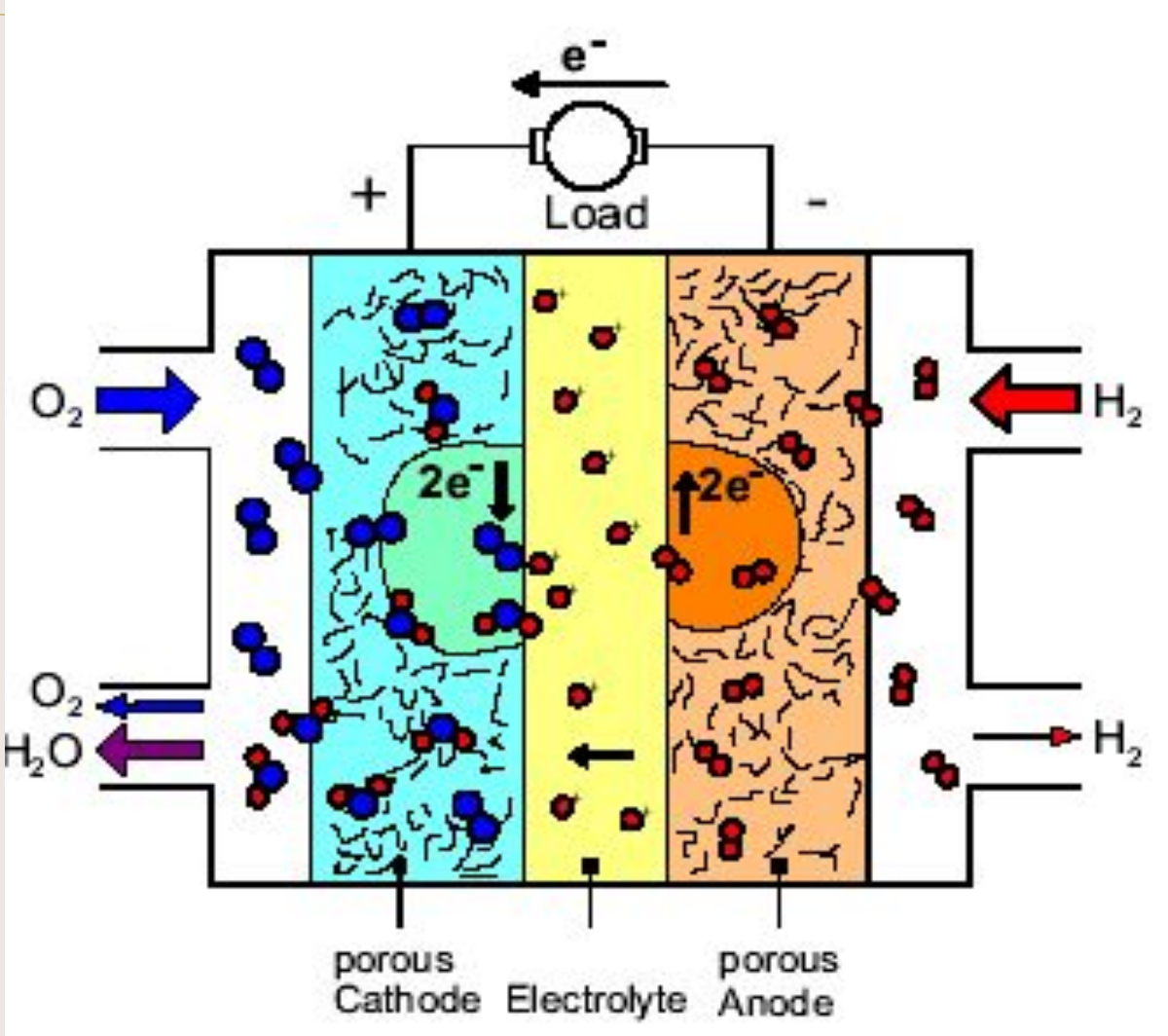
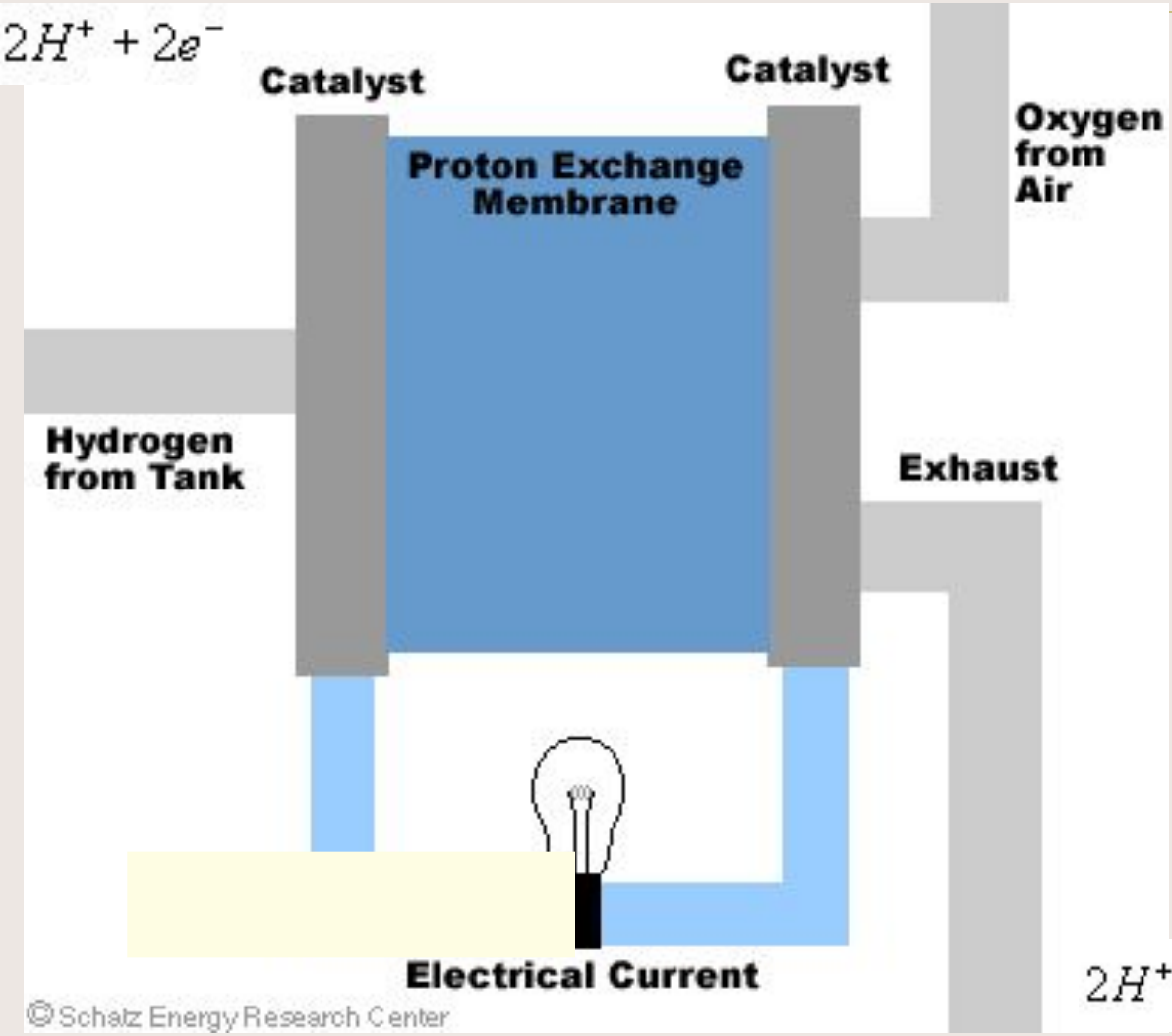
ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

СХЕМА ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА



ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

$$H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$$

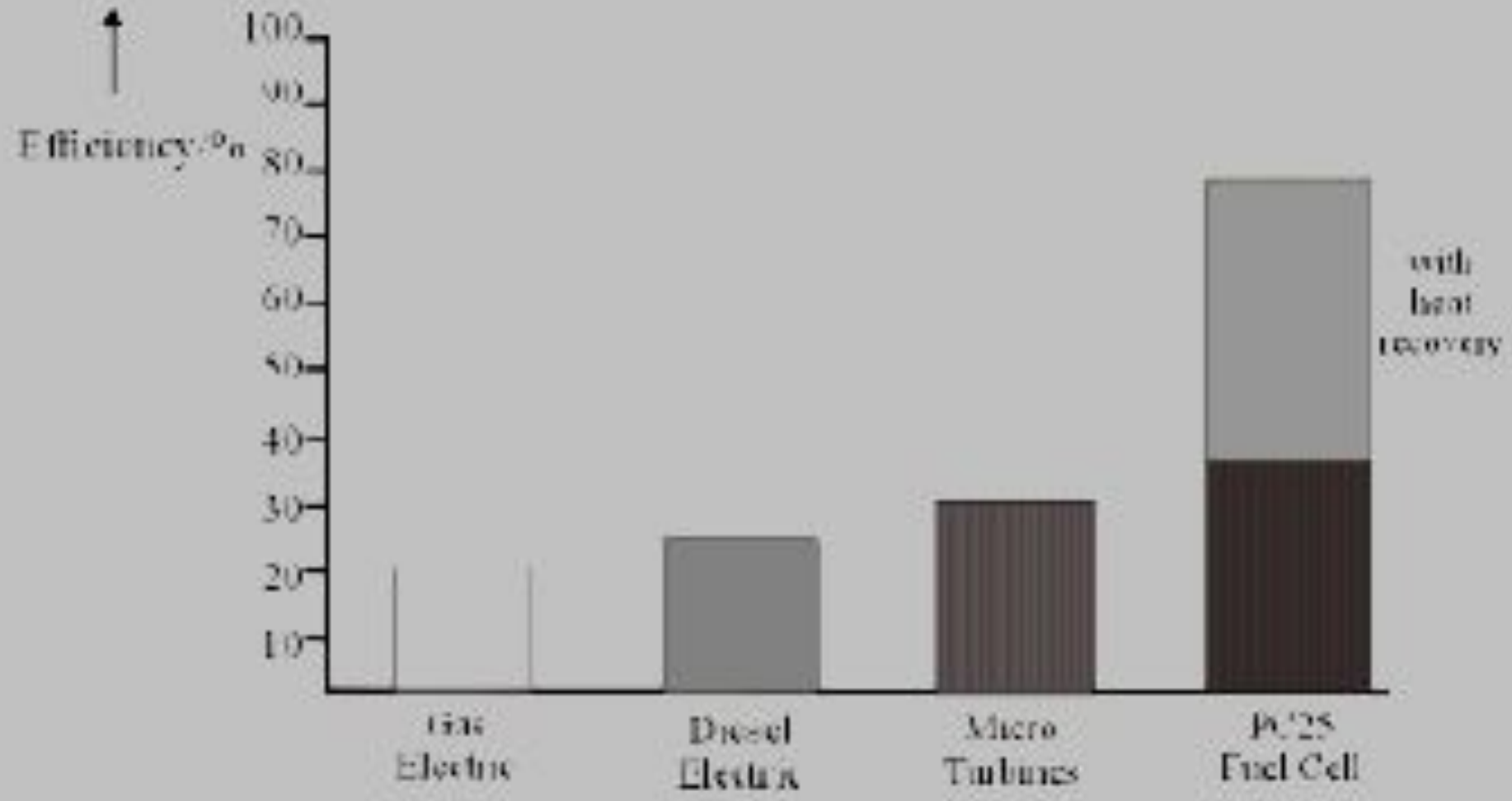


$$2H^+ + \tfrac{1}{2}O_2 + 2e^- \leftrightarrow H_2O$$

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

	Щелоч-ные	Водород-ные с Н+ мембра-ной	Метаноль-ные с Н+ мембра-ной	ТЭ на Н3РО4	ТЭ на распла-вах карбона-тов	ТЭ на твердых окислах
Прило-жения	Космос, транспорт, автономные системы			Стационарные установки, комбинированное получение электроэнергии и тепла		
Рабочие Т	<100º	60-120º (200º ?)		160-220º	600-700º	800-1000º
Мощ-ность, 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	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$
Катодная реакция	$1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$
Проблемы	Образование карбонатов: $C + O_2 \rightarrow CO_2$ $CO_2 + 2OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$

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	H_2 □ $2H^+ + 2e^-$
Катодная реакция	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^-$ □ H_2O
Проблемы	Отравление анодной Pt CO Гидратация-дегидратация Кроссовер ($H_2 + O_2$)

Метанольные ТЭ с Н+ проводящей мембраной

Электролит	Ионообменная мембрана (поликислота)
Реагенты	CH_3OH, воздух (O_2)
Ион-переносчик	H^+
Электроды	Катод: Pt/C Анод: Pt-Ru/C (Os,Rh…)
Анодная реакция	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$
Катодная реакция	$3/2O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$
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	H_2 □ $2H^+ + 2e^-$
Катодная реакция	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^-$ □ H_2O
Проблемы	Кроссовер ($H_2 + O_2$) Отравление CO не так страшно (при 200°C)

ТЭ на расплавах карбонатов

Электролит	$LiKCO_3$, $LiNaCO_3$ на матрице $LiAlO_2 + Al_2O_3$
Реагенты	CH_4, синтез-газ (H_2, CO, CO_2), O_2
Ион-переносчик	CO_3^{2-}
Электроды	Катод: NiO, $LiFeO_2$ и др. Анод: Ni-Al, Ni-Cr
Анодная реакция	$H2 + CO_3^{2-}$ □ $H_2O + CO_2 + 2e^-$
Катодная реакция	$1/2O_2 + CO_2 + 2e-$ □ CO_3^{2-}
Проблемы	Попадание частиц NiO в электролит; материаловедение, работа с горючими газами при высоких Т

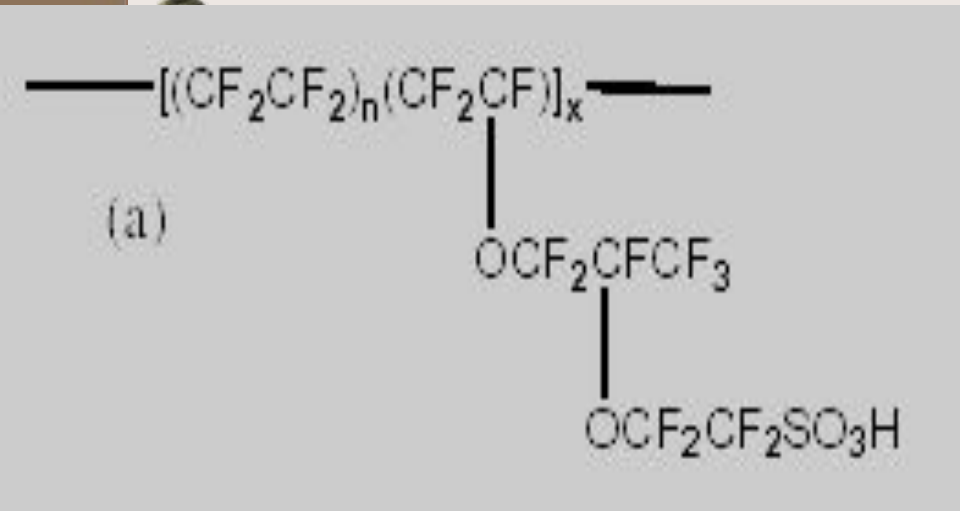
ТЭ на твердых оксидах

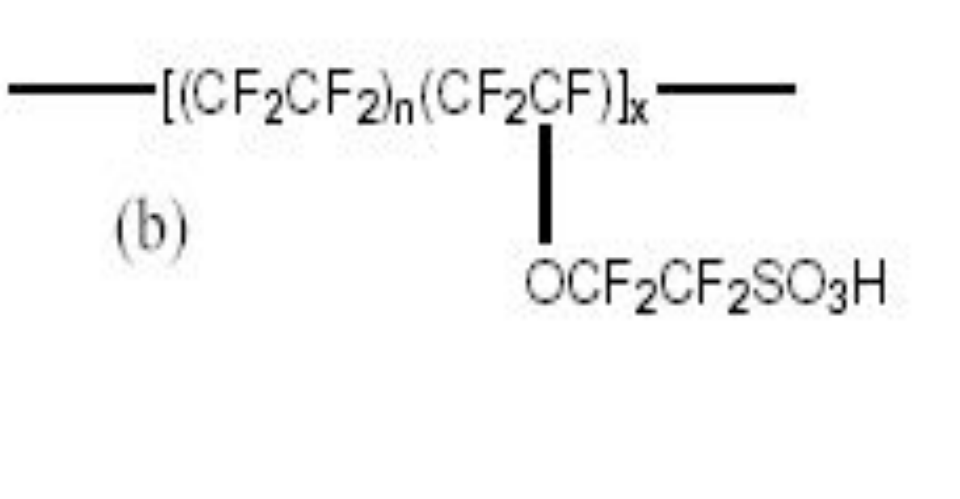
Электролит	ZrO_2, CeO_2, Y_2O_3
Реагенты	CH_4, синтез-газ (H_2, CO, CO_2), O_2 или воздух
Ион-переносчик	O_2^{2-}
Электроды	Катод: LaSrMnO3, лантанидные перовскиты и др. Анод: Ni (+NiO) и др.
Анодная реакция	$2H_2 + O_2^{2-} \rightarrow 2H_2O + 2e^-$
Катодная реакция	$O_2 + 2e^- \rightarrow O_2^{2-}$
Проблемы	Материаловедение (уплотнения, газо-распределение и т.д.) Долгосрочная стабильность материалов

Требования к мембранам

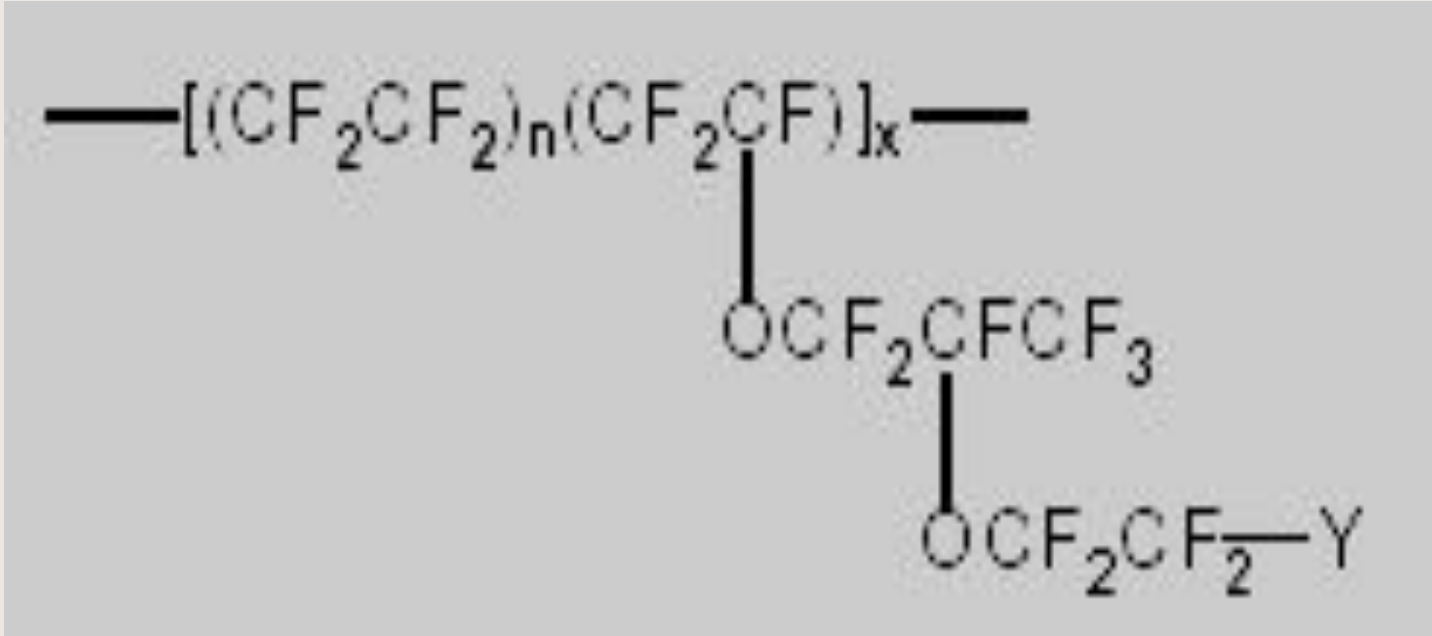
- Низкая стоимость (<10$/кВт)
- Высокая протонная проводимость
- Хорошие барьерные свойства (H_2,O_2, MeOH)
- Термическая и химическая стабильность: >120-150°C, >10000 час
- Механическая стабильность
- Электроизолирующие свойства

Мембраны Nafion (a) и Dow (b)



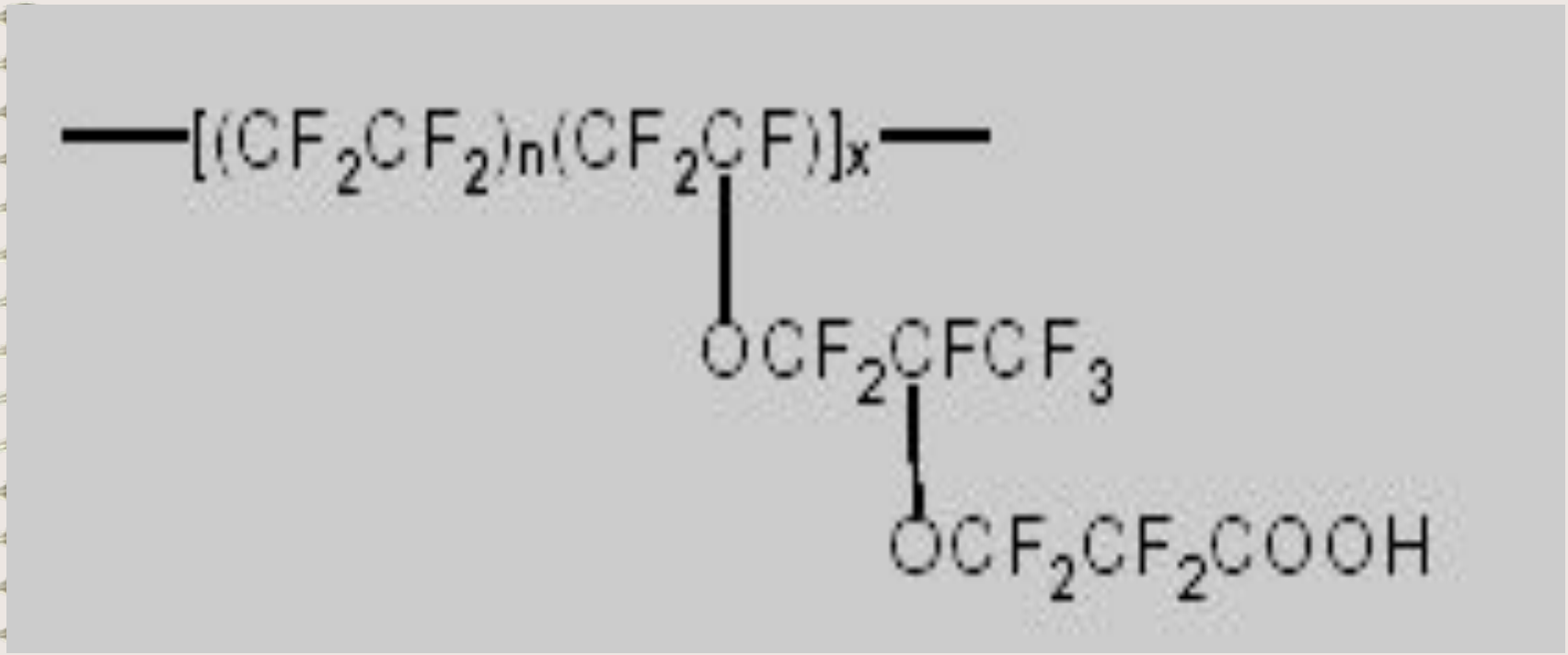


Мембрана сулфонилимида (более проводящая чем Nafion)

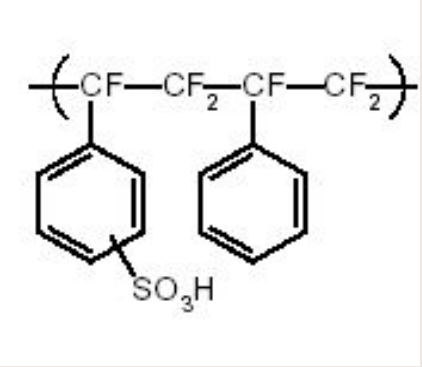


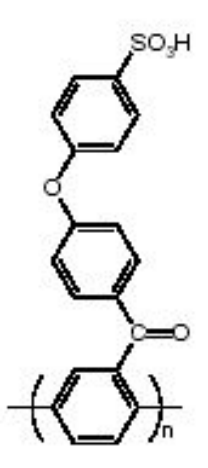
Nafion® : Y = $-SO_3H$
Sulfonyl imide : Y = $-SO_2NHSO_2CF_3$

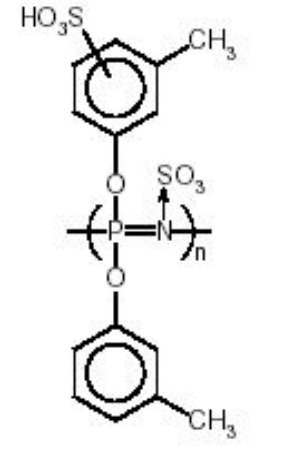
Мембрана Asahi Chemical

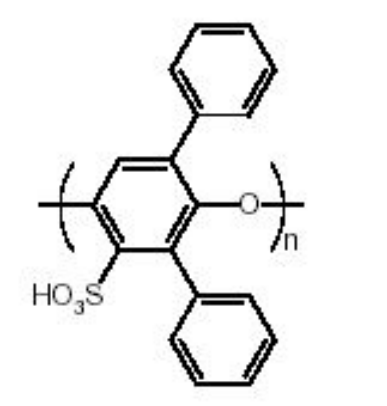


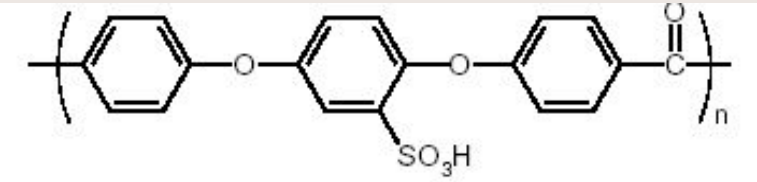
Другие сульфированные мембранные материалы

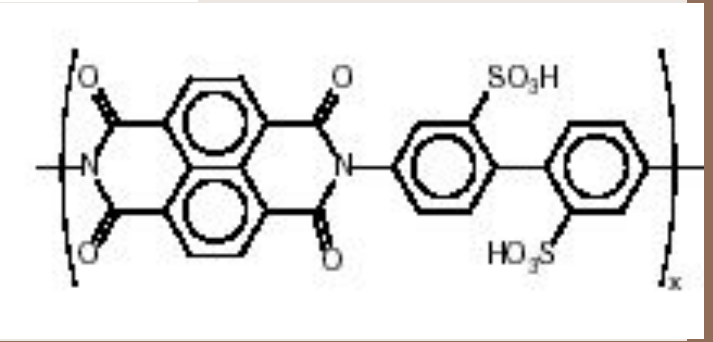




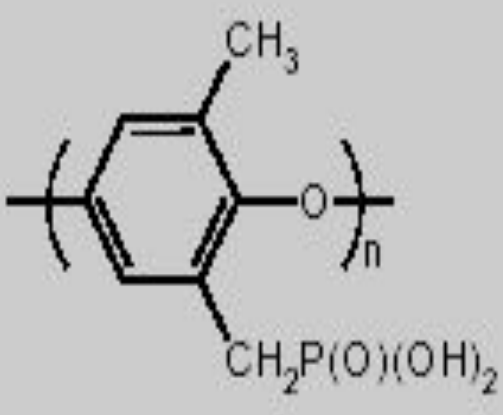


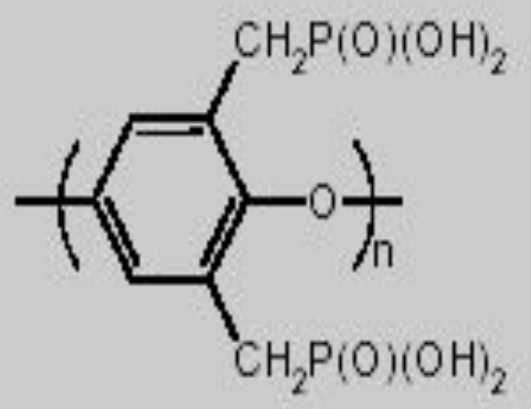


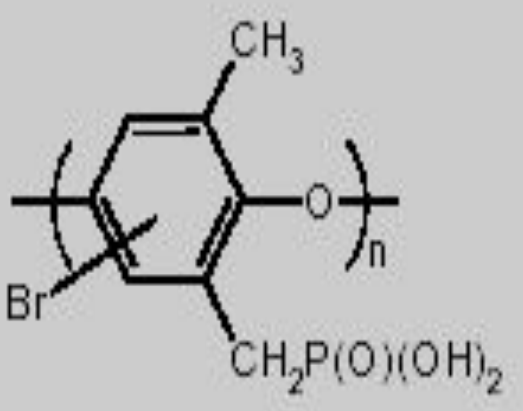




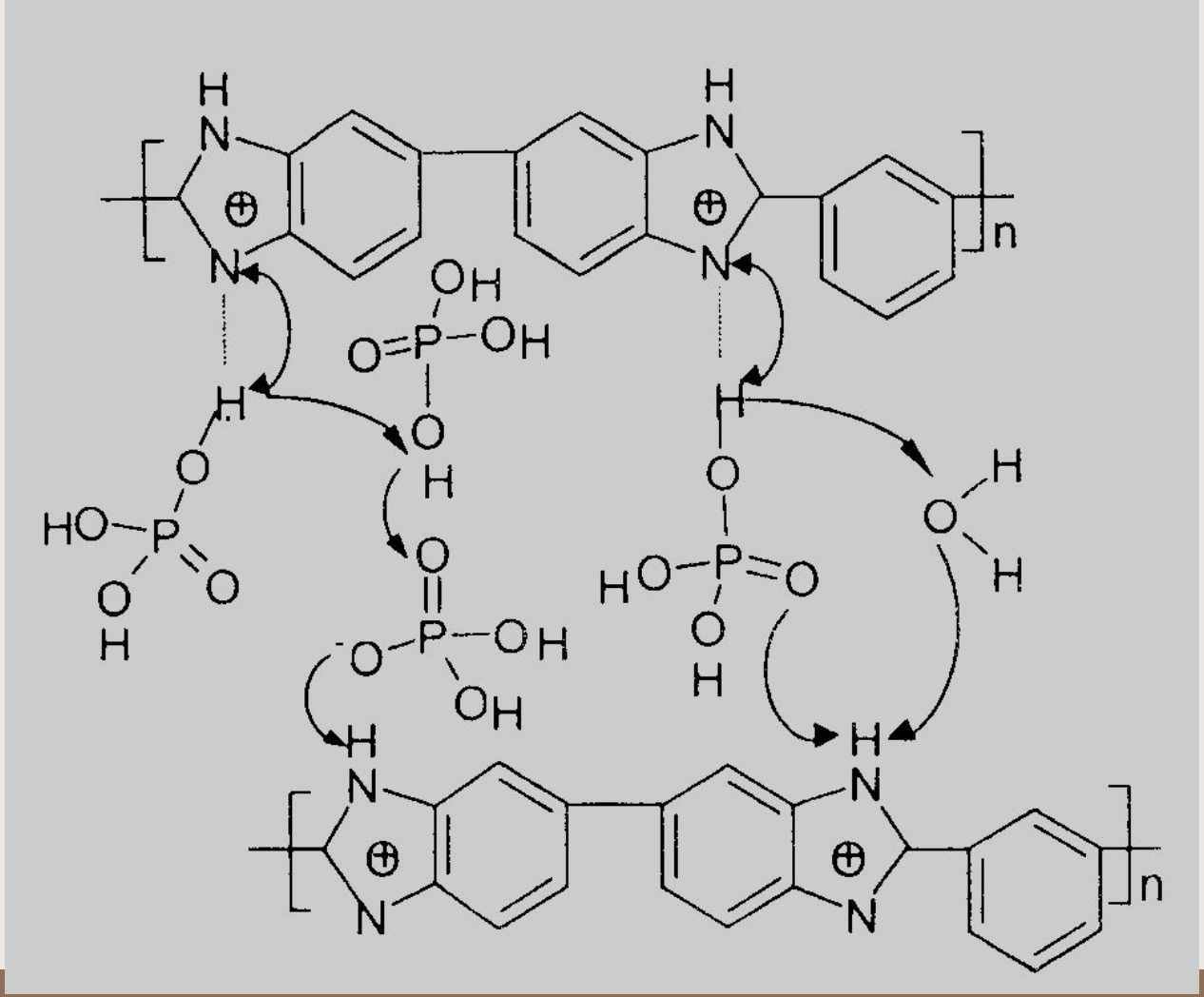
Материалы с остатками фосфорной кислоты



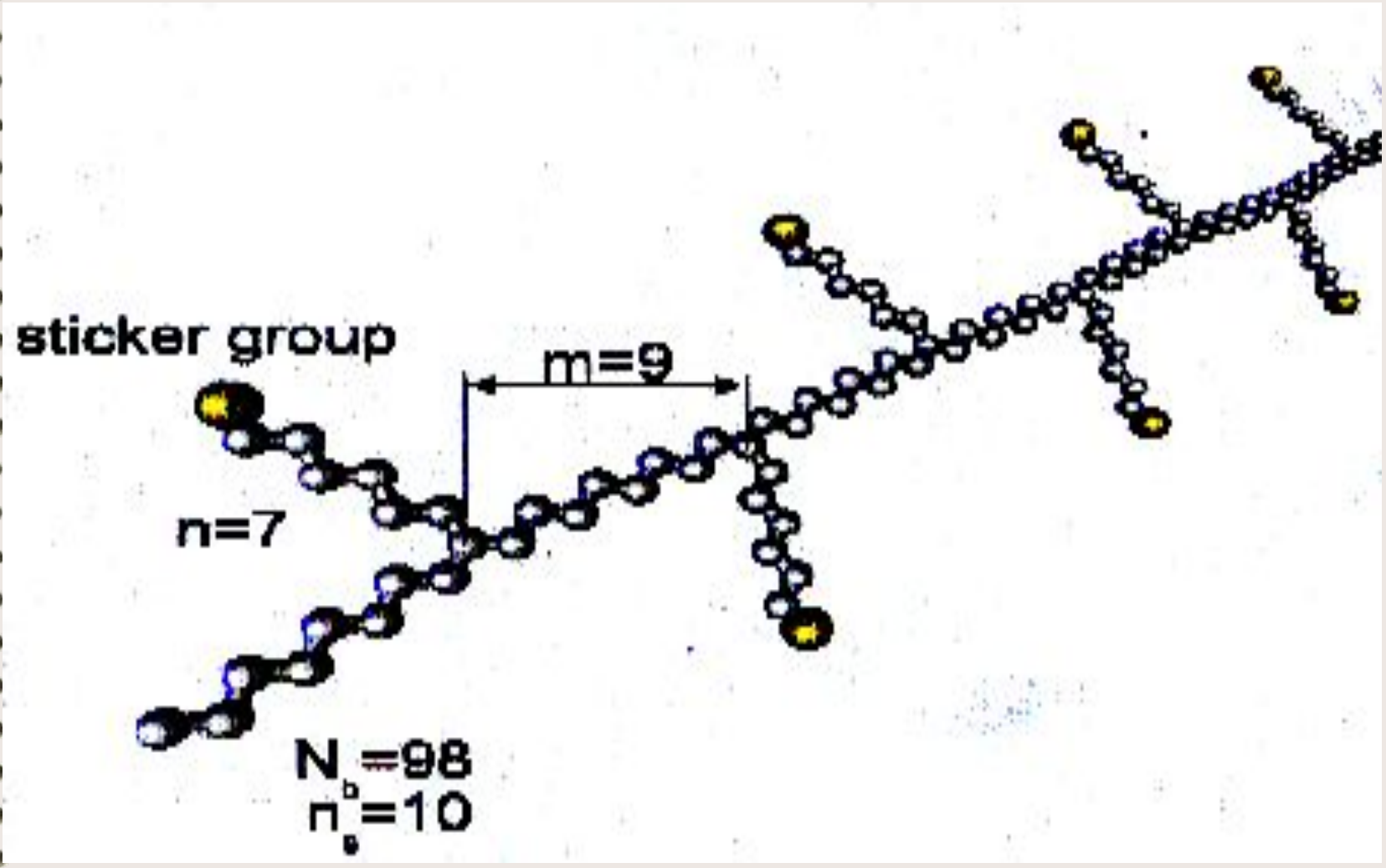




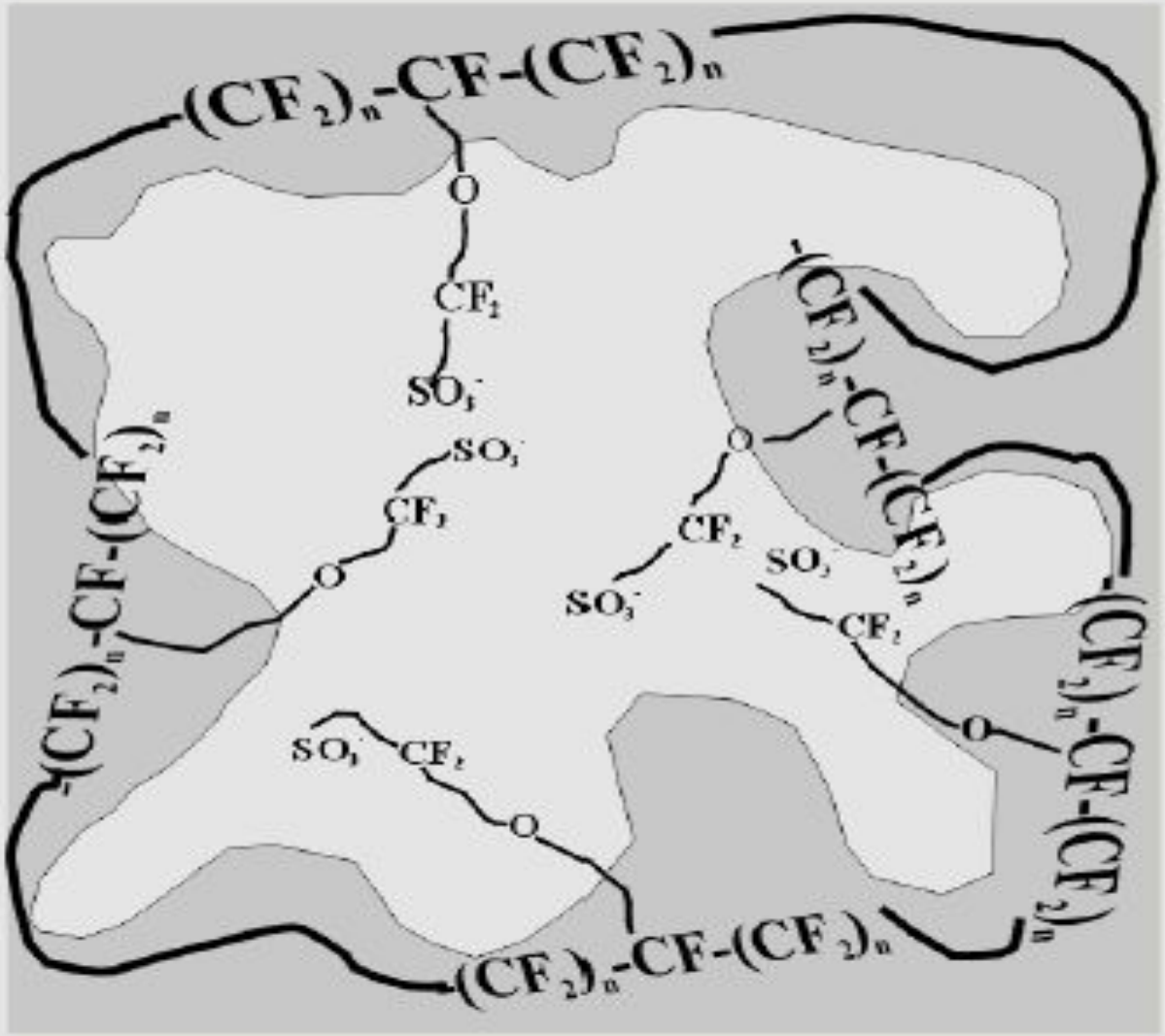
Полибензимидазол – высокотемпературная мембрана



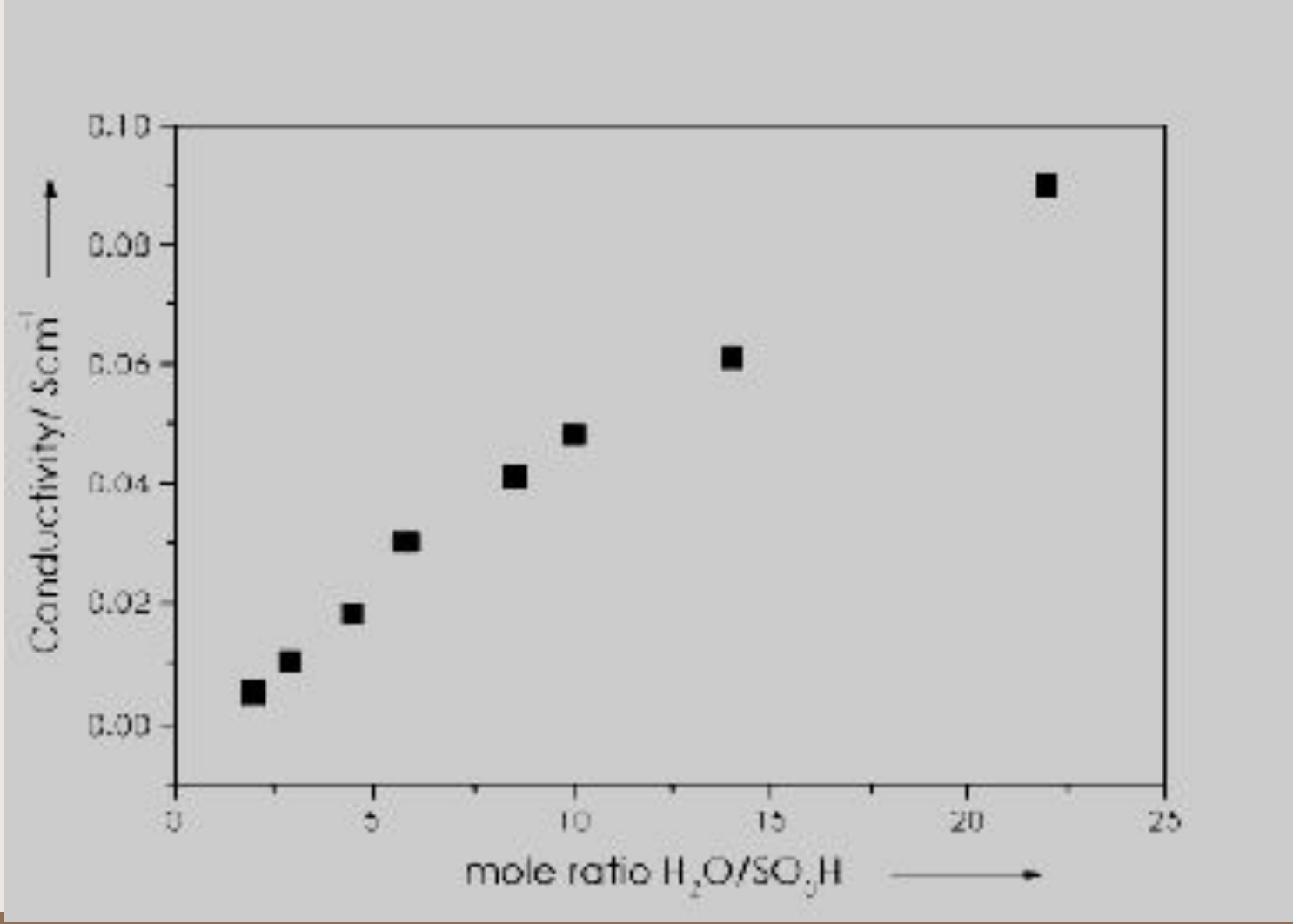
Полимерная цепь Nafion



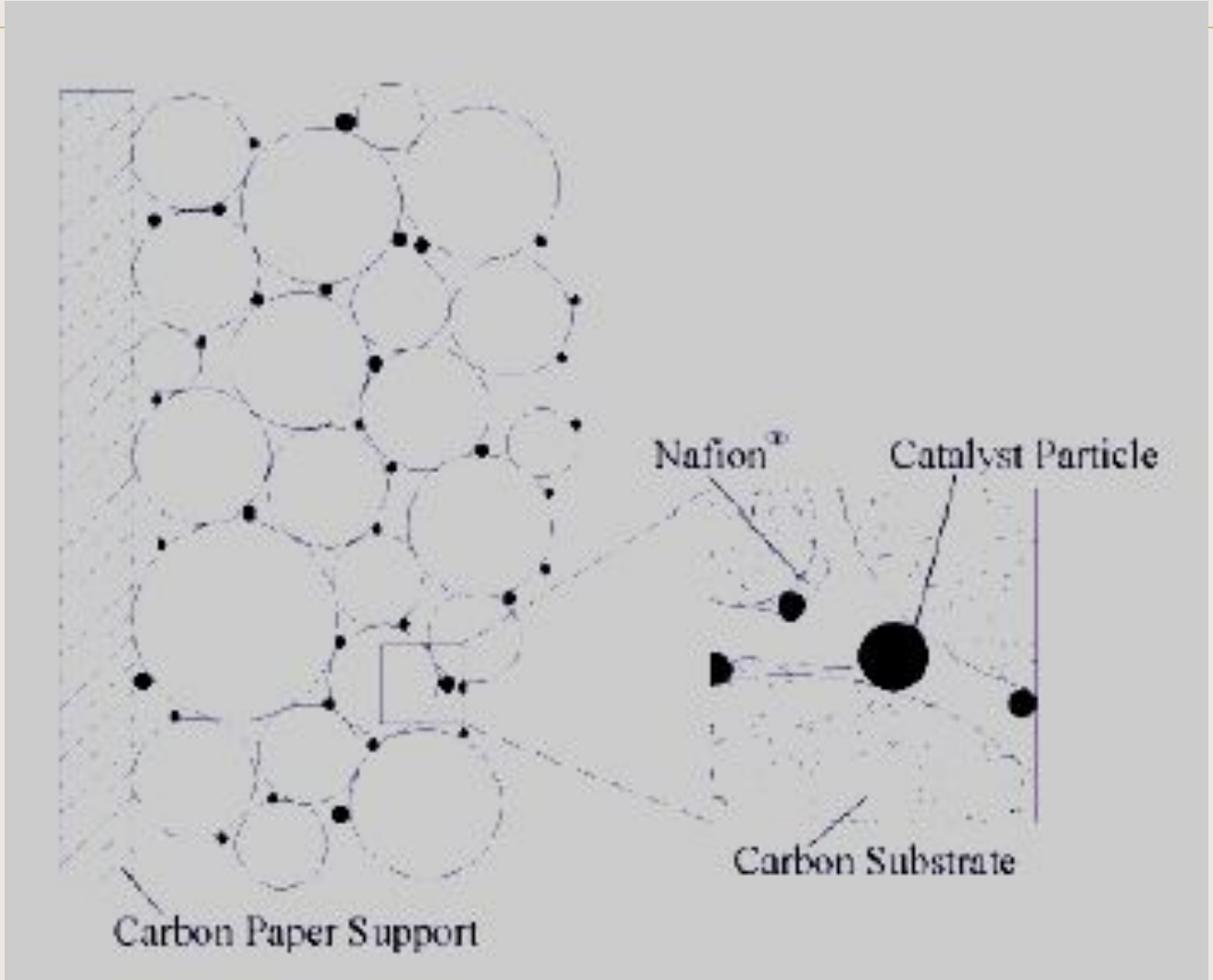
Нано-структура Нафиона



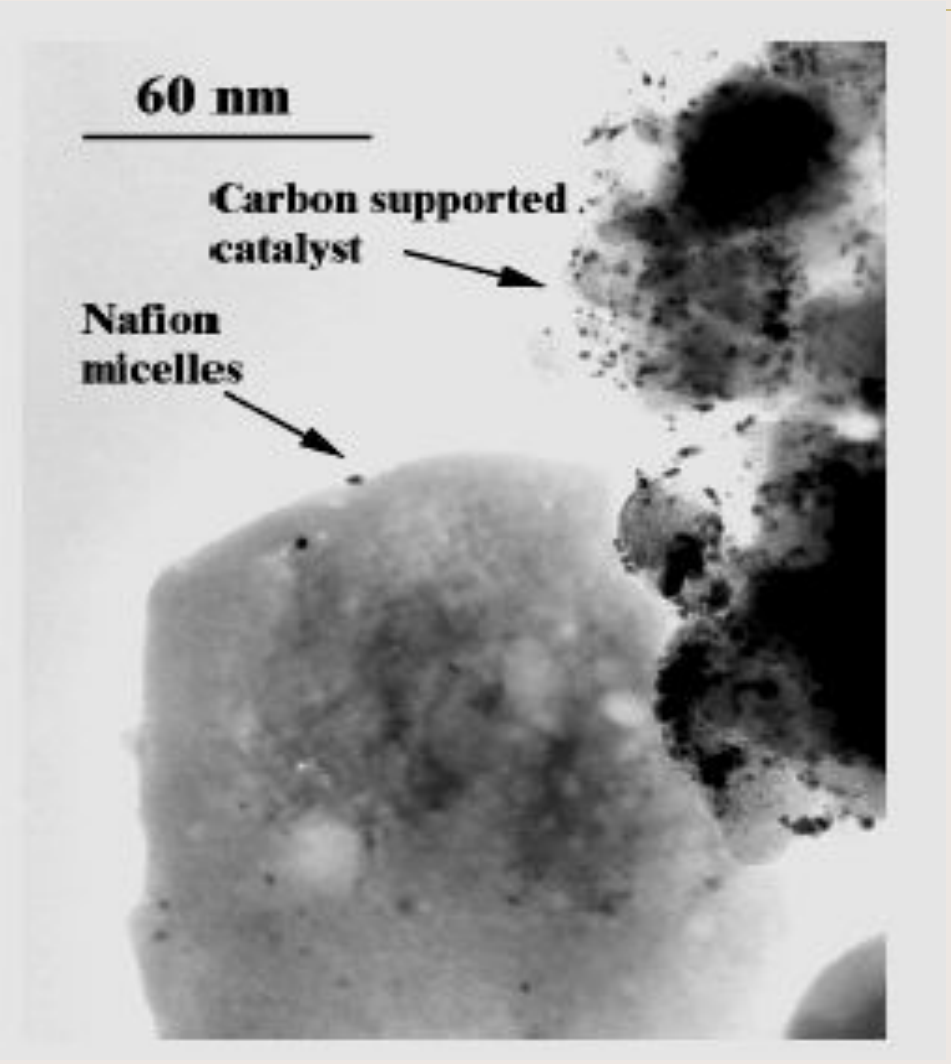
Влияние влажности на проводимость Нафиона



Структура каталитического слоя



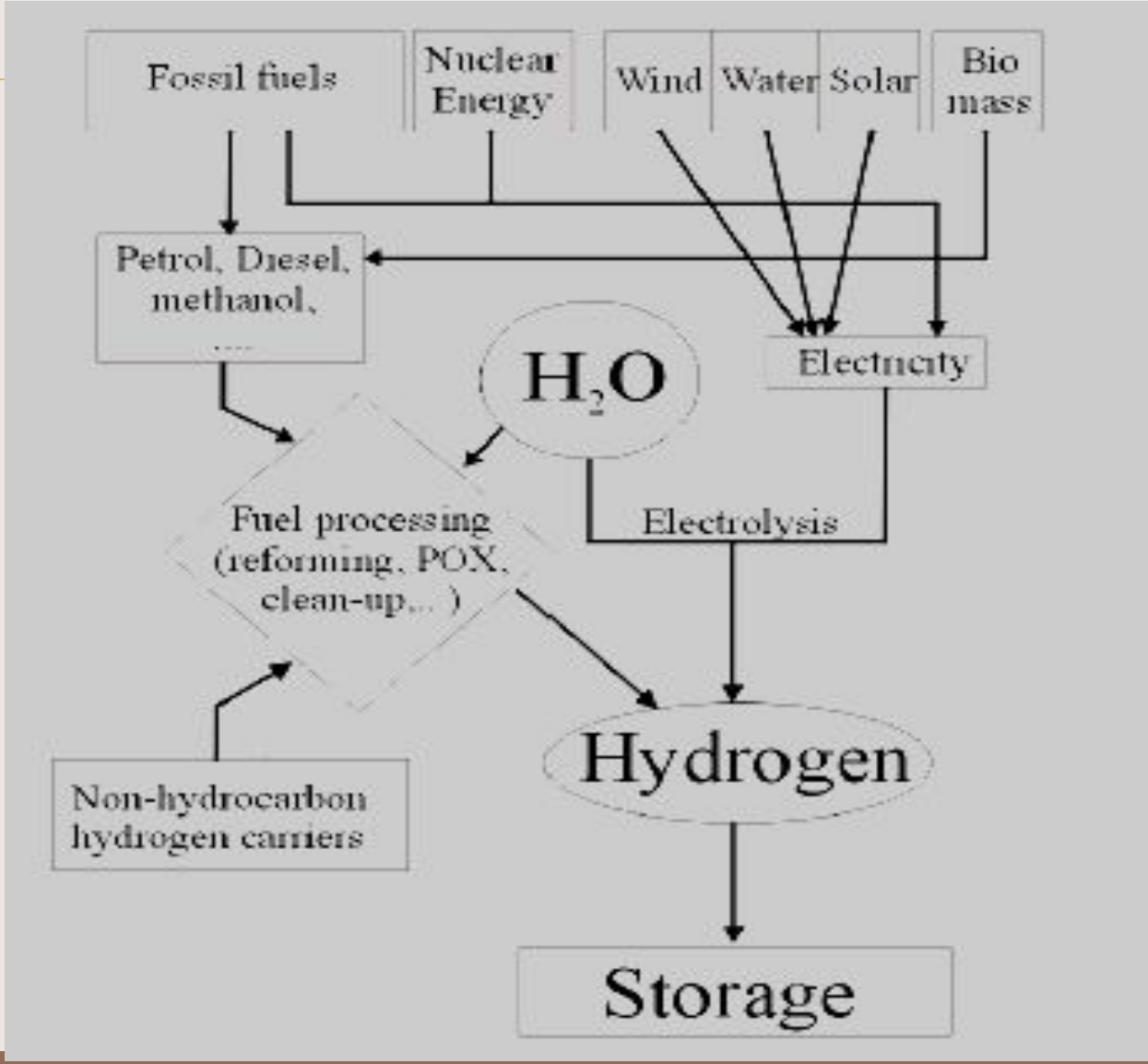
Структура каталитического слоя



Водные проблемы (water management)

- **Состояние воды в мембране:**
  сольватация –SO_3H групп
  сольватация H^+
  «объемная» воды
- **Дегидратация:**
  “асимметрия” образования воды;
  температурный режим (<100°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:**

  $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$

  $CO + H_2O = CO_2 + H_2$
- **Каталитический риформинг**

  $C_6H_{14} \rightarrow C_6H_6 + 4H_2$
- **Пиролиз**

  $C_nH_m \rightarrow C_2H_4 + H_2$

Альтернативные методы получения водорода

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

Термохимический цикл в He ядерном реакторе

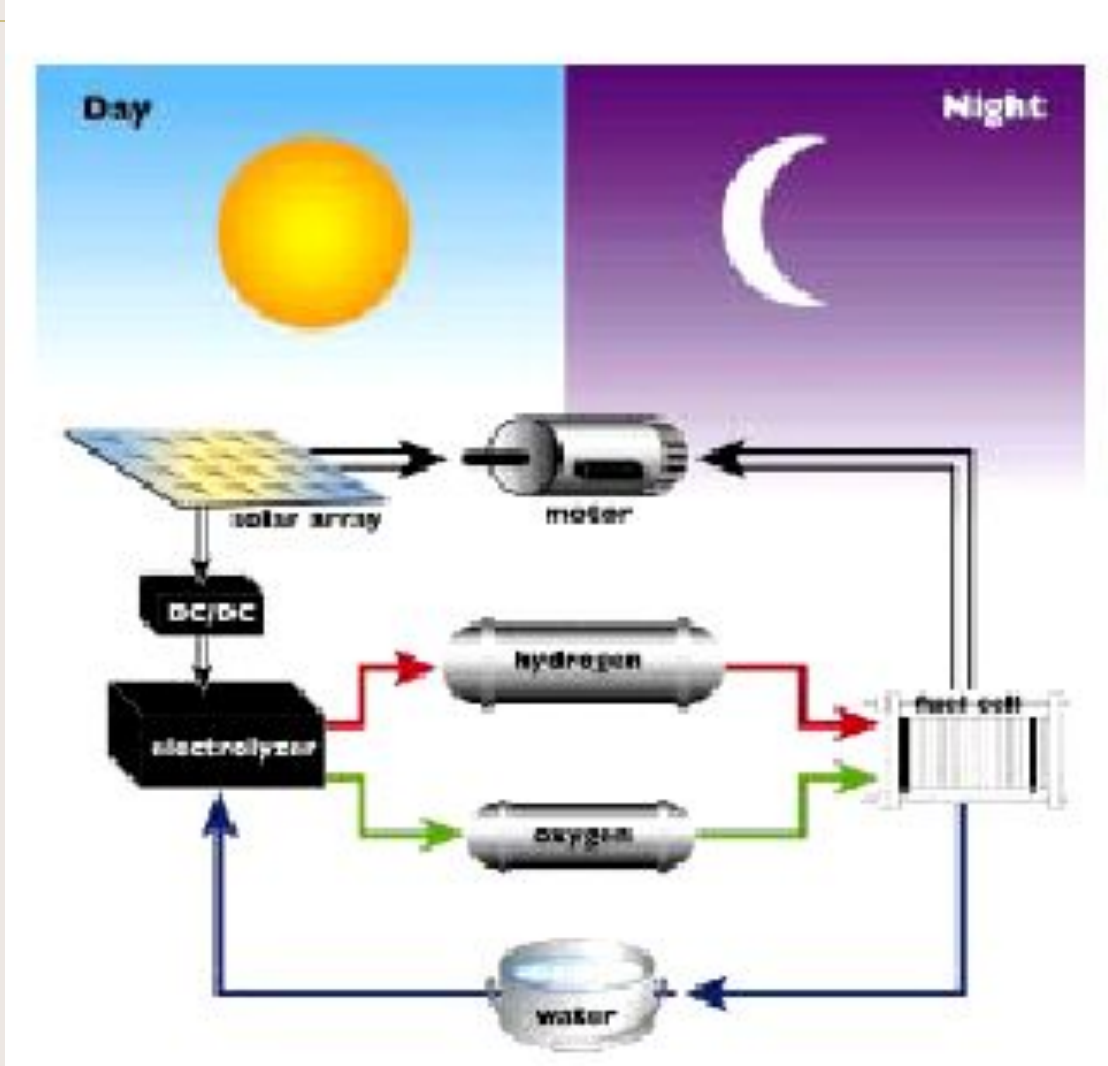
Источник энергии – He (~1000°C)

$$2H_2O + SO_2 + J_2 \rightarrow H_2SO_4 + 2HJ \text{ (при } 900^{o}\text{)}$$

$$2HJ \rightarrow J_2 + H_2 \text{ (при } 450^{o}C\text{)}$$

$$H_2SO_4 + SO_2 + H_2O + 1/2O_2 \text{ (при } 850^{o}C\text{)}$$

Фотохимическая генерация H_2



Методы очистки водорода

- **Мембраны:**

  Pd

  полимерные мембраны
- **Химические:**

дожигание: $CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$

реакция водяного пара: $CO + H_2O = CO_2 + H_2$

метанирование: $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$

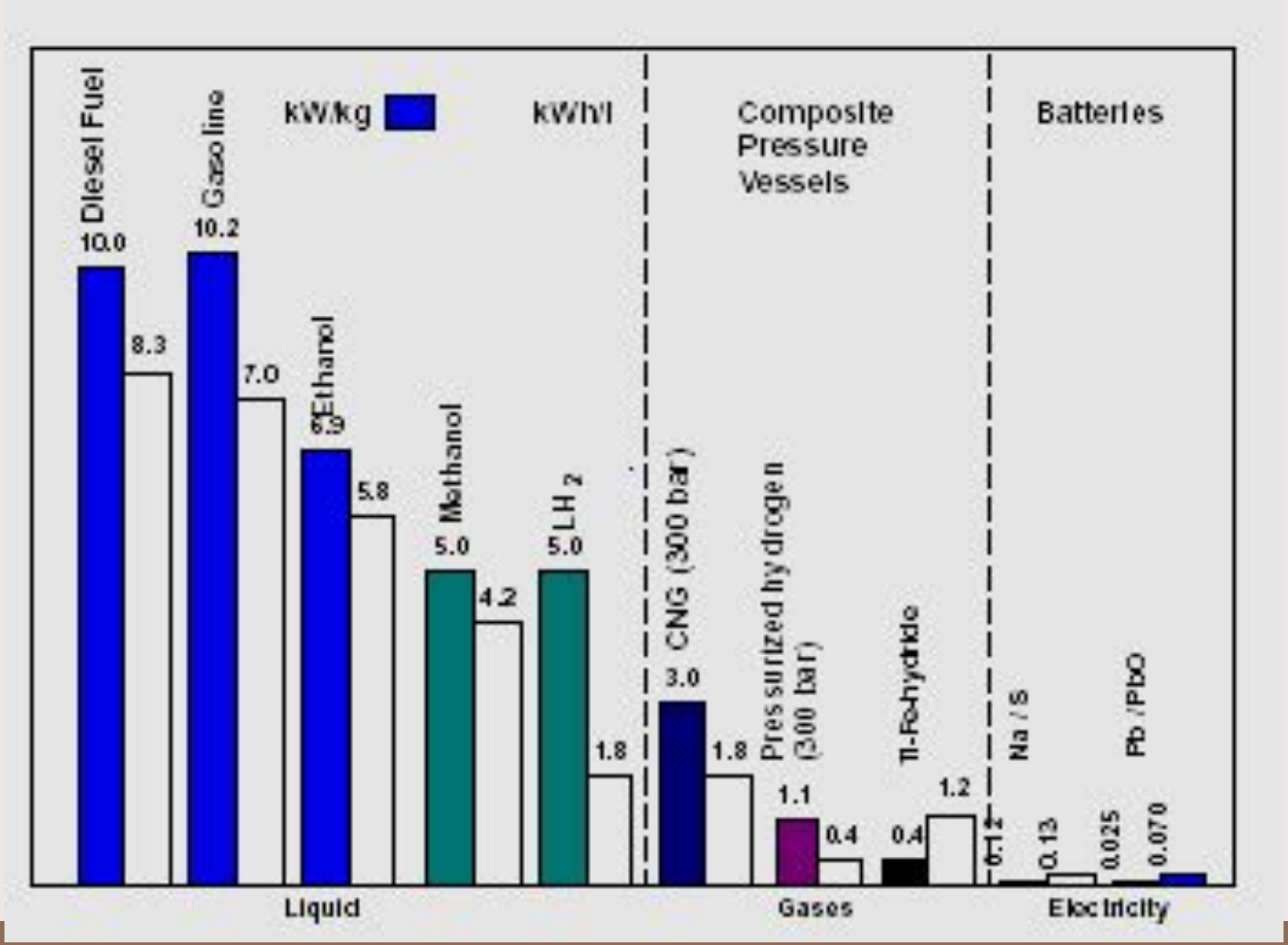
- **Адсорбционные**

Хранение водорода

- Газовые баллоны (0,5 кг H_2)
- Жидкий водород (-253°С, теплопотери)
- Гидрирды металлов, нано-трубки и т. п.
- Химические источники H_2:

  CH_3OH, CH_4, НС, 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)