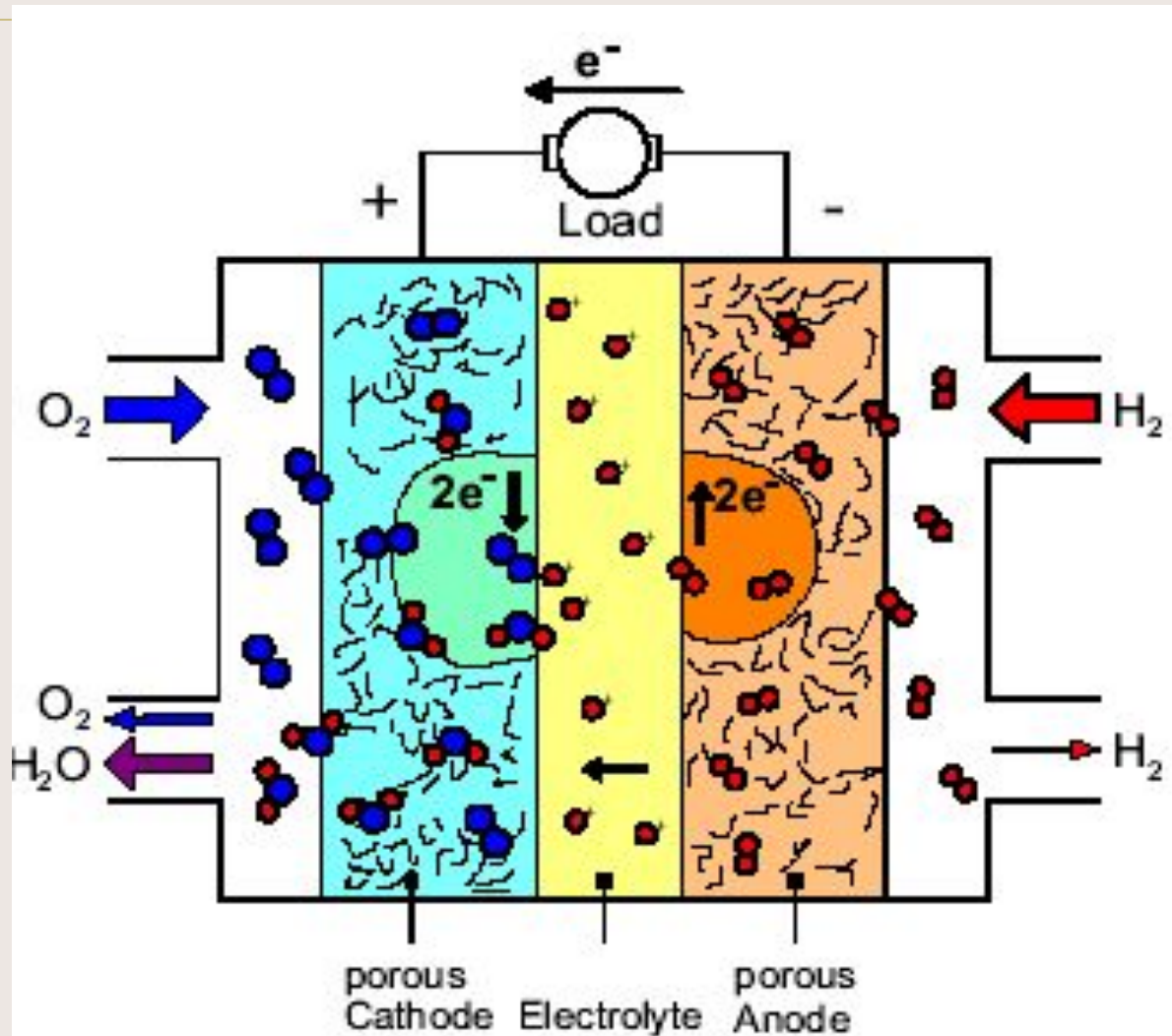


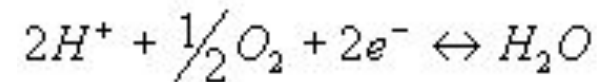
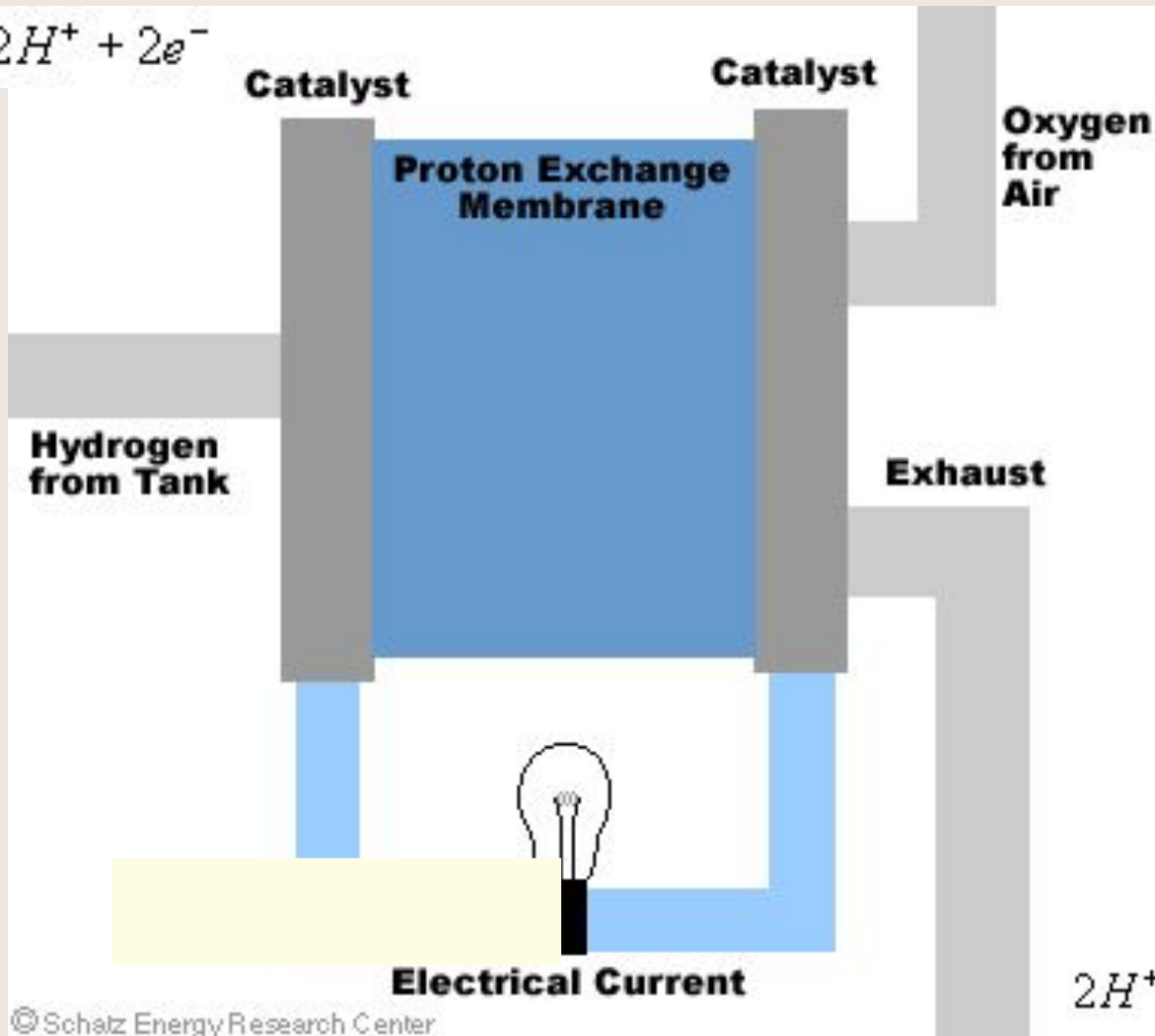
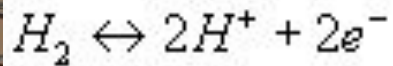


# **ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ**

# СХЕМА ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА



# ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

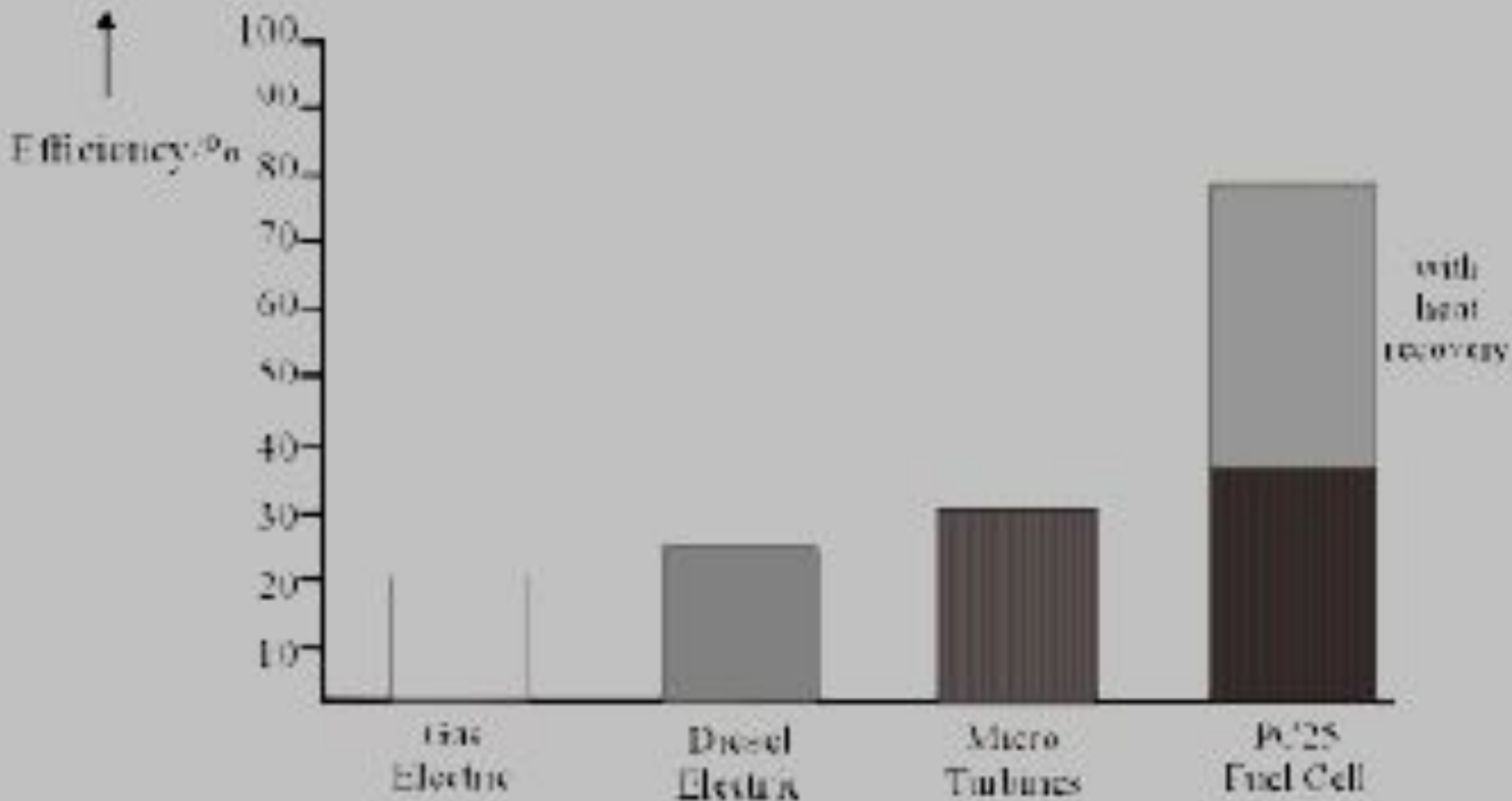


# **Топливные элементы – междисциплинарная проблема**

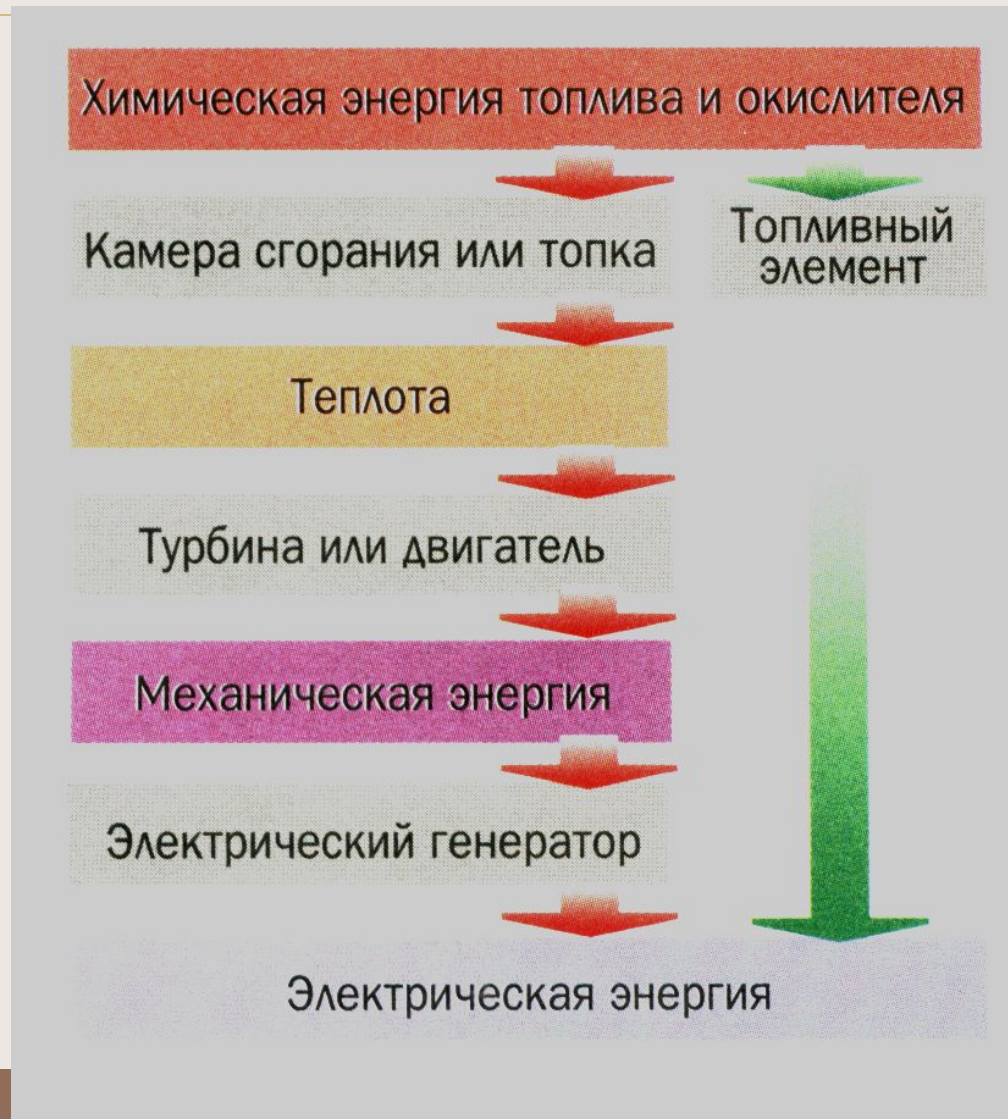
---

- **Электрохимия**
- **Мембранный транспорт**
- **Катализ**
- **Материаловедение**
- **Инженеринг 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°<br>(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?)<br>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:<br>$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$<br>$\text{CO}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ |



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

|                  |  |
|------------------|--|
| Электролит       | Ионообменная мембрана<br>(поликислота)   |
| Реагенты         | $\text{H}_2$ , воздух ( $\text{O}_2$ )   |
| Ион-переносчик   | $\text{H}^+$   |
| Электроды        | Катод: Pt/C<br>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<br>Гидратация-дегидратация<br>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<br>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<br>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<br>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 ( $\text{H}_2 + \text{O}_2$ )<br>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.<br>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 $\text{NiO}$ в электролит; материаловедение, работа с горючими газами при высоких Т |

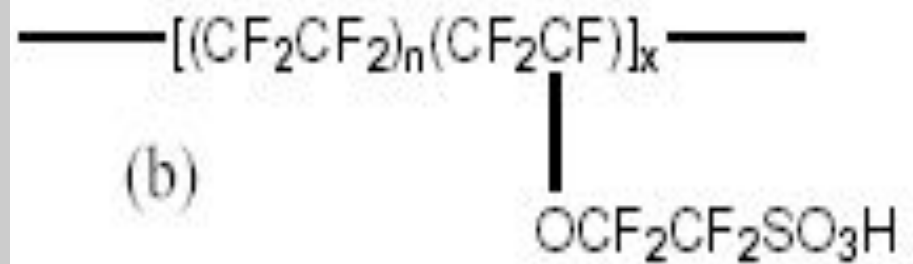
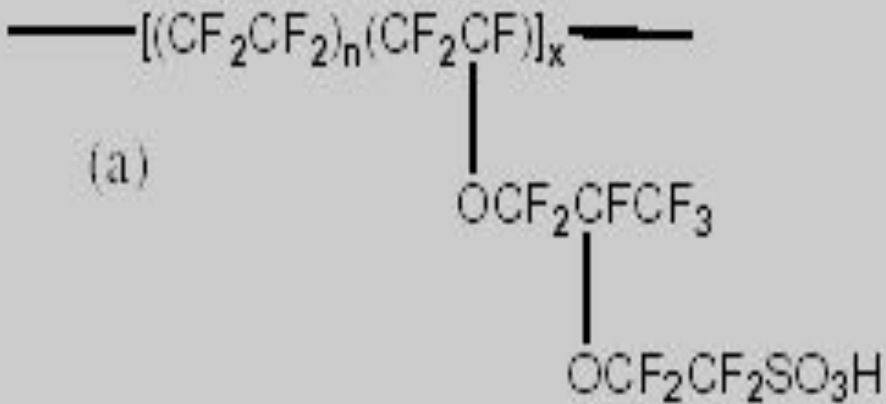
# ТЭ на твердых оксидах

|                  |  |
|------------------|--|
| 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><br>или воздух |
| Ион-переносчик   | O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>   |
| Электроды        | Катод: LaSrMnO <sub>3</sub> , лантанидные перовскиты и др.<br>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.)<br>Долгосрочная стабильность материалов    |

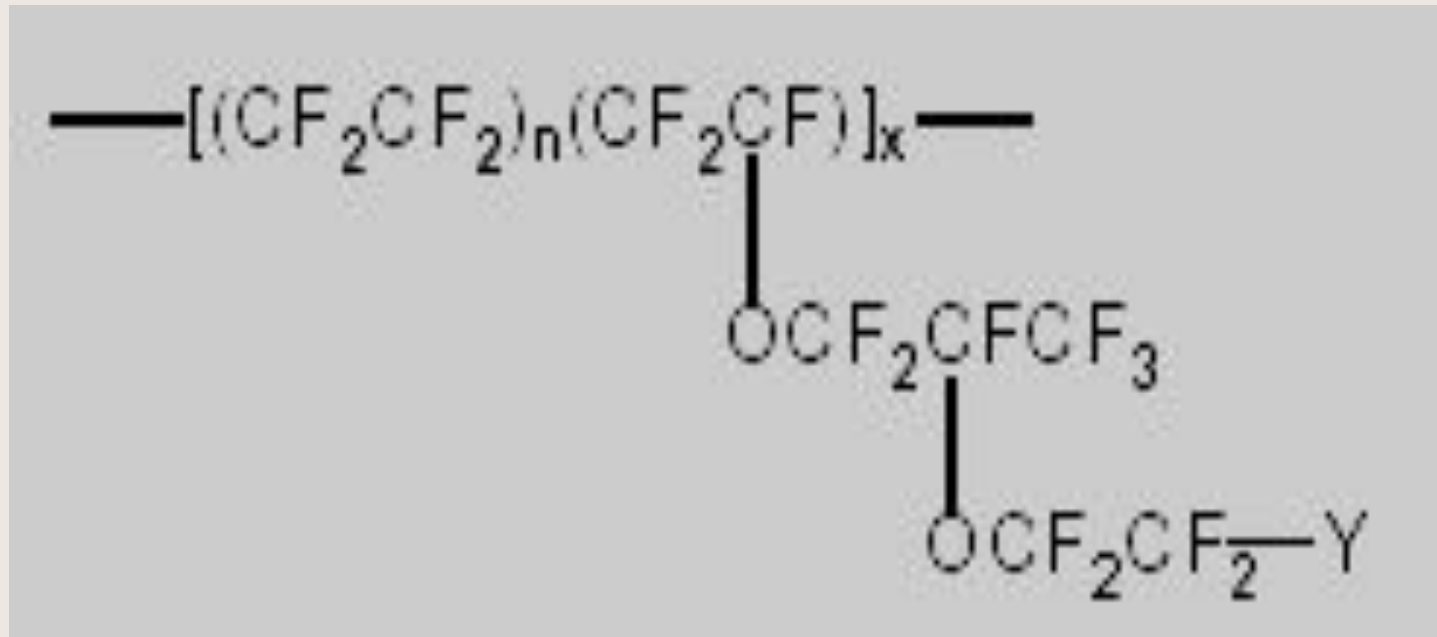
# Требования к мембранам

- 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)

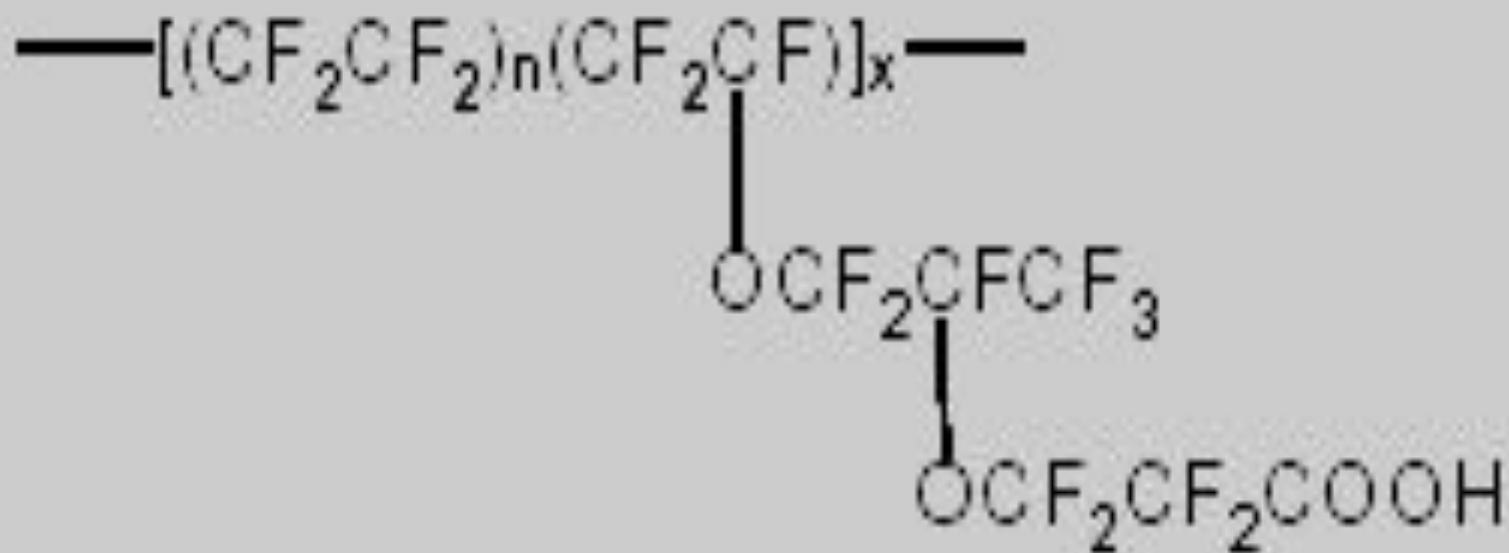


Nafion<sup>®</sup> : Y = -SO<sub>3</sub>H

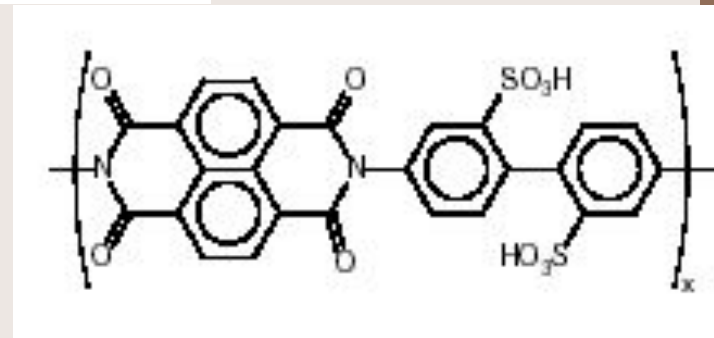
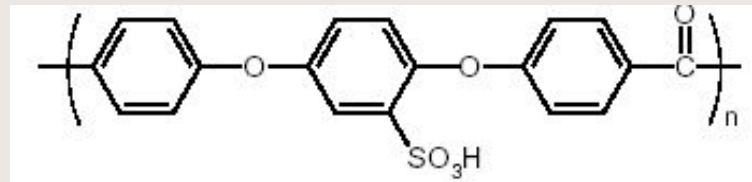
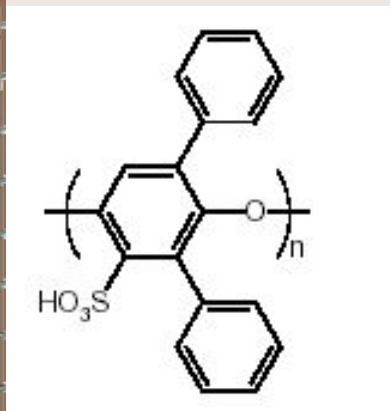
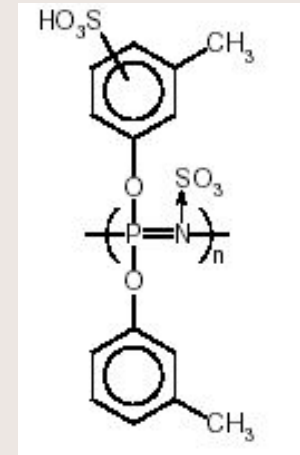
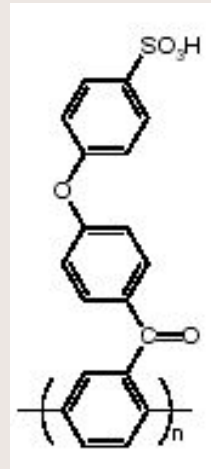
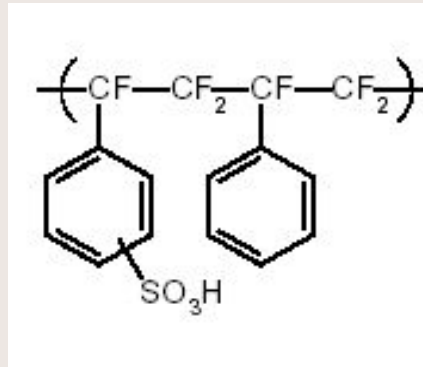
Sulfonyl imide : Y = -SO<sub>2</sub>NHSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>



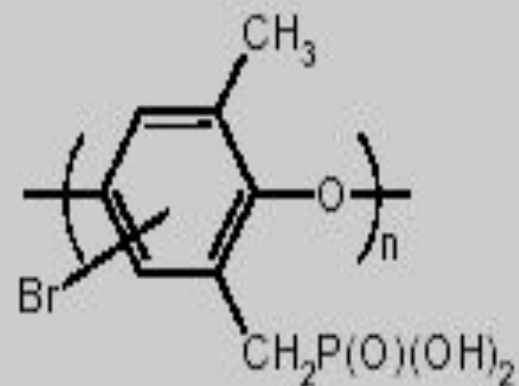
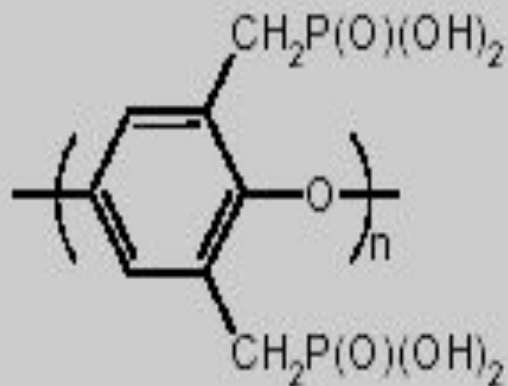
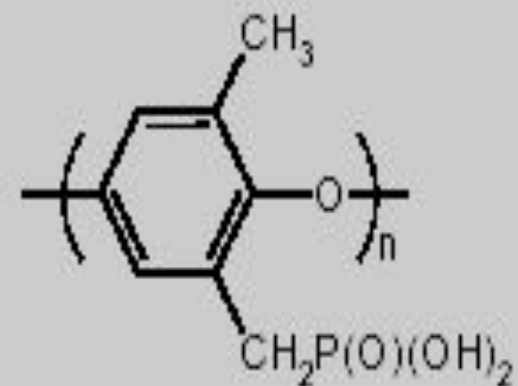
# Мембрана Asahi Chemical



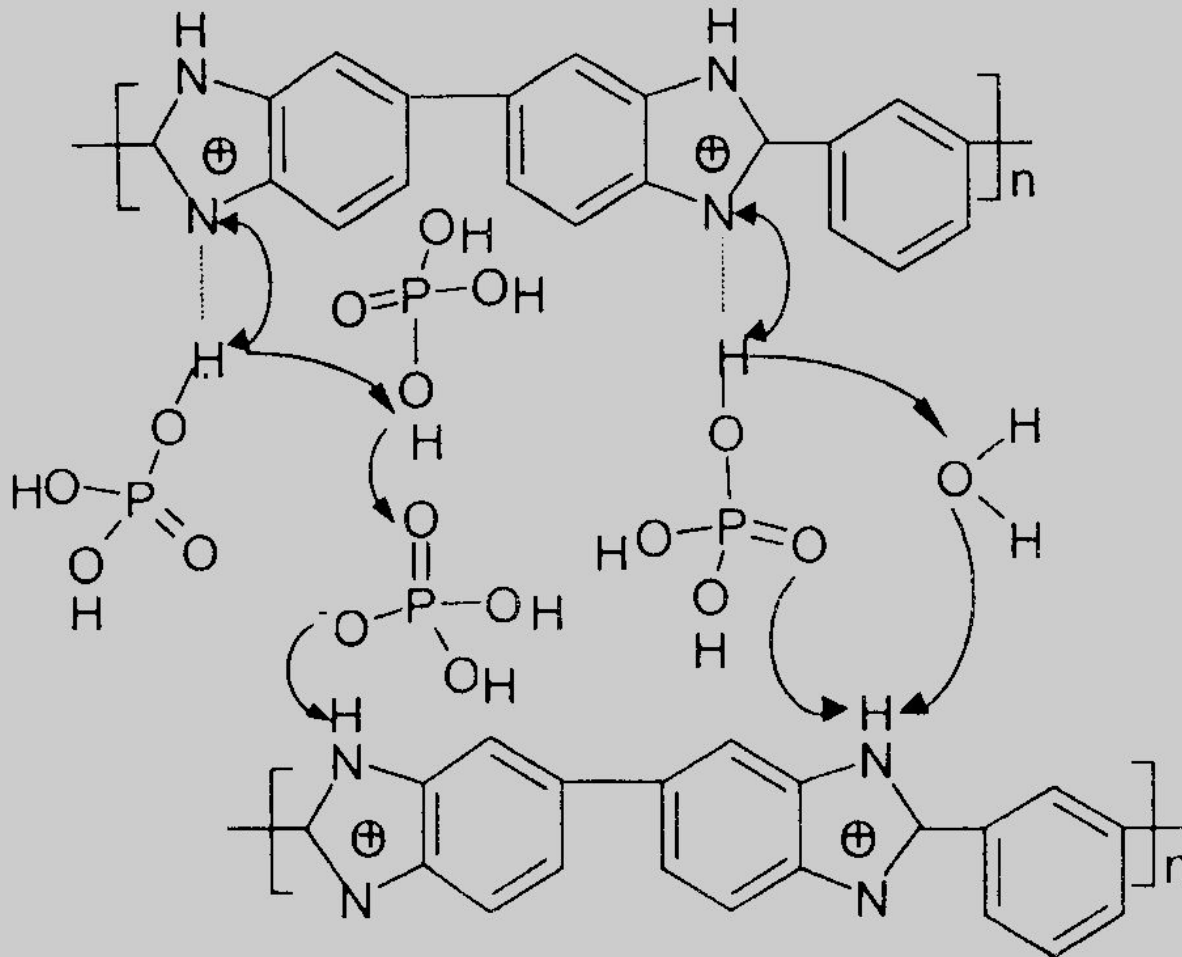
# Другие сульфированные мембранные материалы



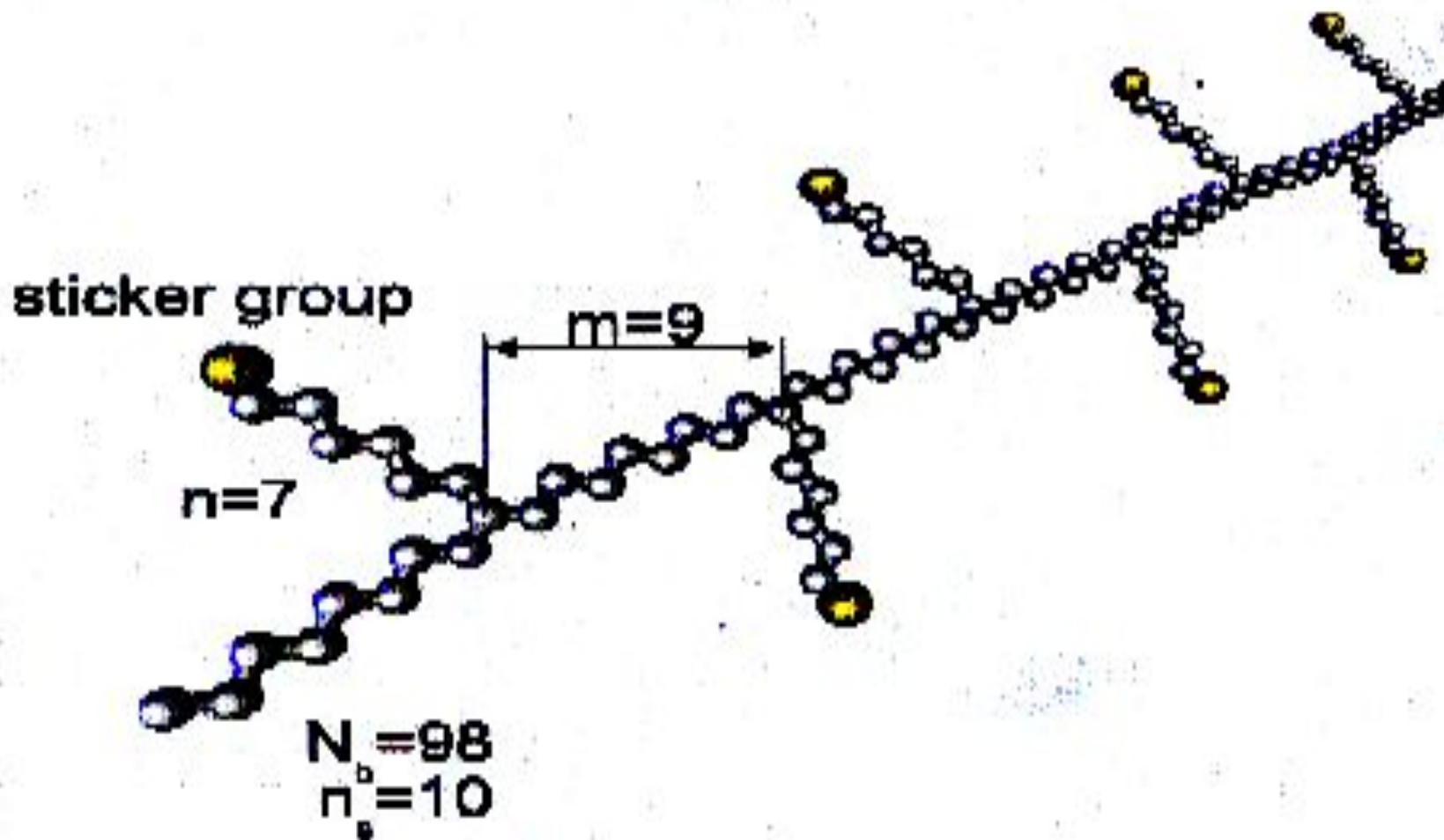
# Материалы с остатками фосфорной кислоты



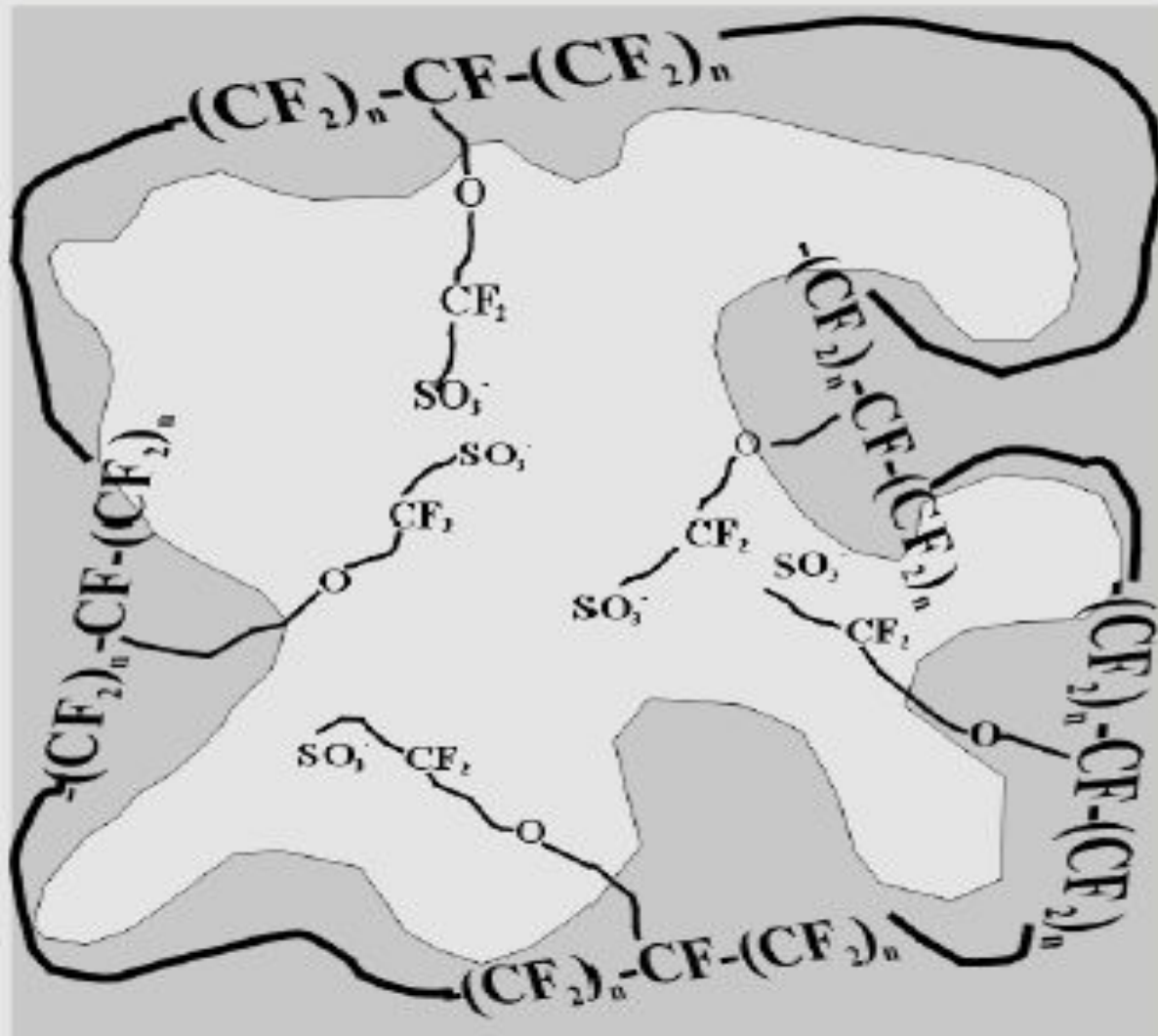
# Полибензимидазол – высокотемпературная мембрана



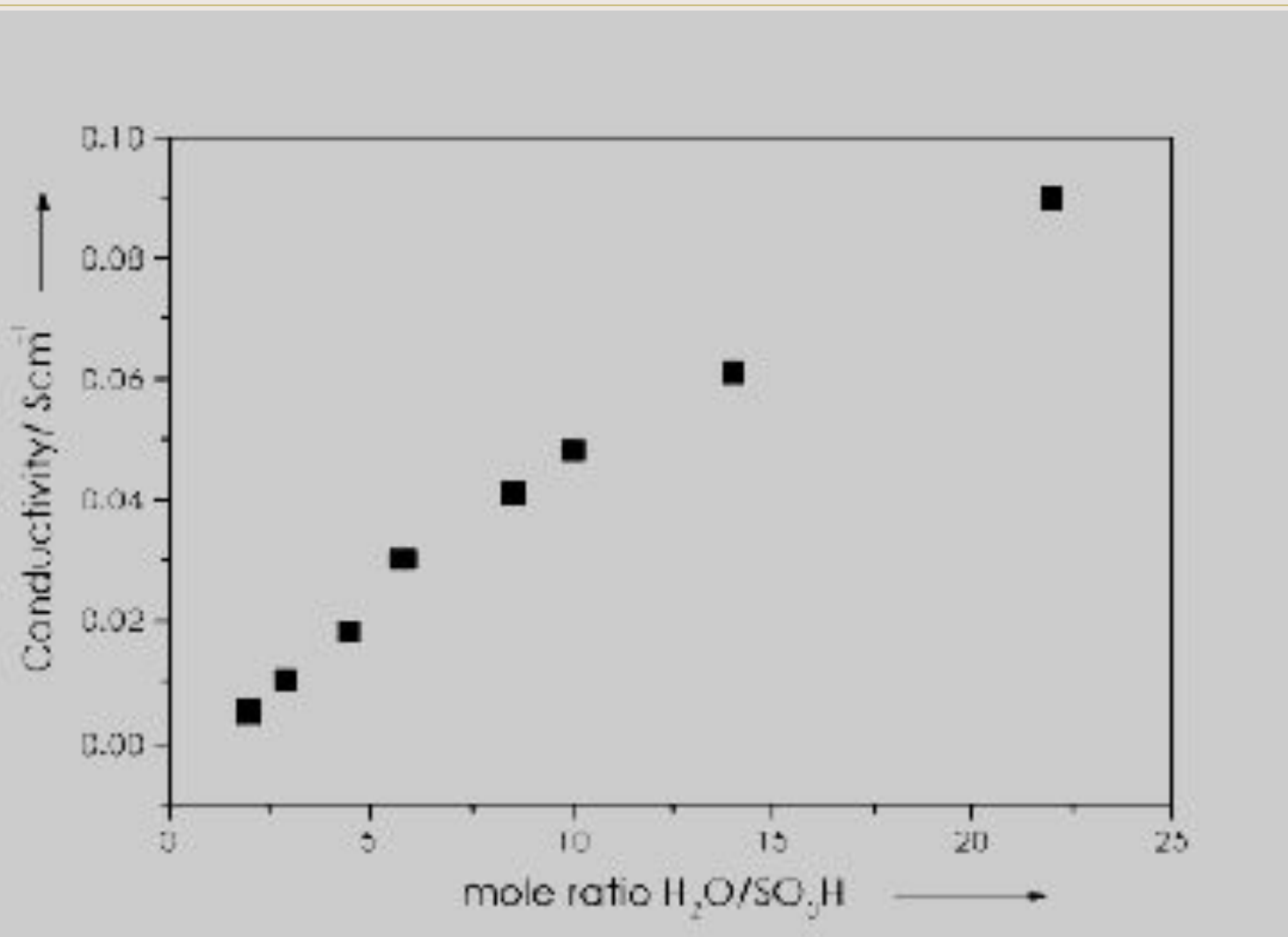
# Полимерная цепь Nafion



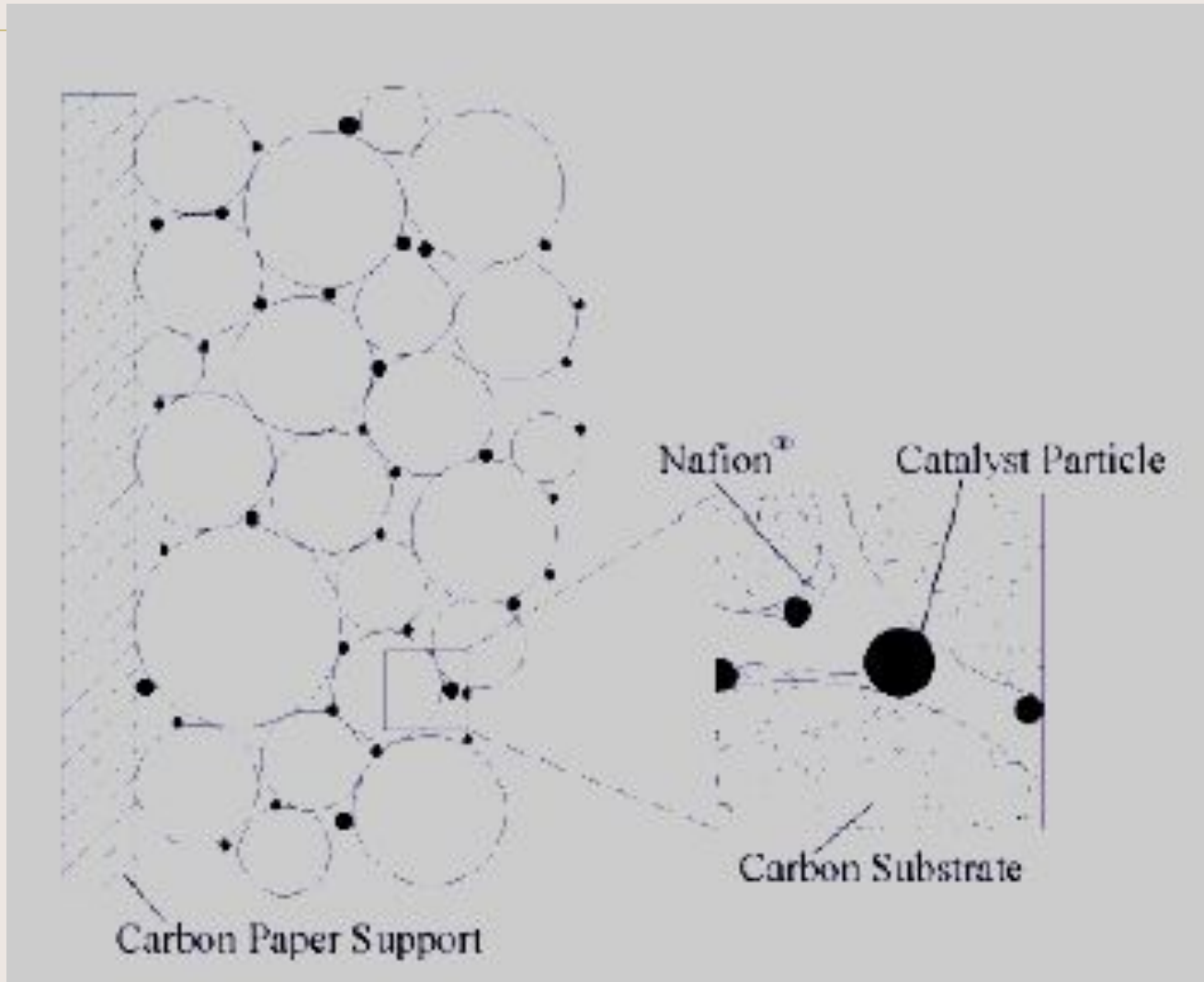
# Нано-структура Нафциона



# Влияние влажности на проводимость Нафiona

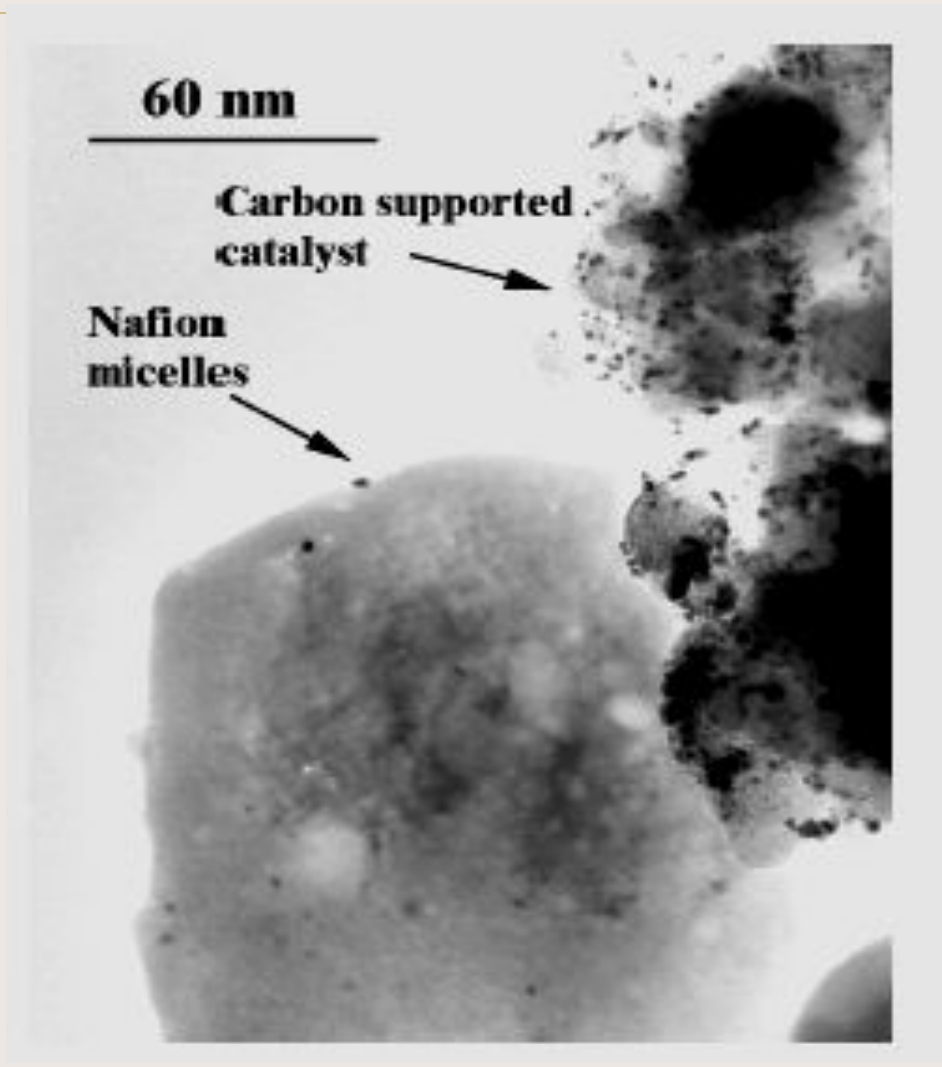


# Структура каталитического слоя





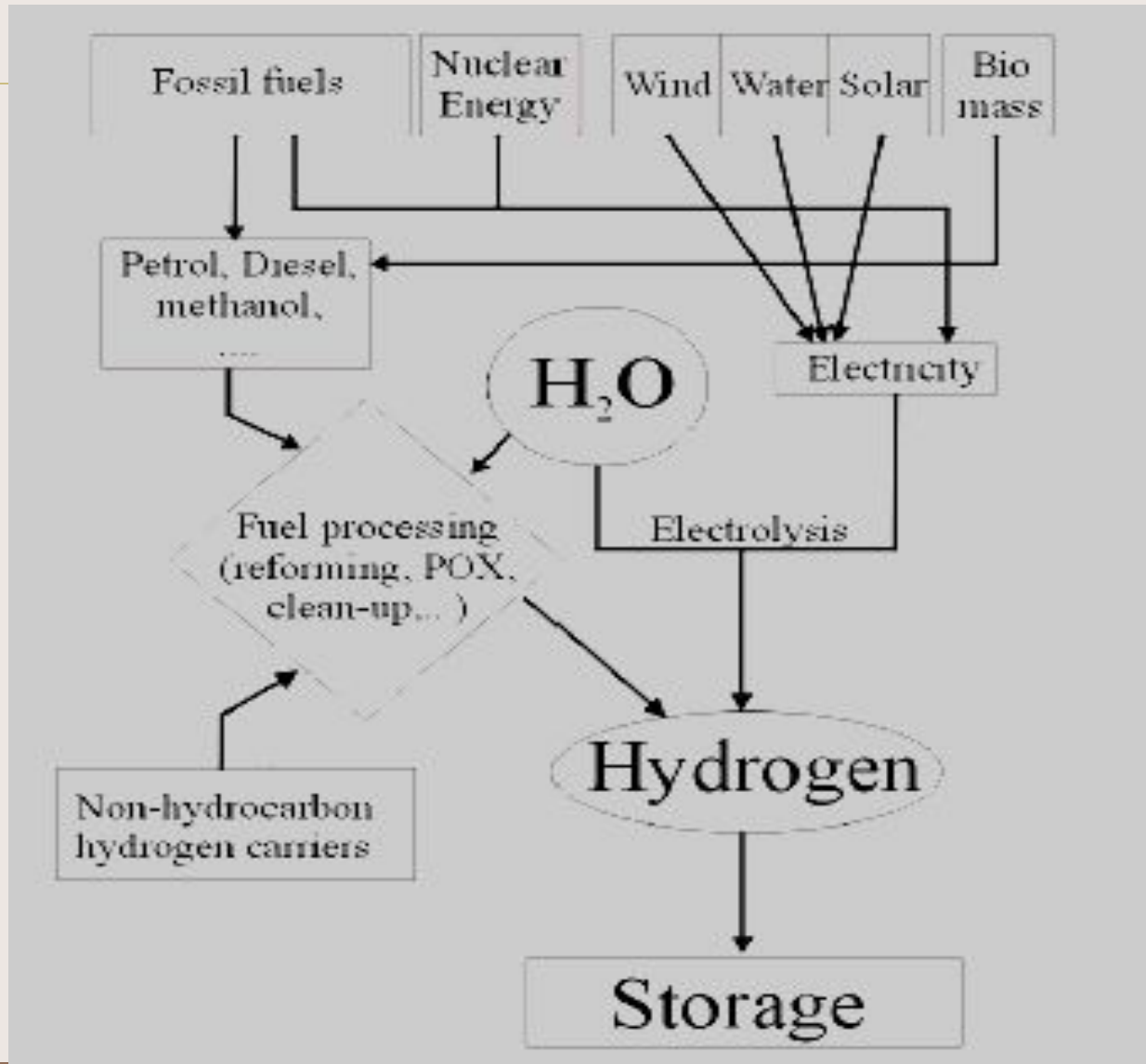
# Структура каталитического слоя



# Водные проблемы (water management)

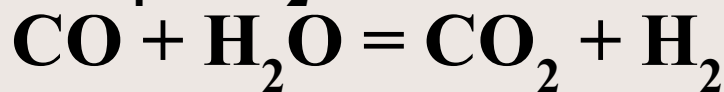
- **Состояние воды в мембране:**  
сольватация  $-\text{SO}_3\text{H}$  групп  
сольватация  $\text{H}^+$   
«объемная» воды
- **Дегидратация:**  
“асимметрия” образования воды;  
температурный режим ( $<100^\circ\text{C}$ );  
возможное влияние на мех. стабильность
- **Увлажнение:**  
роль кроссовера;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

# Стратегия получения $H_2$



# Методы получения водорода (ископаемые топлива)

- Паровая конверсия природного газа:



- Каталитический риформинг



- Пиролиз



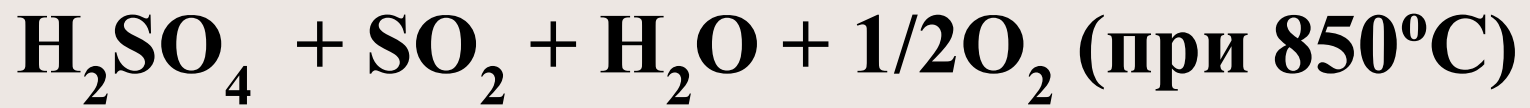
# **Альтернативные методы получения водорода**

---

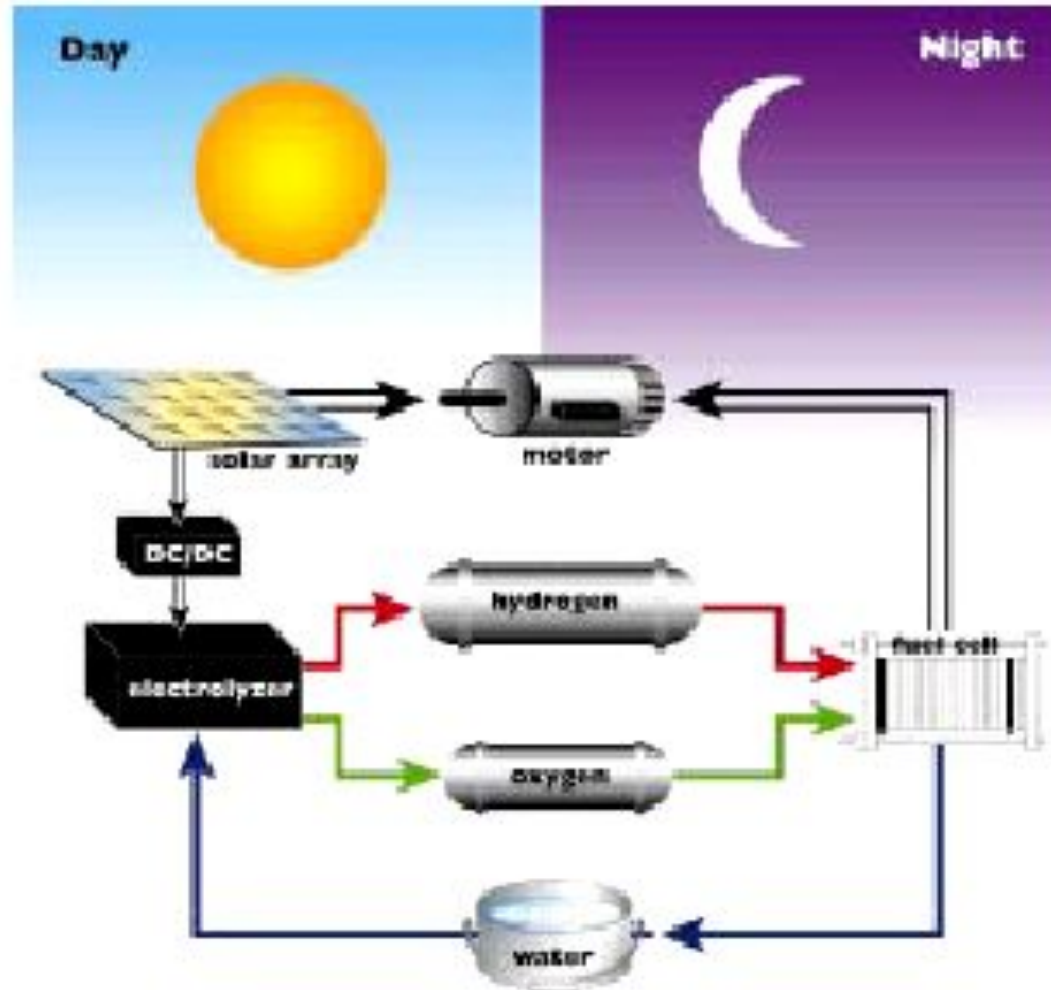
- **Электролиз**
- **Фотолиз воды**
- **Высокотемпературные  
ядерные (He) реактора**

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

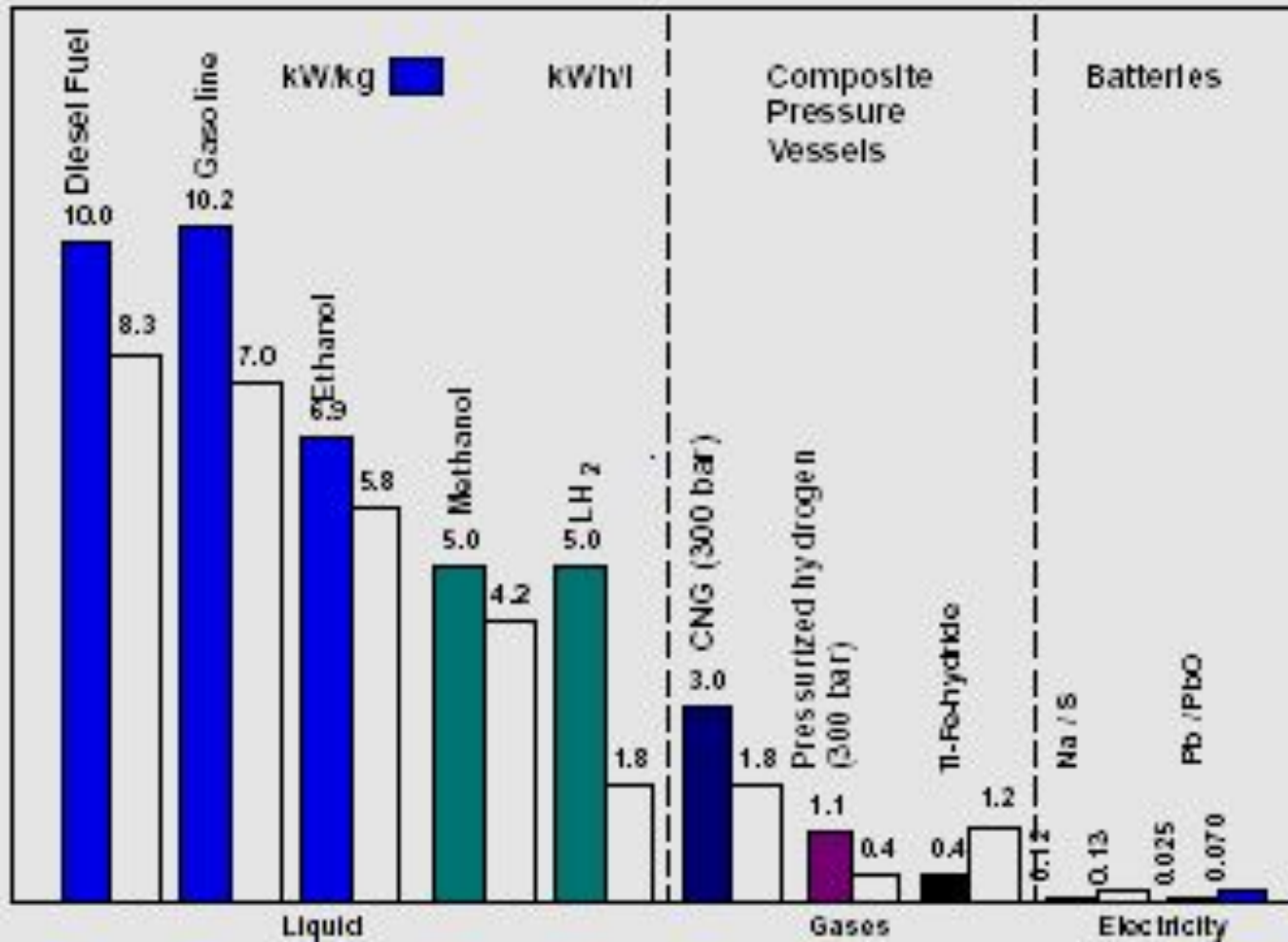
- Адсорбционные



# Хранение водорода

- Газовые баллоны (0,5 кг  $\text{H}_2$ )
- Жидкий водород ( $-253^\circ\text{C}$ , теплопотери)
- Гидриды металлов, нано-трубки и т. п.
- Химические источники  $\text{H}_2$ :  
 $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{HC}$ , 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)*