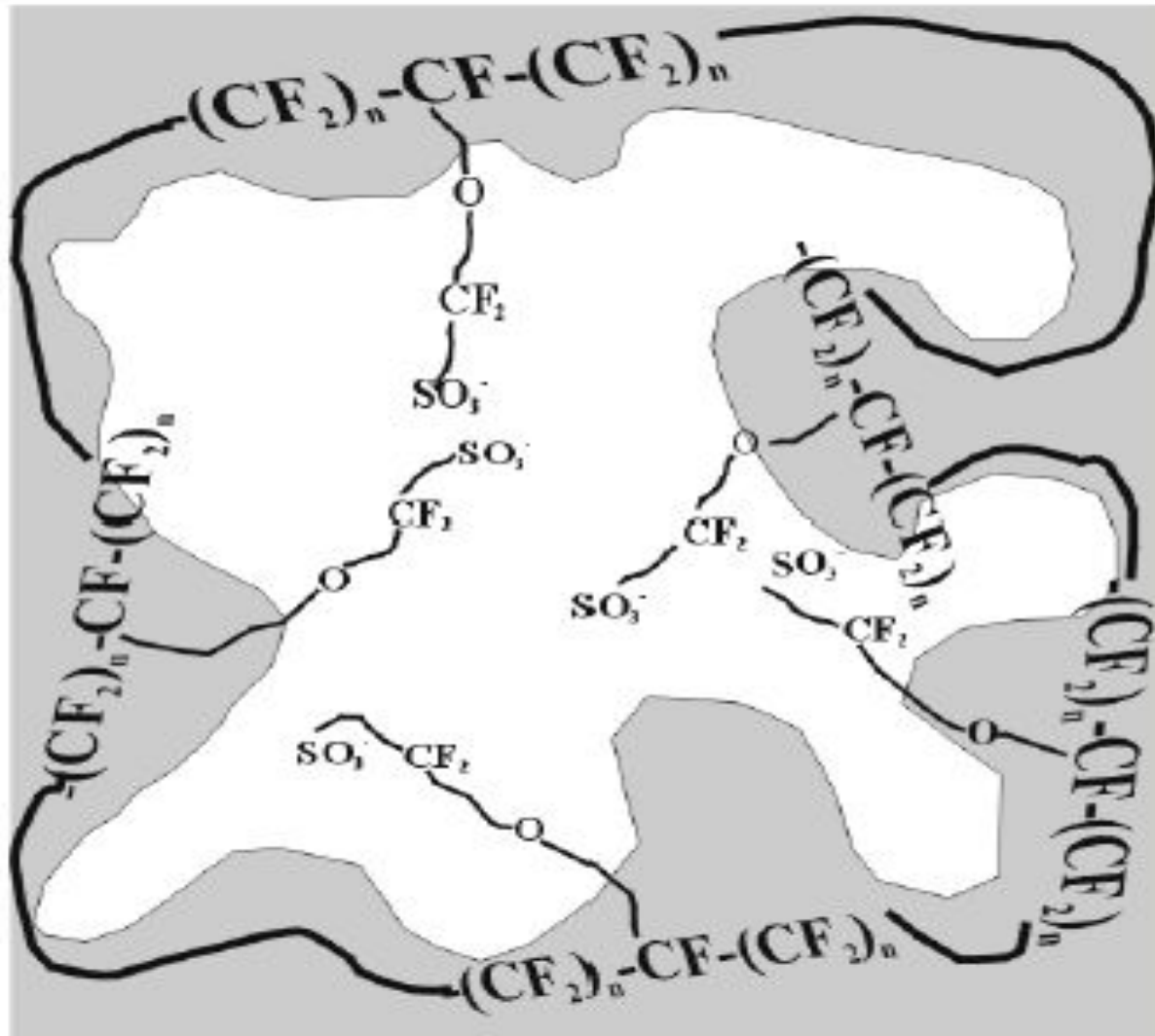
# Полибензимидазол – высокотемпературная мембрана



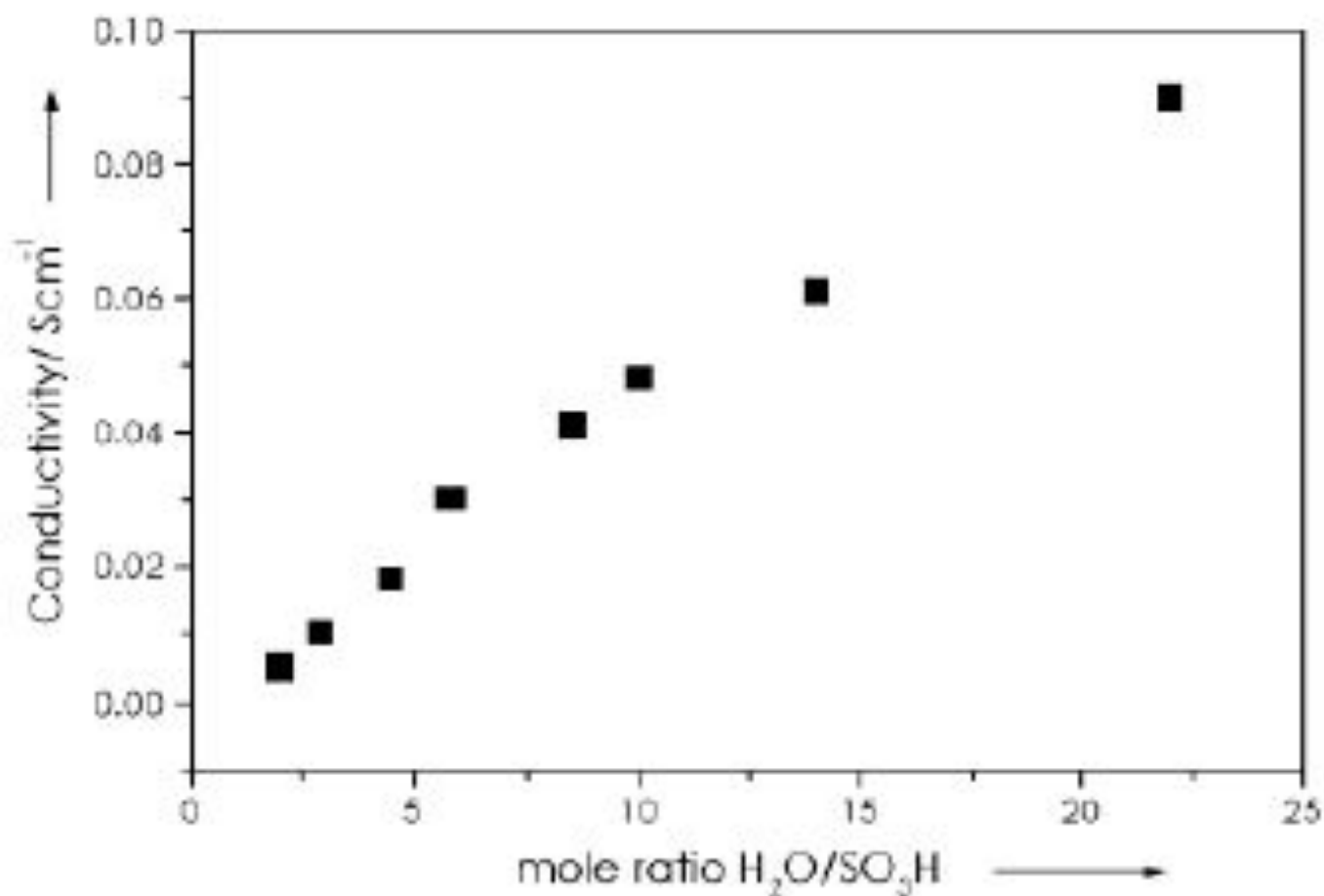
# Полимерная цепь Nafion



# Нано-структура Нафциона

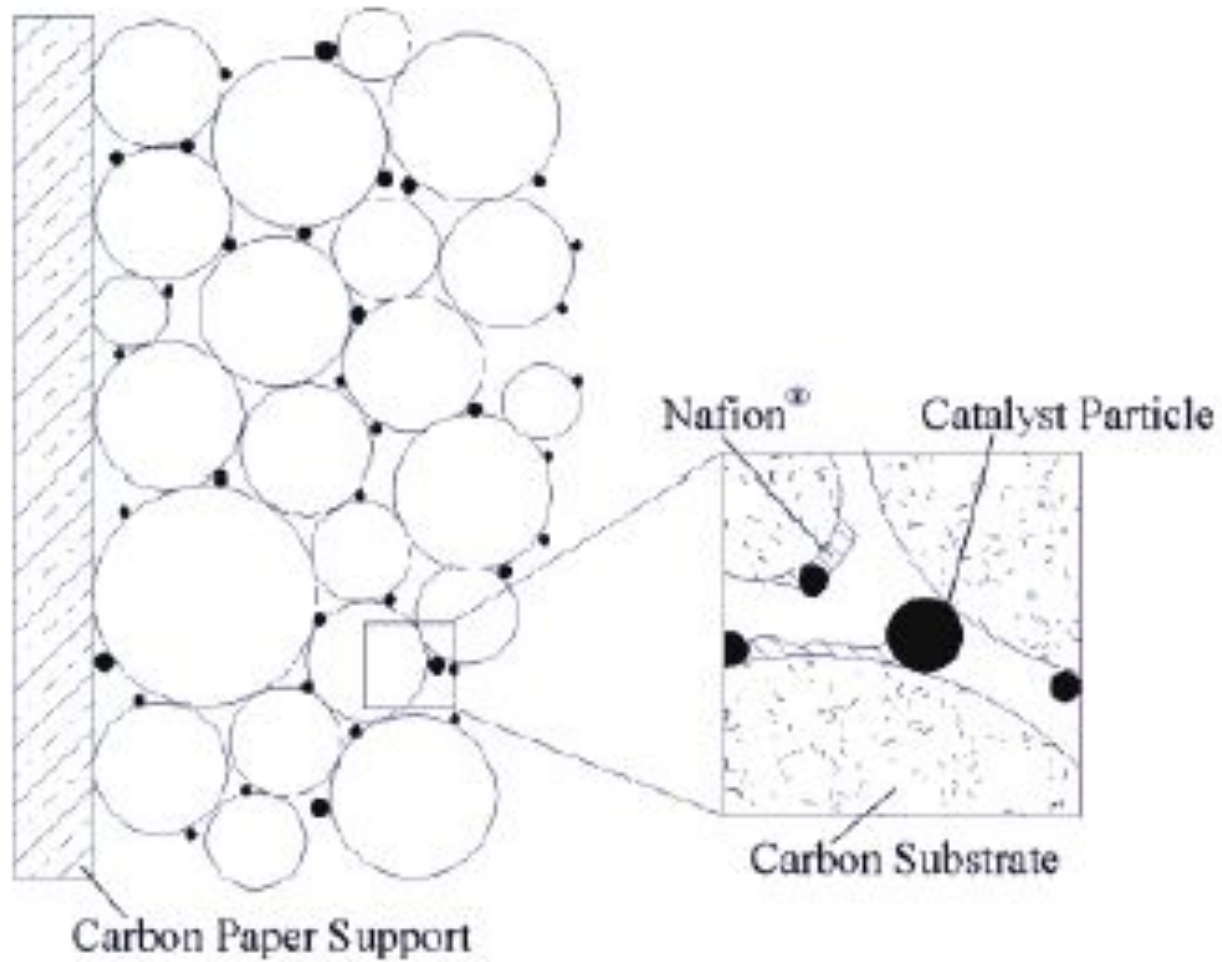


# Влияние влажности на проводимость Нафiona

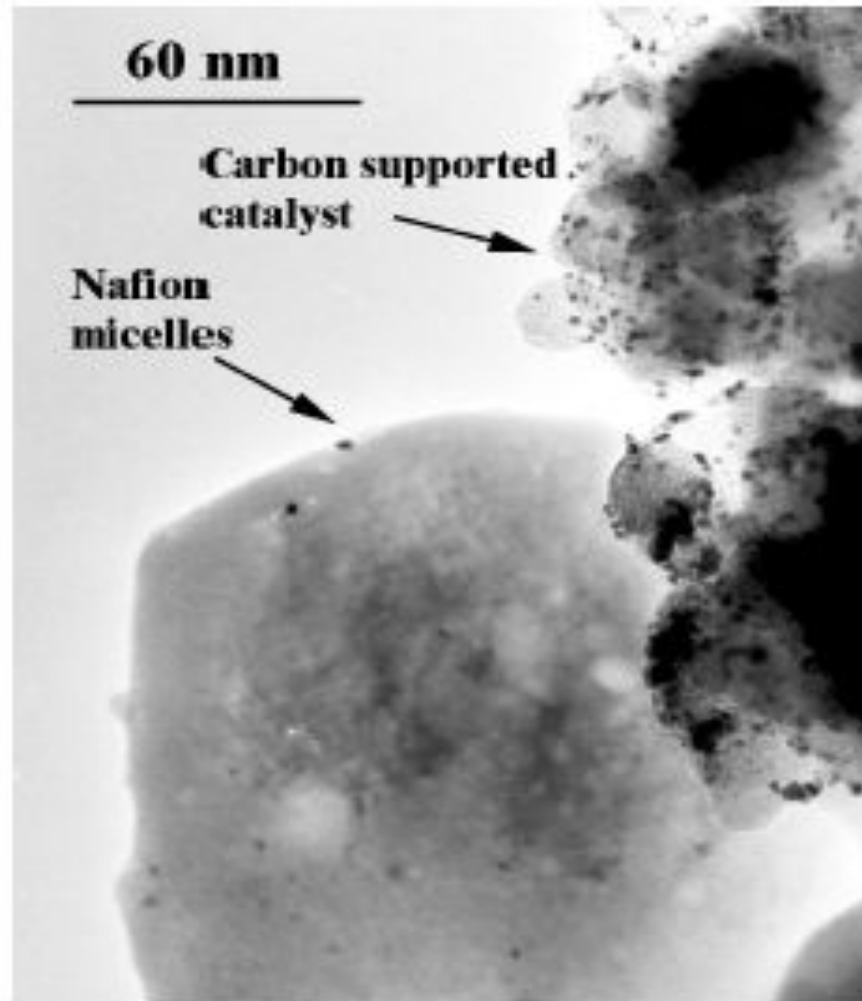




# Структура каталитического слоя



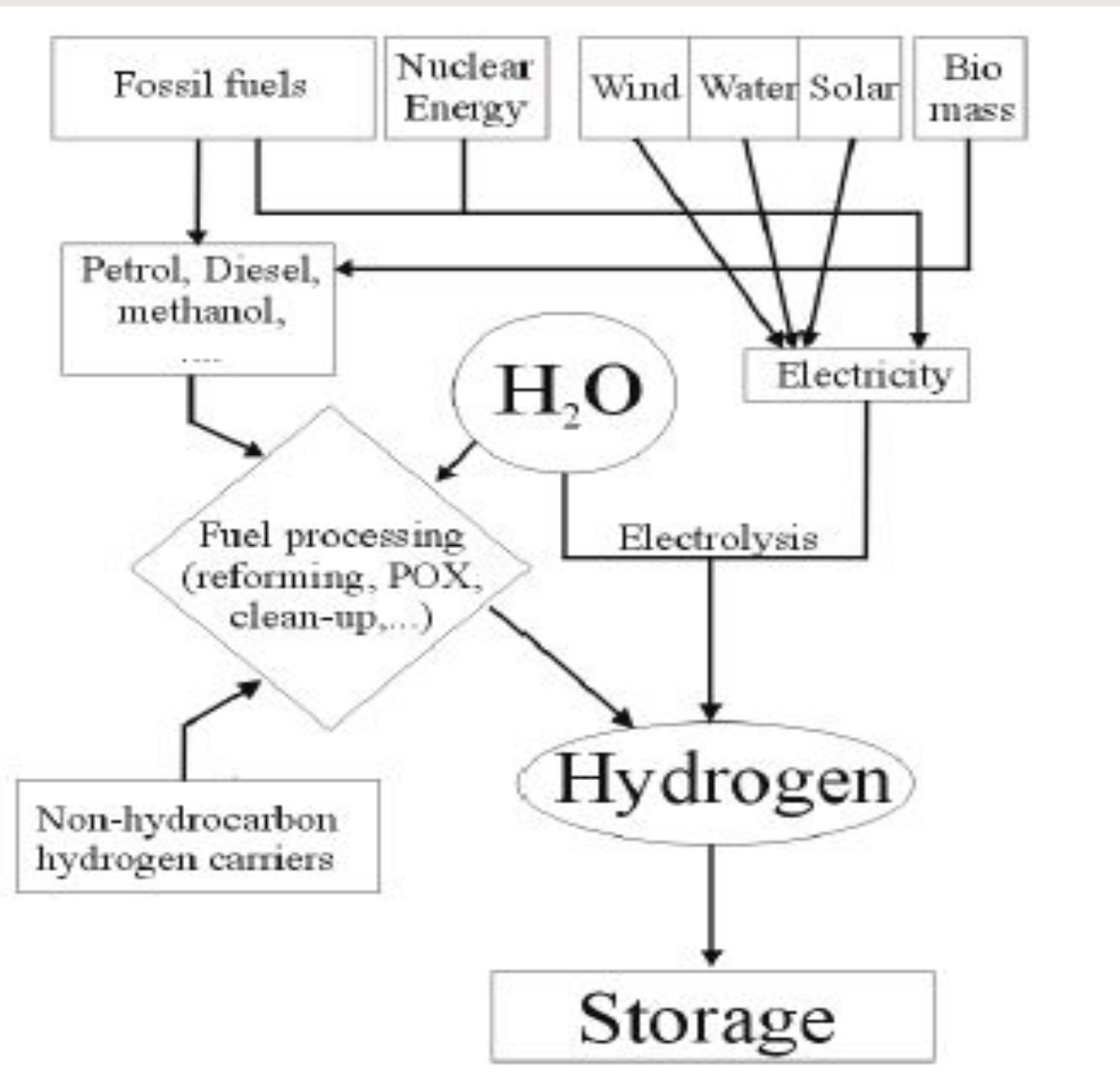
# Структура каталитического слоя



# Водные проблемы (water management)

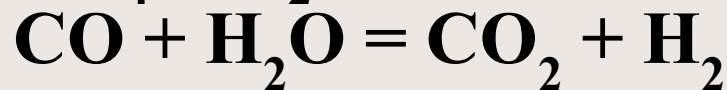
- **Состояние воды в мембране:**  
сольватация  $-\text{SO}_3\text{H}$  групп  
сольватация  $\text{H}^+$   
«объемная» воды
- **Дегидратация:**  
“асимметрия” образования воды;  
температурный режим ( $<100^\circ\text{C}$ );  
возможное влияние на мех. стабильность
- **Увлажнение:**  
роль кроссовера;  
“заливание” пор в электроде.

# Стратегия получения $H_2$



# Методы получения водорода (ископаемые топлива)

- Паровая конверсия природного газа:



- Каталитический риформинг



- Пиролиз



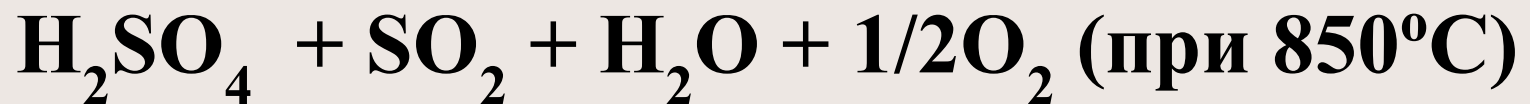
# **Альтернативные методы получения водорода**

---

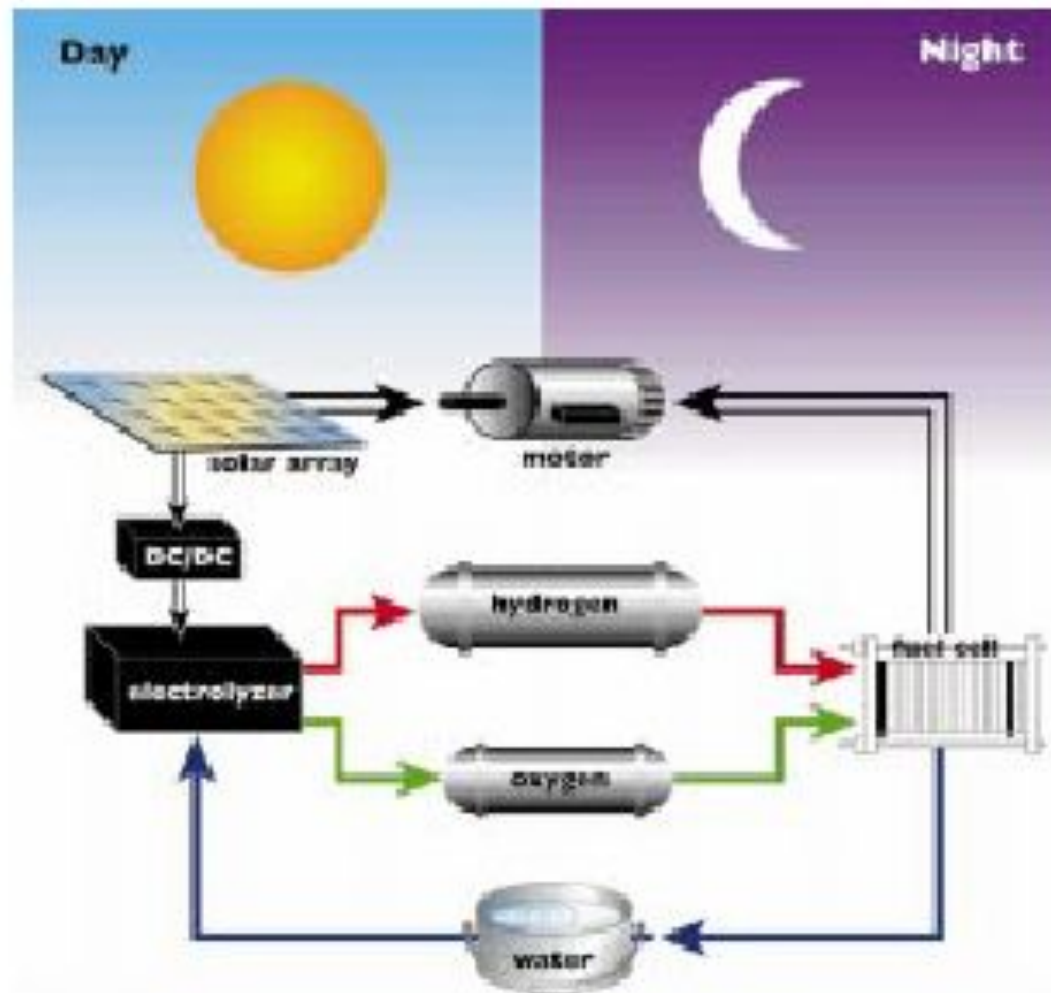
- **Электролиз**
- **Фотолиз воды**
- **Высокотемпературные ядерные (He) реактора**

# Термохимический цикл в He ядерном реакторе

Источник энергии – He (~1000°C)



# Фотохимическая генерация $H_2$





# Методы очистки водорода

- Мембраны:

Pd

полимерные мембраны

- Химические:

дожигание:  $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$

реакция водяного пара:  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$

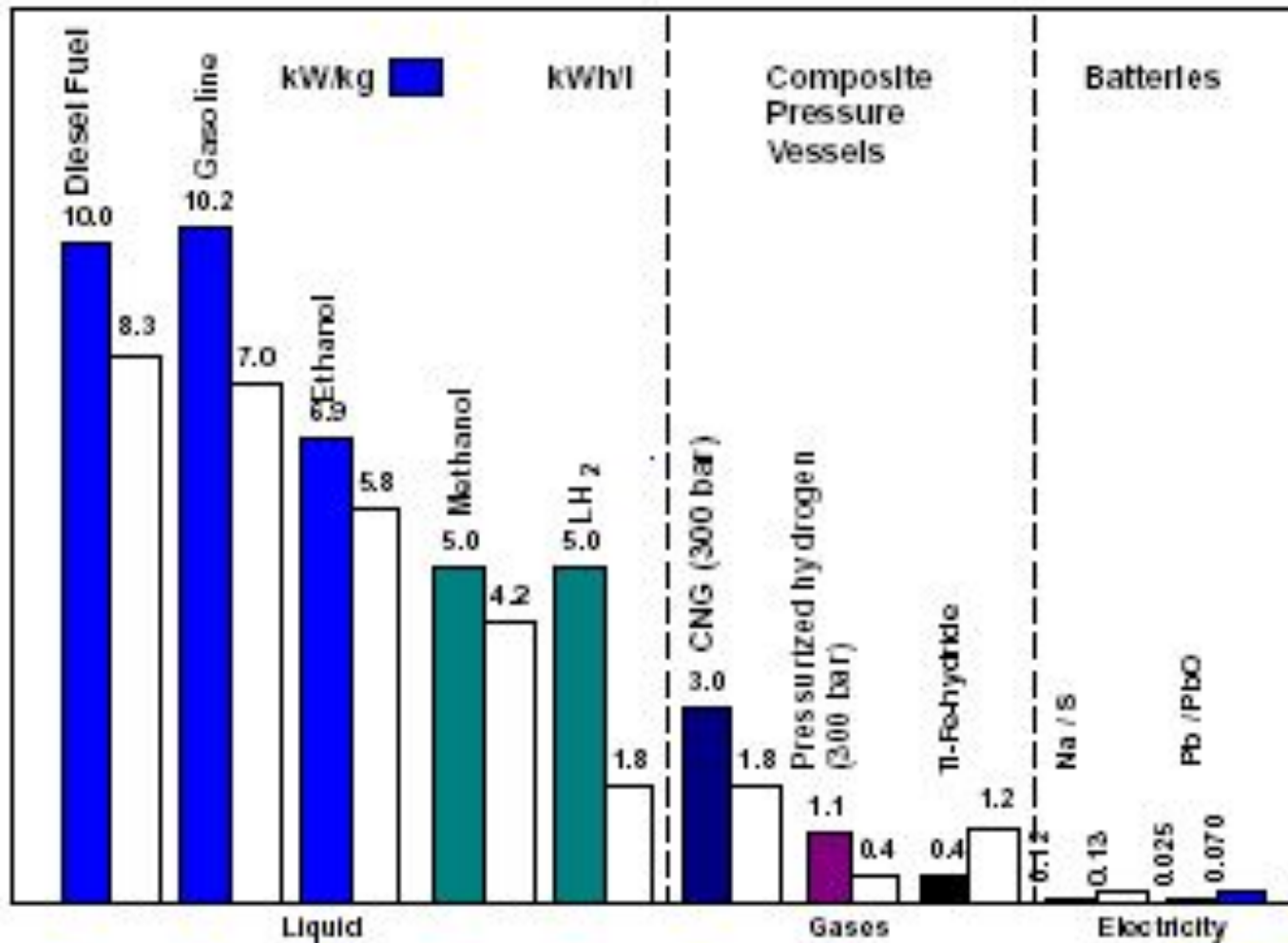
метанирование:  $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$

- Адсорбционные

# Хранение водорода

- Газовые баллоны (0,5 кг  $H_2$ )
- Жидкий водород ( $-253^\circ C$ , теплопотери)
- Гидриды металлов, нано-трубки и т. п.
- Химические источники  $H_2$ :  
 $CH_3OH$ ,  $CH_4$ ,  $HC$ , биомасса.

# Весовая и объемная удельная плотность энергии



# ТЭ – будущие основные источники энергии



*A laptop computer using a fuel cell power source can operate for up to 20 hours on a single charge of fuel. (Courtesy: Ballard Power Systems)*