

МЕМБРАНЫ

проф. д.х.н. Ямпольский Ю.П.

д.х.н. Алентьев А.Ю.

ИНХС РАН

Различные типы топливных элементов

	Щелочные	Водородные с Н ⁺ мембраной	Метанольные с Н ⁺ мембраной	ТЭ на НЗРО ₄	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	H_2, O_2
Ион-переносчик	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 H^+ проводящей мембраной

Электролит	Ионообменная мембрана (поликислота)
Реагенты	H_2 , воздух (O_2)
Ион-переносчик	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⁺ проводящей мембраной

Электролит	Ионообменная мембрана (поликислота)
Реагенты	CH ₃ OH, воздух (O ₂)
Ион-переносчик	H ⁺
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	H_3PO_4 (на тв. носителе – SiC и др.)
Реагенты	H_2 , воздух (O_2)
Ион-переносчик	H^+
Электроды	Катод: Pt/C, Pt-WO ₃ /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	CH_4 , синтез-газ ($\text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2$), O_2
Ион-переносчик	CO_3^{2-}
Электроды	Катод: $\text{NiO}, \text{LiFeO}_2$ и др. Анод: $\text{Ni-Al}, \text{Ni-Cr}$
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 NiO в электролит; материаловедение, работа с горючими газами при высоких Т

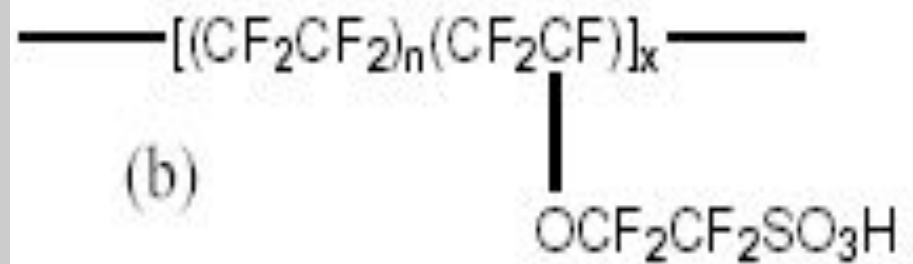
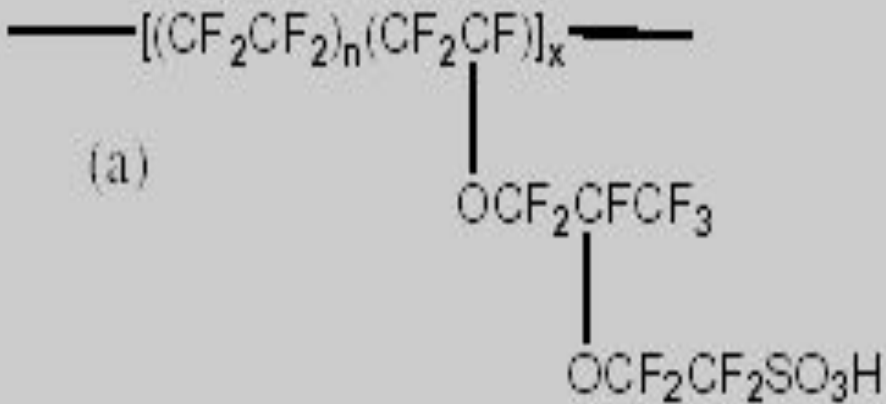
ТЭ на твердых оксидах

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

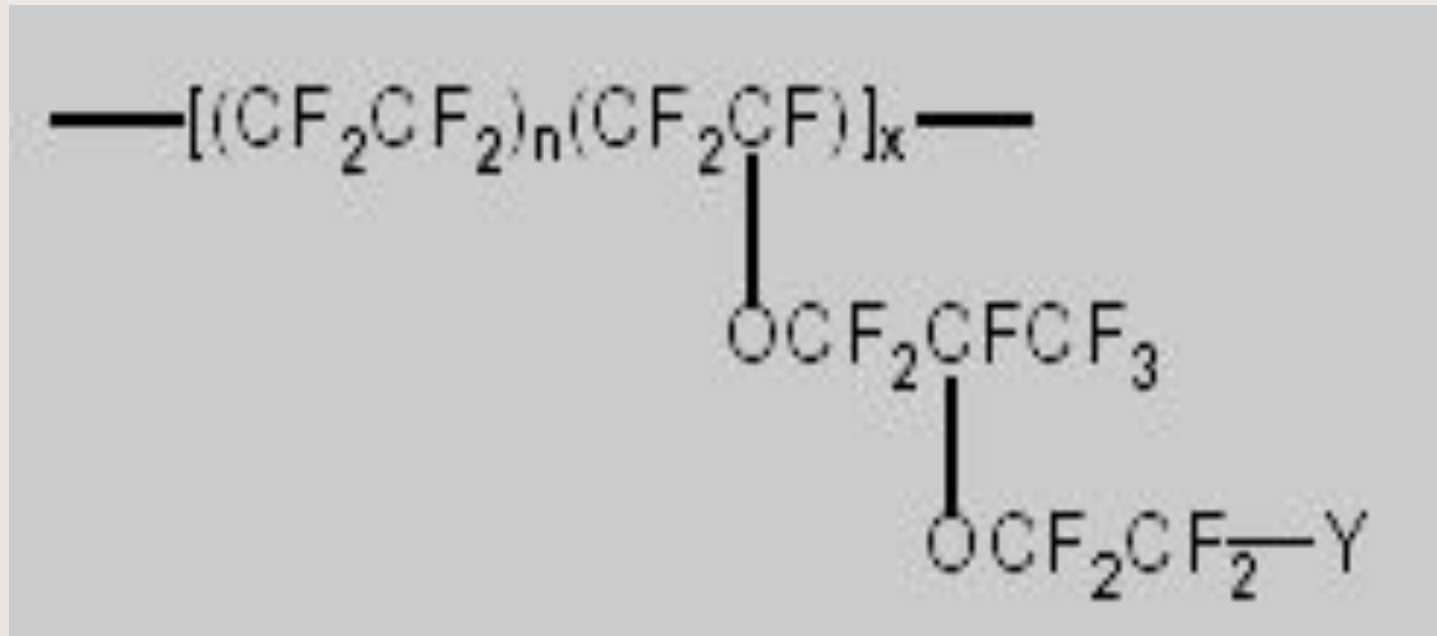
Требования к мембранам

- 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)



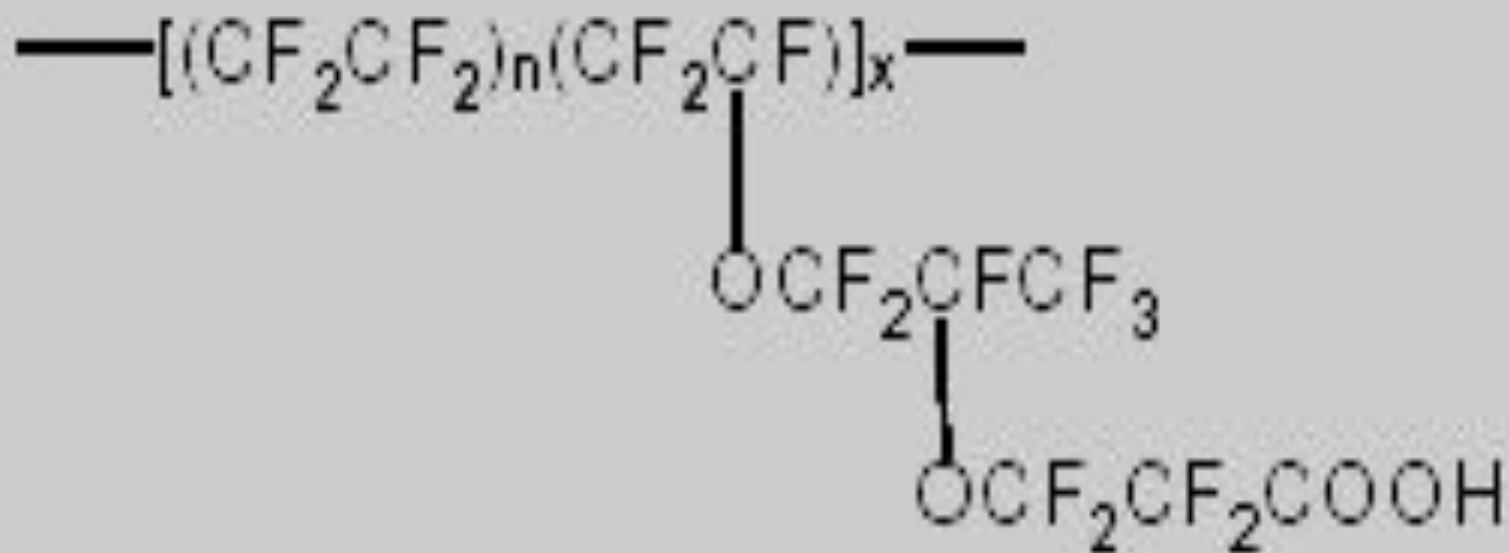
Мембрана сулфонилимида (более проводящая чем Nafion)



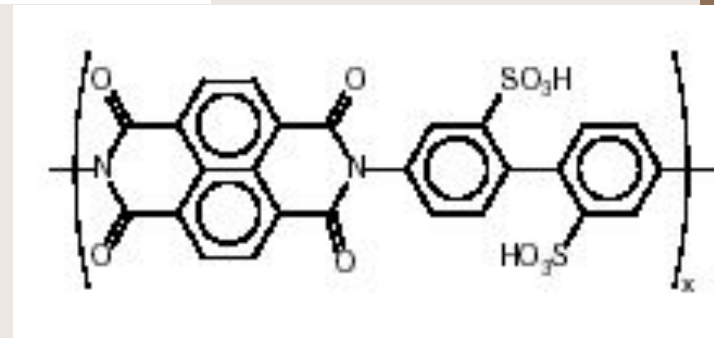
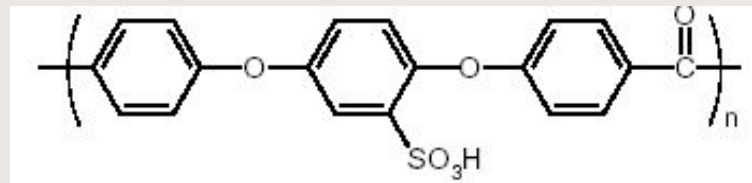
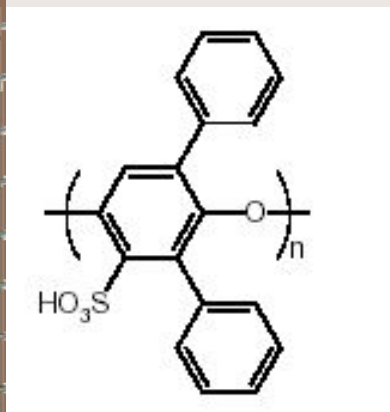
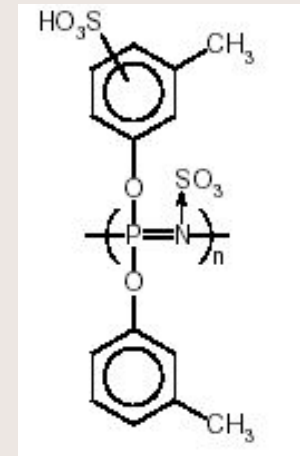
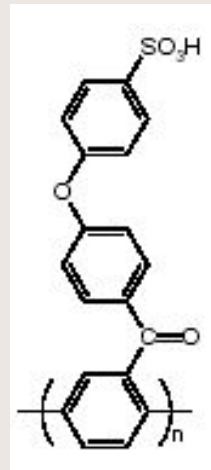
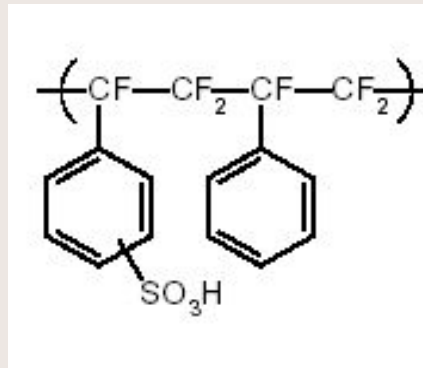
Nafion[®] : Y = -SO₃H

Sulfonyl imide : Y = -SO₂NHSO₂CF₃

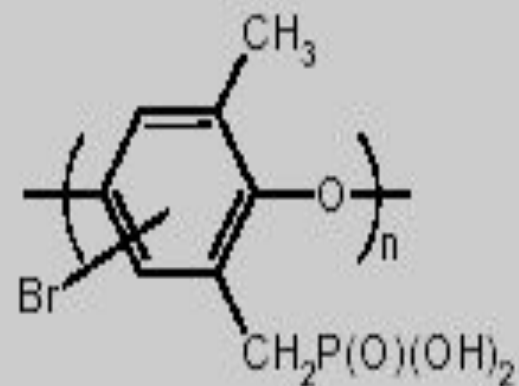
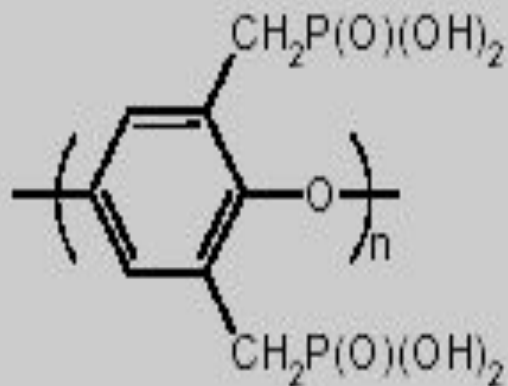
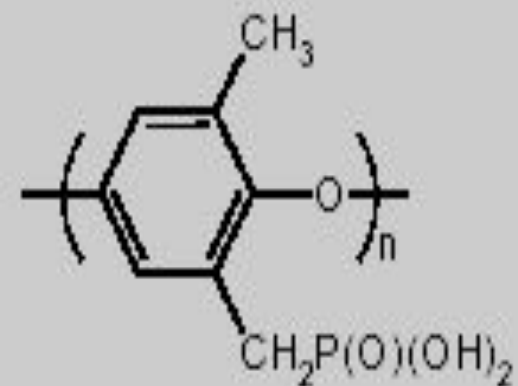
Мембрана Asahi Chemical



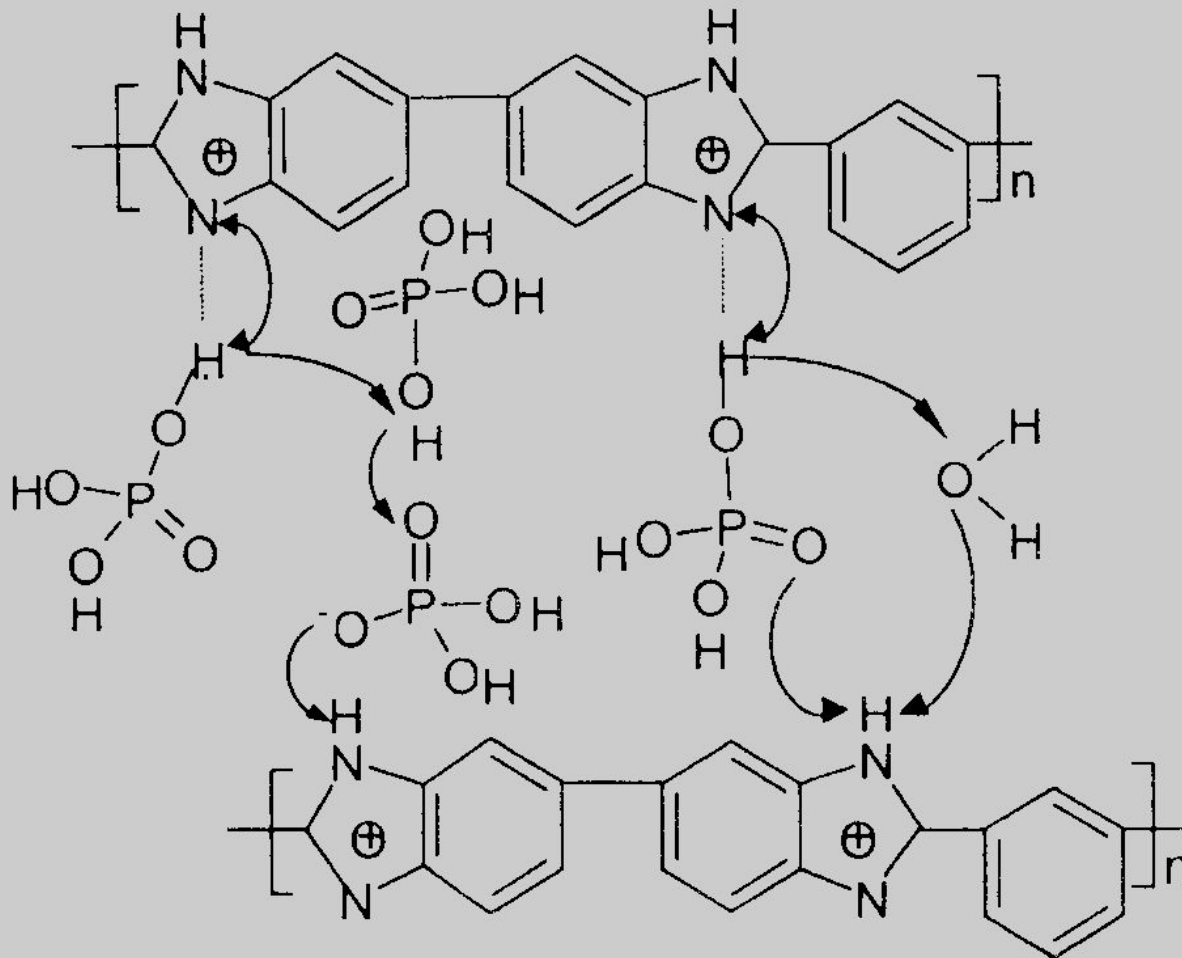
Другие сульфированные мембранные материалы



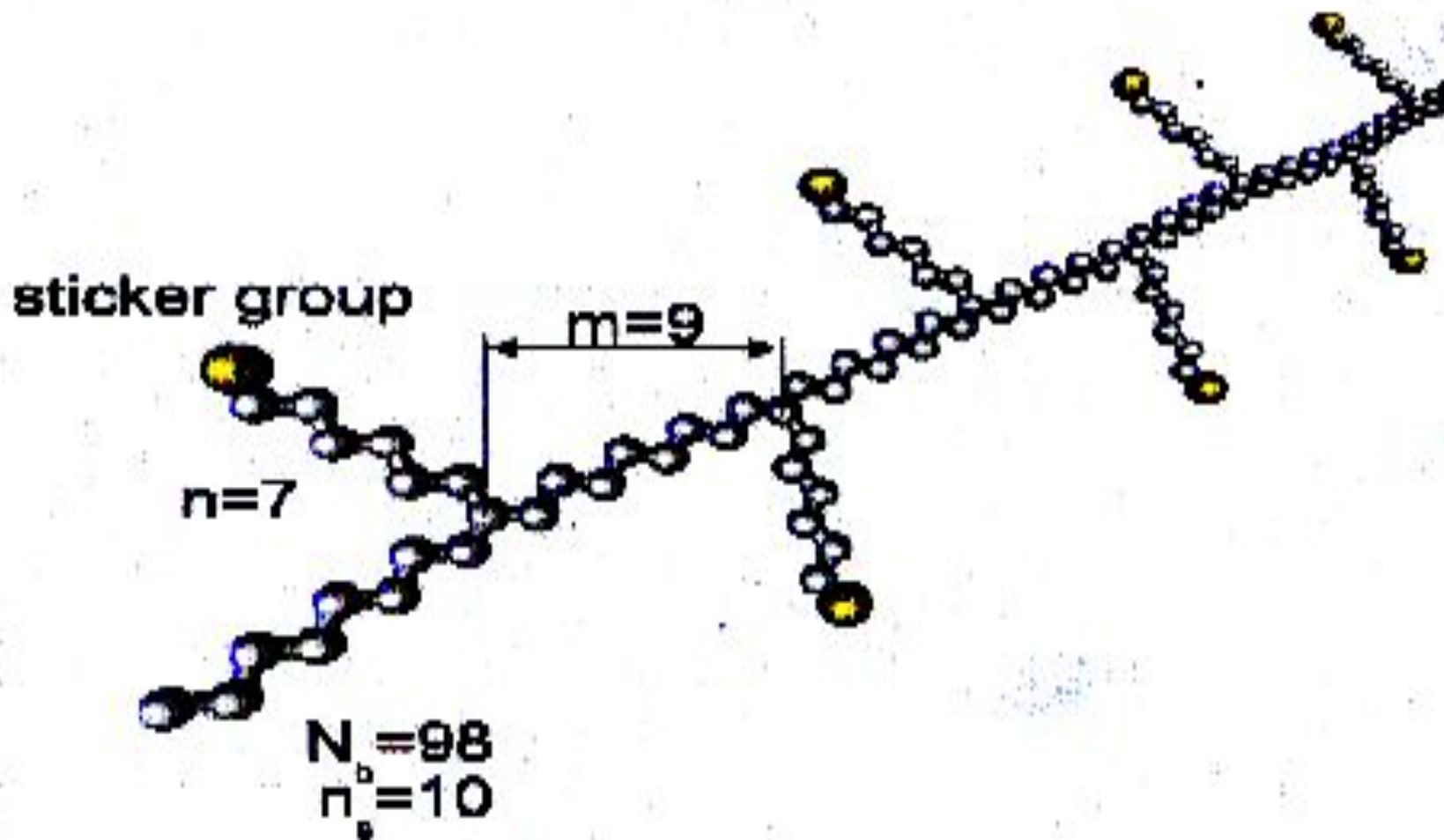
Материалы с остатками фосфорной кислоты



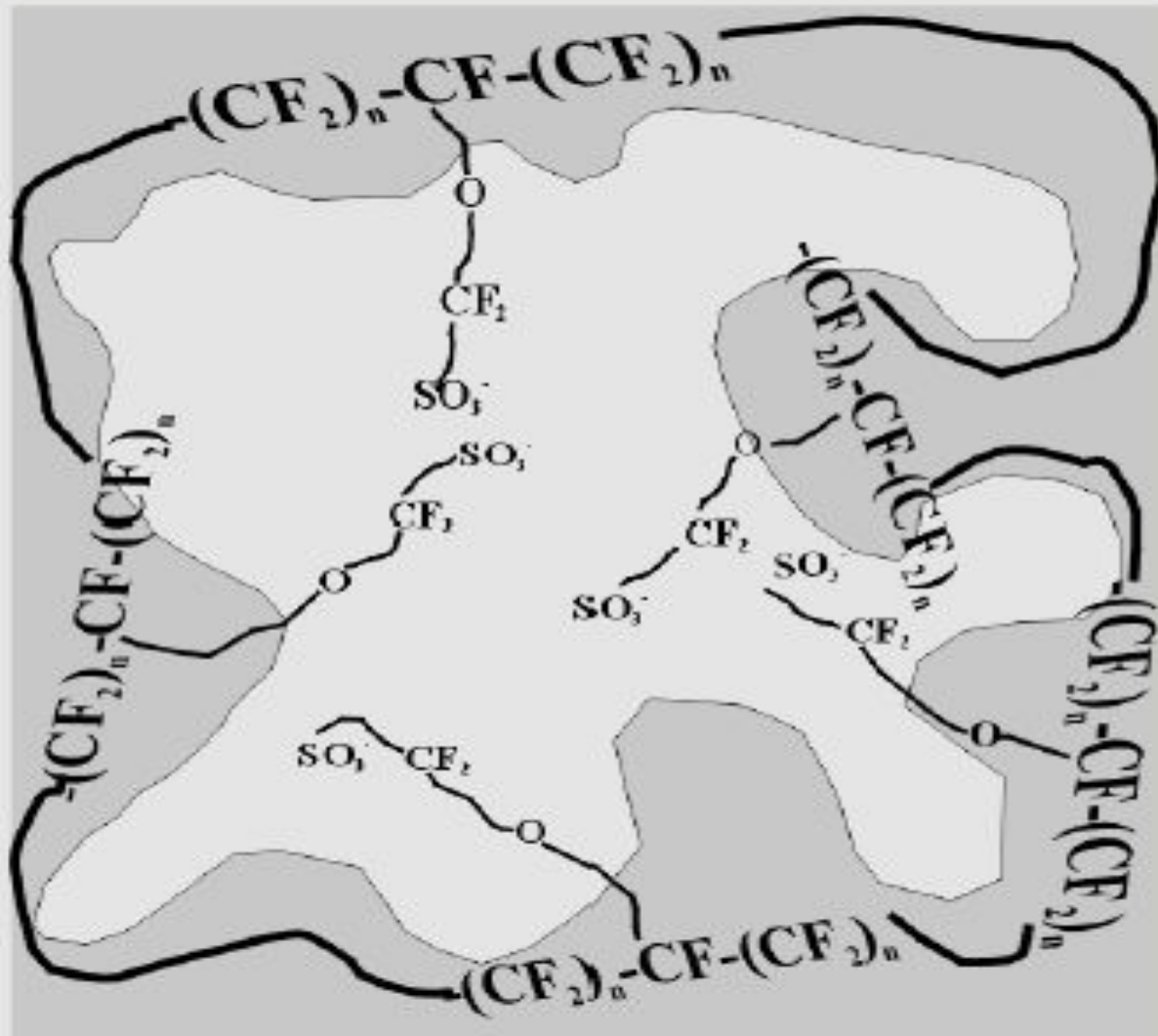
Полибензимидазол – высокотемпературная мембрана



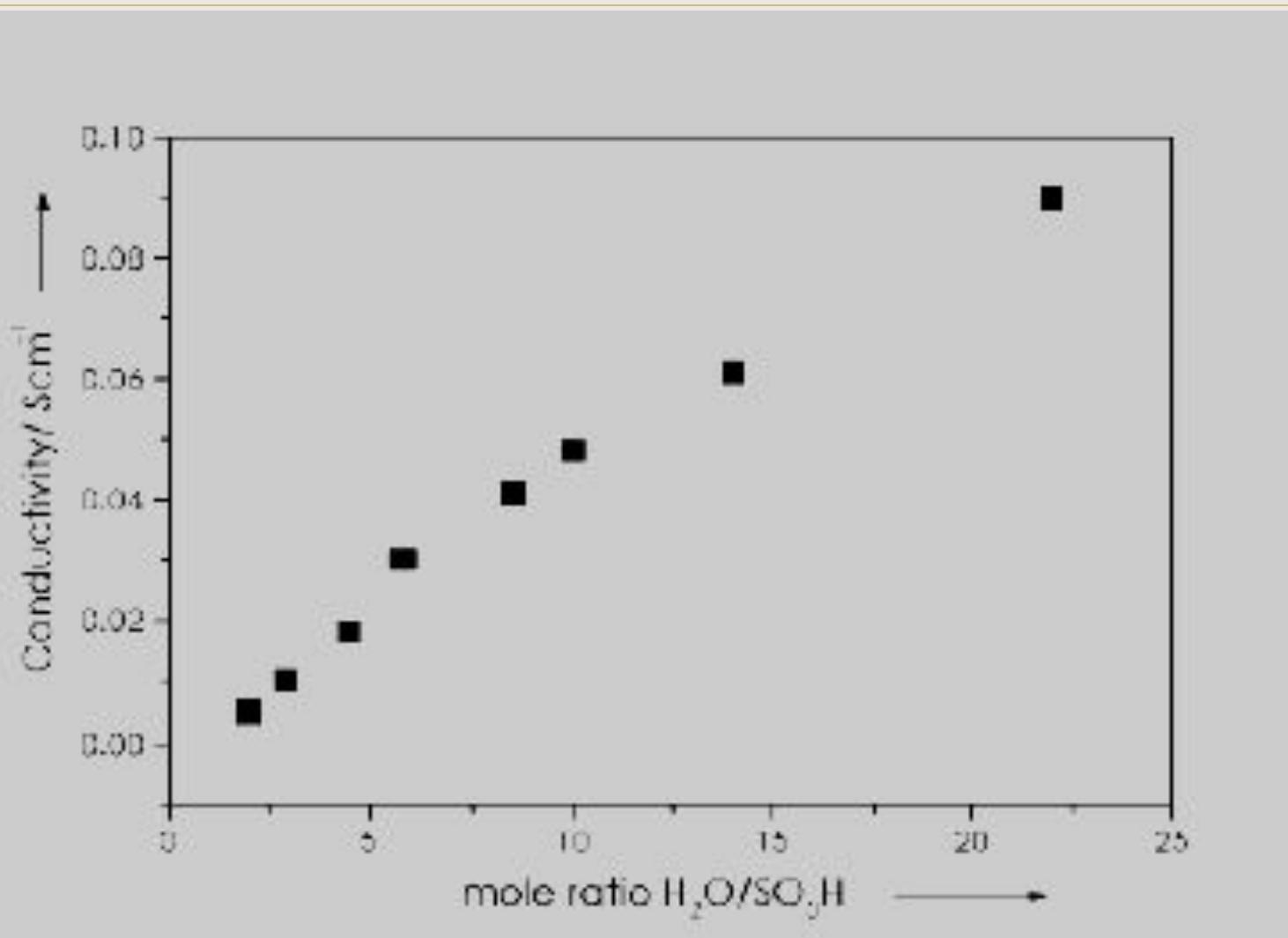
Полимерная цепь Nafion



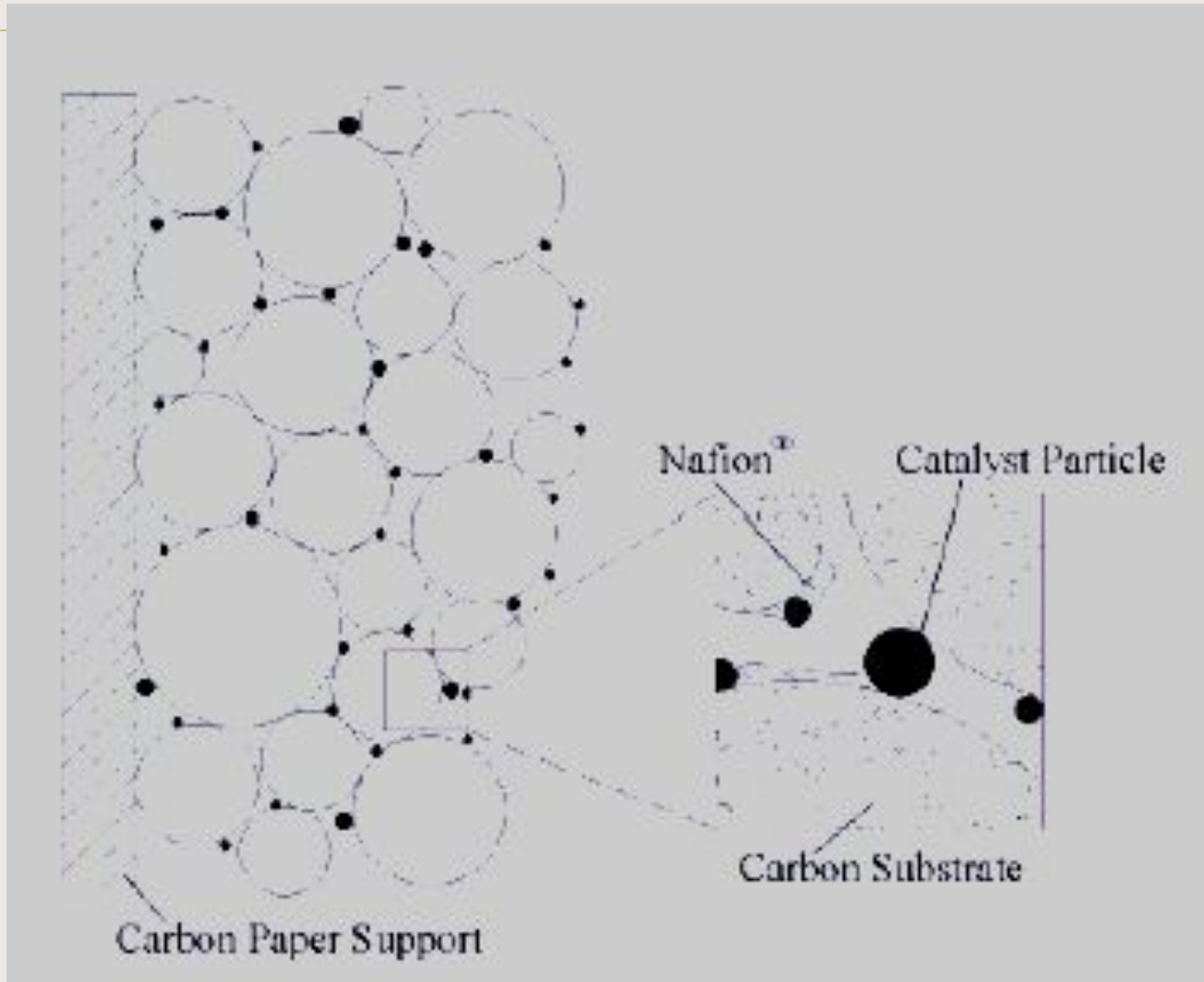
Нано-структура Нафциона



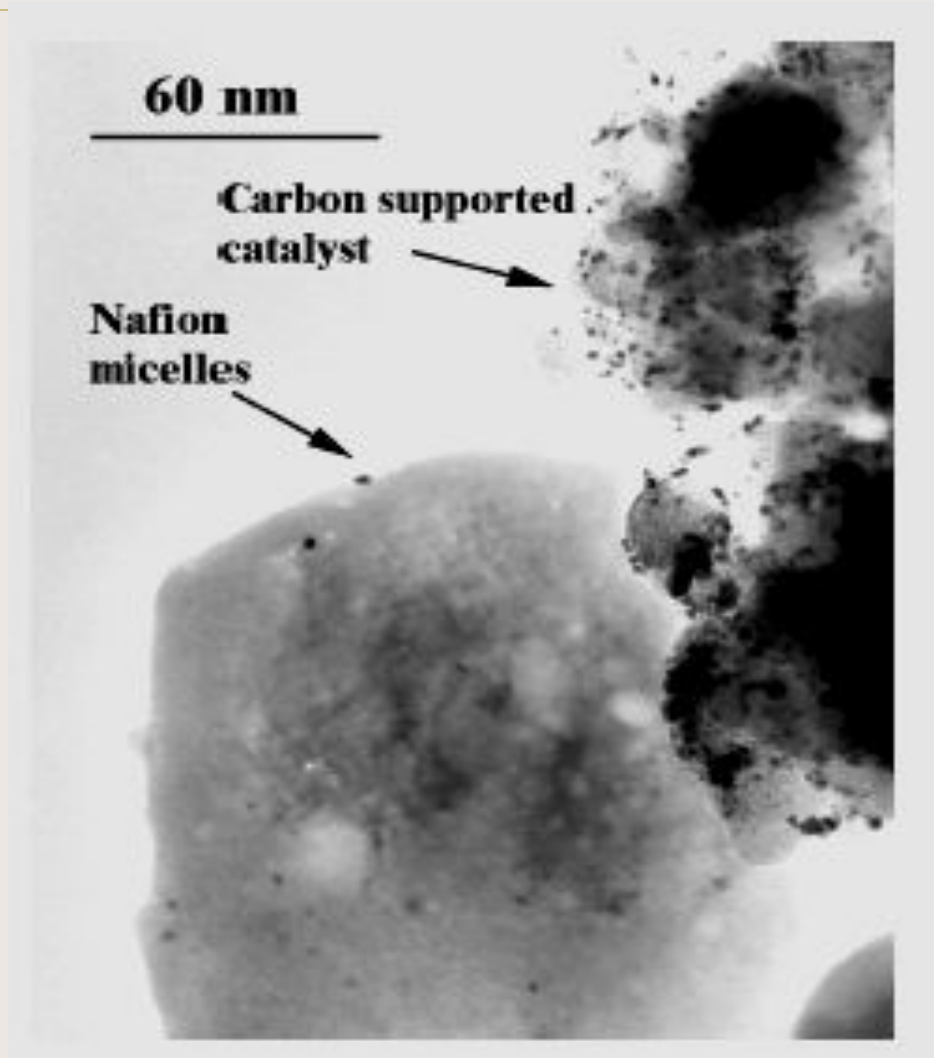
Влияние влажности на проводимость Нафiona



Структура каталитического слоя



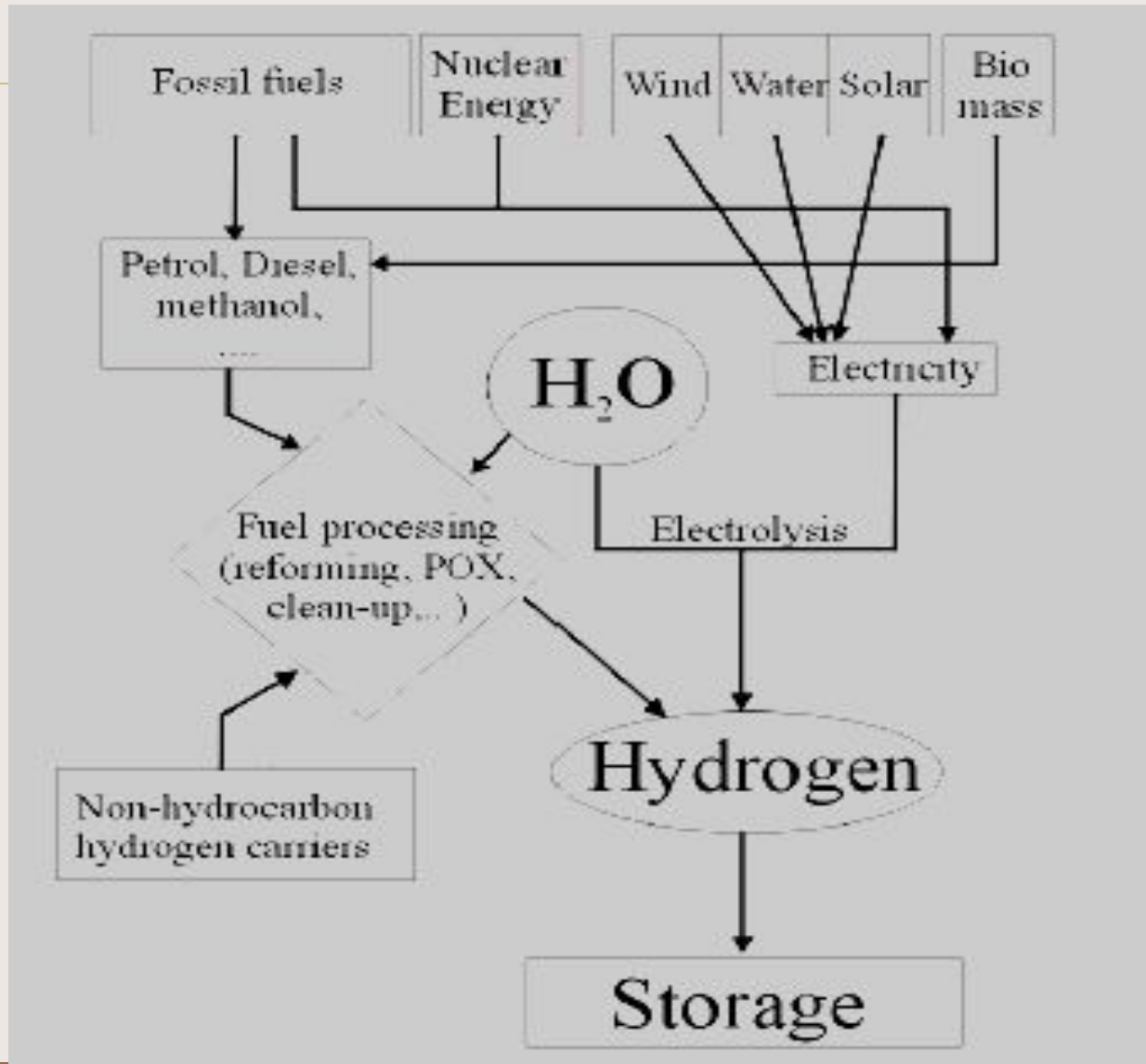
Структура каталитического слоя



Водные проблемы (water management)

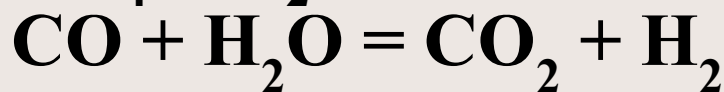
- **Состояние воды в мембране:**
сольватация $-\text{SO}_3\text{H}$ групп
сольватация H^+
«объемная» воды
- **Дегидратация:**
“асимметрия” образования воды;
температурный режим ($<100^\circ\text{C}$);
возможное влияние на мех. стабильность
- **Увлажнение:**
роль кроссовера;
“заливание” пор в электроде.

Стратегия получения H_2



Методы получения водорода (ископаемые топлива)

- Паровая конверсия природного газа:



- Каталитический риформинг



- Пиролиз

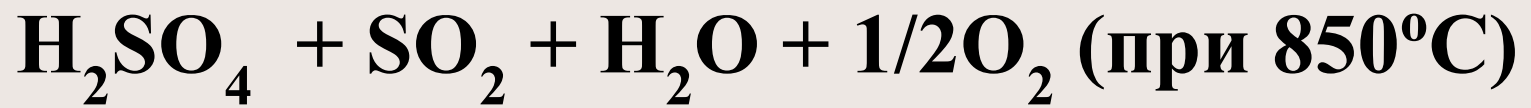


Альтернативные методы получения водорода

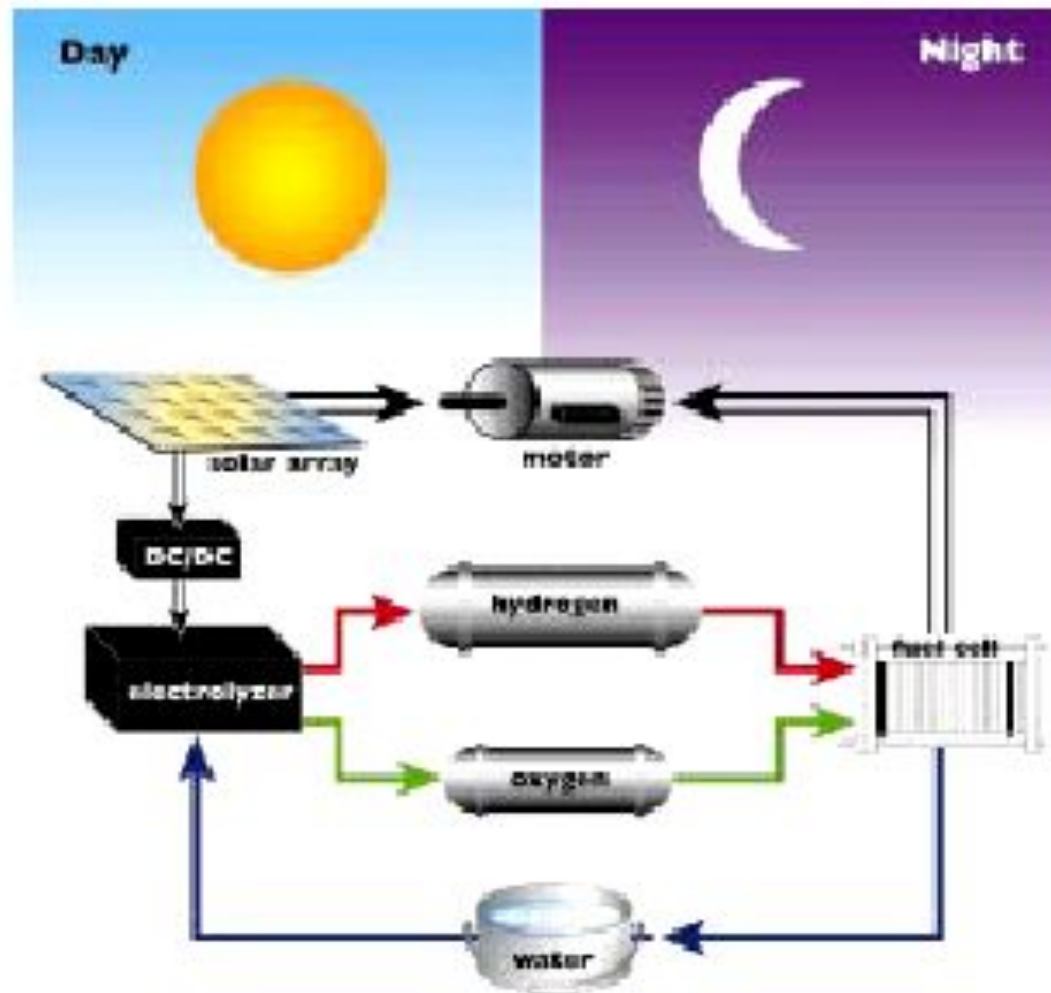
- **Электролиз**
- **Фотолиз воды**
- **Высокотемпературные
ядерные (He) реактора**

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

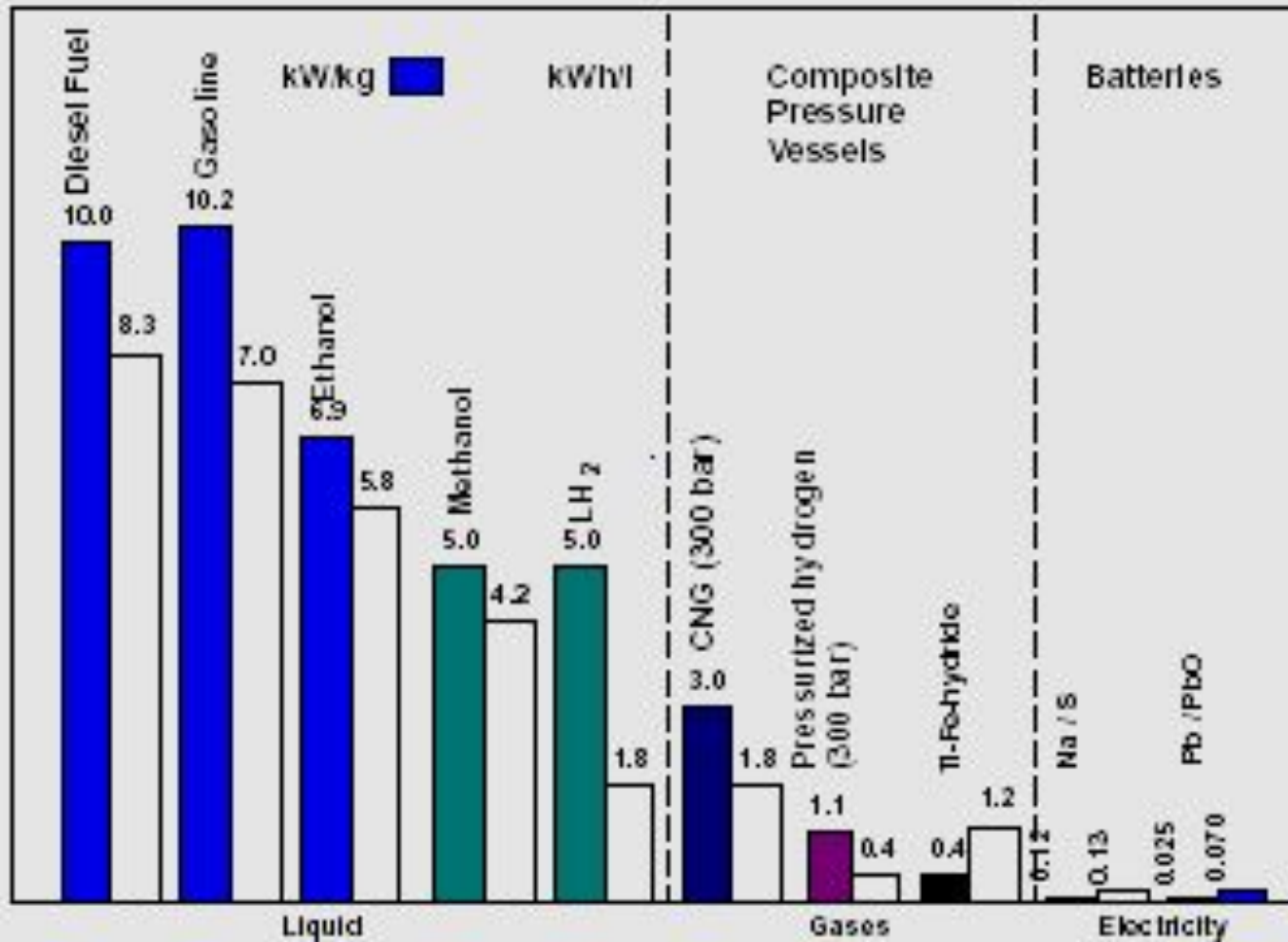
метанирование: $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$

- 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)