Мембранное материаловедение

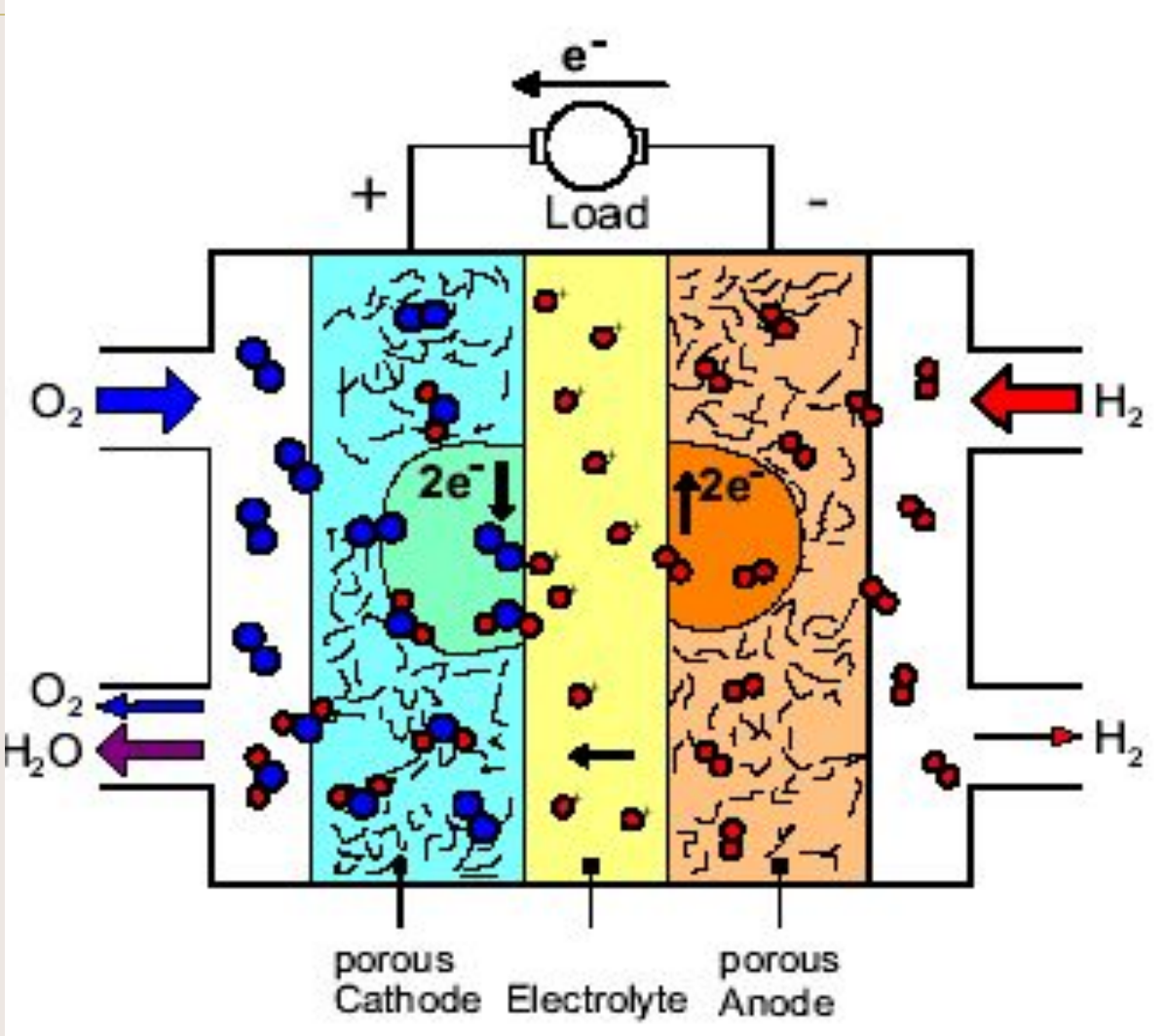
проф. д.х.н. Ямпольский Ю.П.
д.х.н. Алентьев А.Ю.

ИНХС РАН

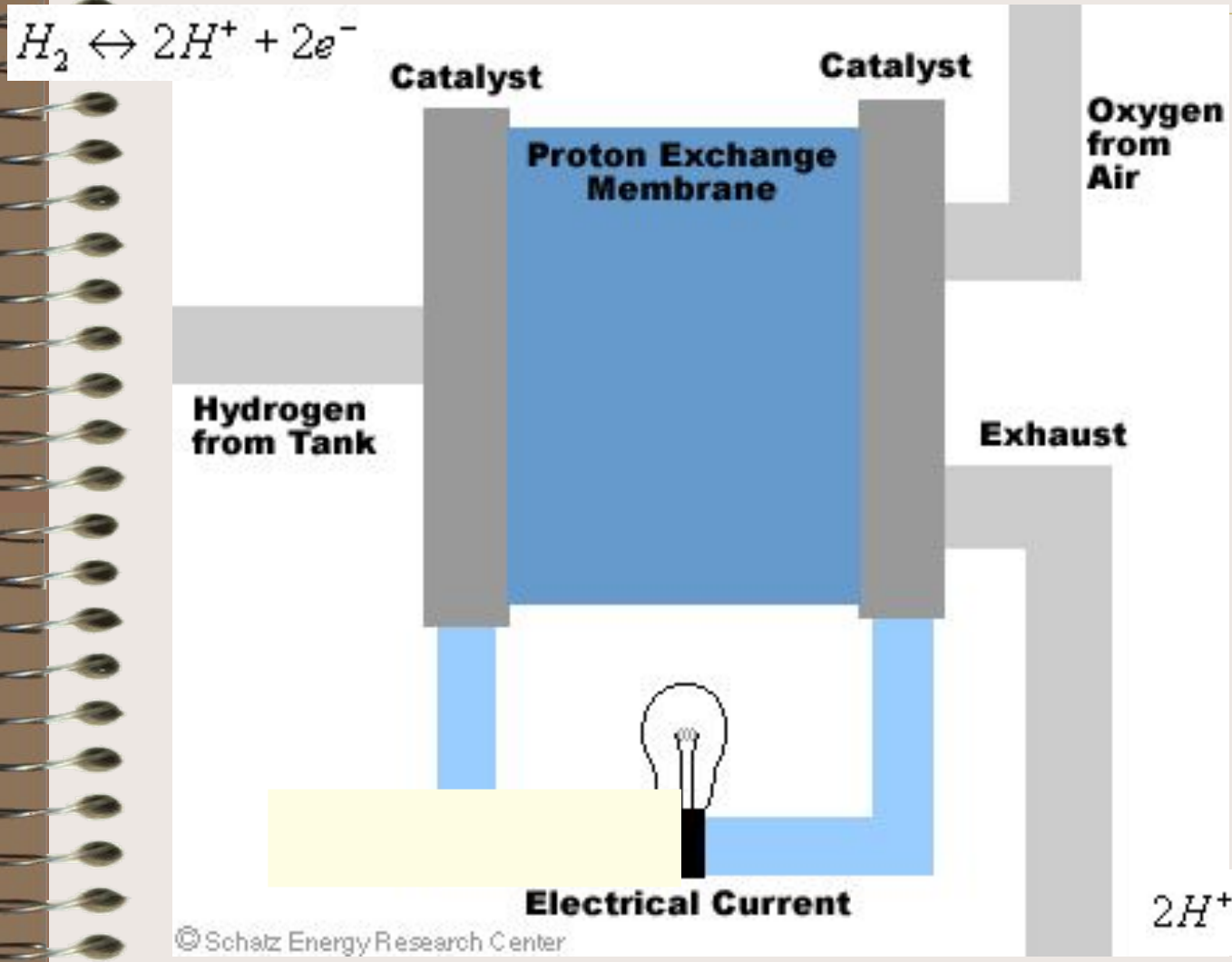
8

ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

СХЕМА ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА



ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

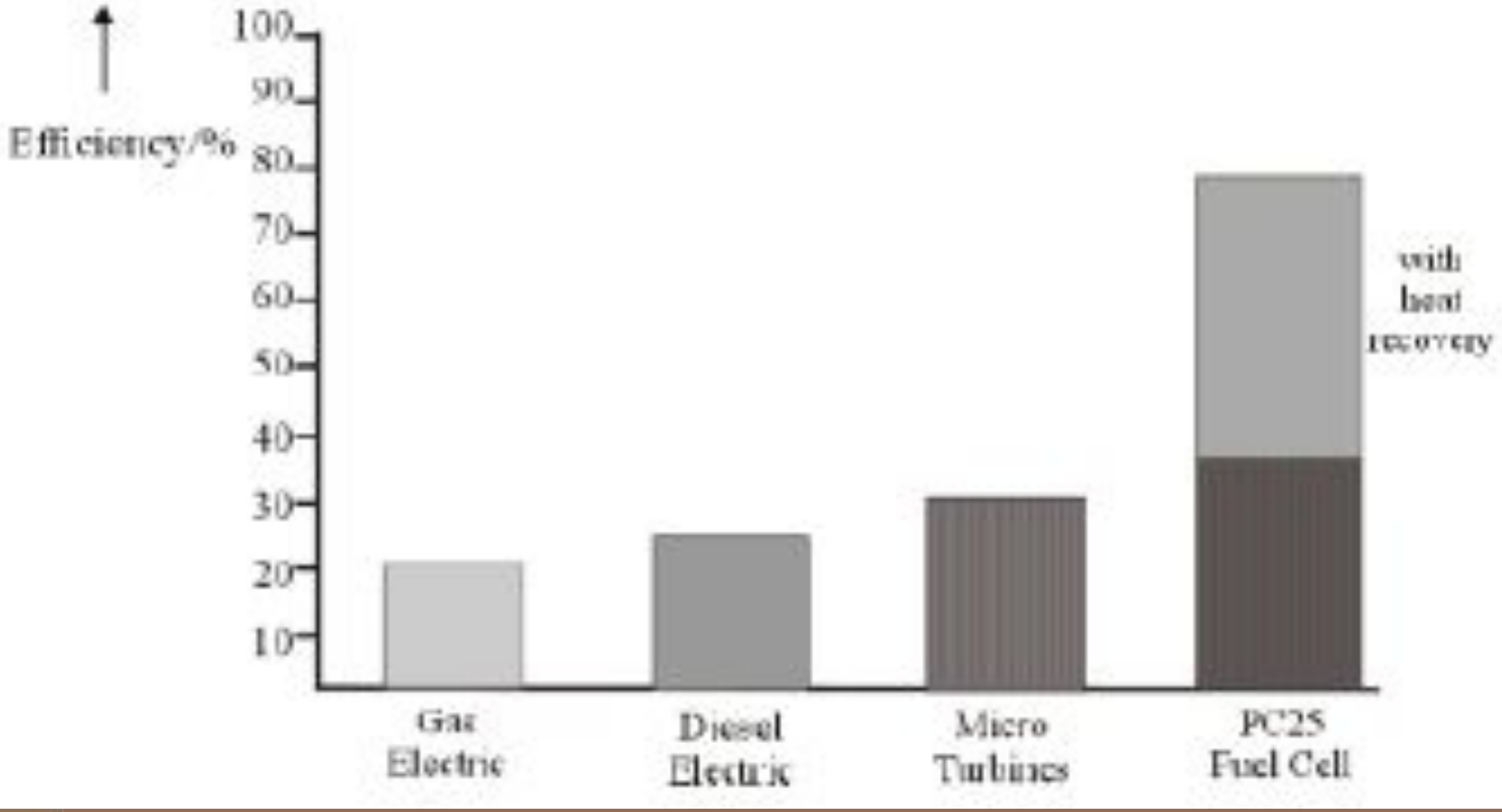


$2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \leftrightarrow H_2O$

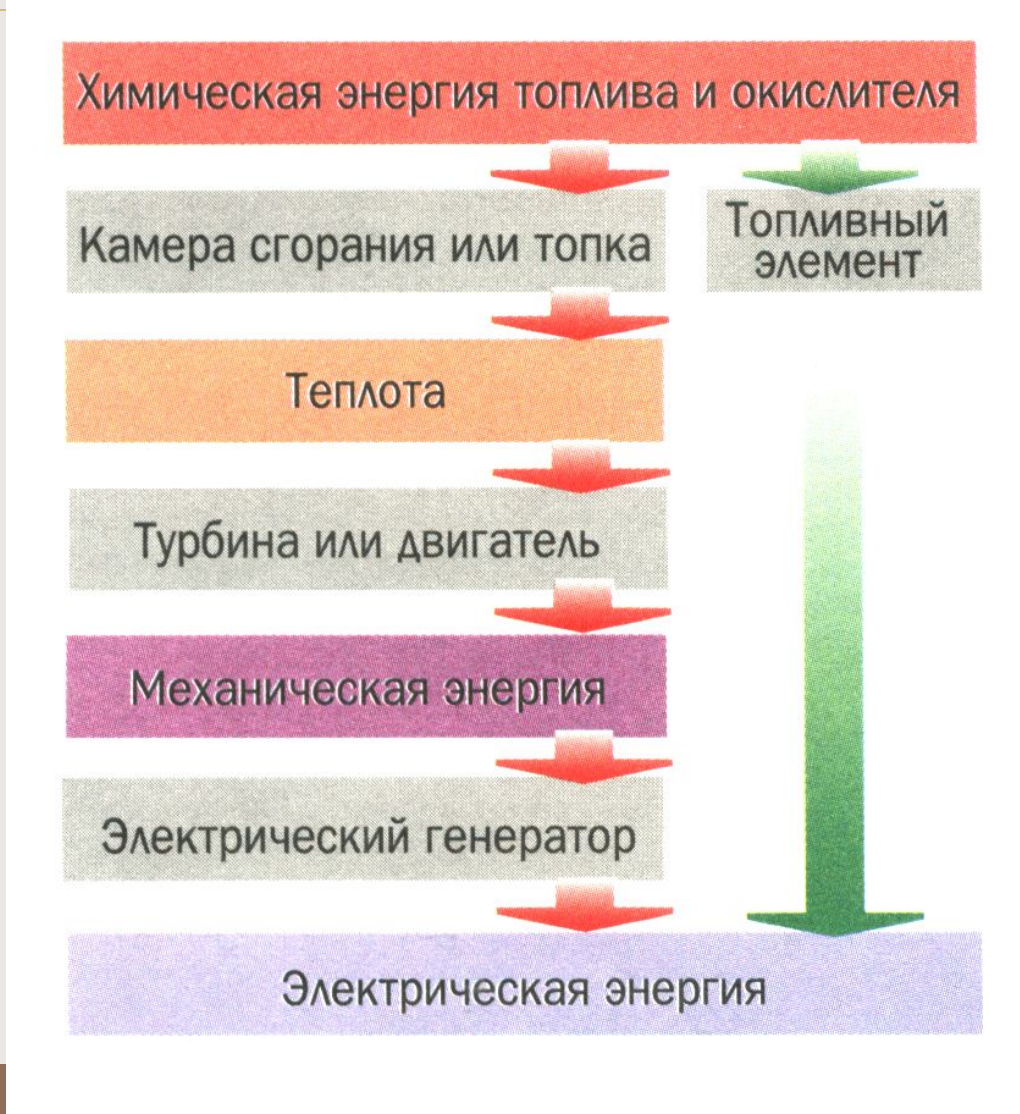
Топливные элементы – междисциплинарная проблема

- Электрохимия
- Мембранный транспорт
- Катализ
- Материаловедение
- Инжиниринг и проблемы энергетики

КПД различных машин



Причины высоких КПД в ТЭ



Различные типы топливных элементов

	Щелочные	Водородные с H+ мембраной	Метанольные с H+ мембраной	ТЭ на H3PO4	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	**KOH (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 H+ 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

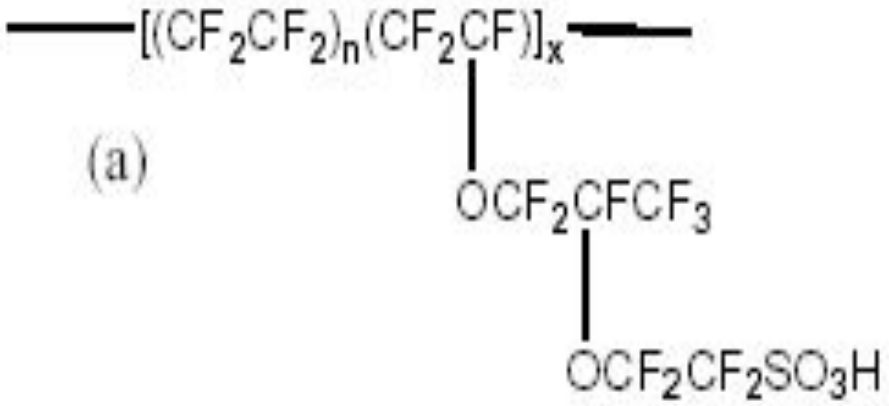
ТЭ на твердых оксидах

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	**$2H_2 + O_2^{2-} \square 2H_2O + 2e^-$**
Катодная реакция	**$O_2 + 2e^- \square O_2^{2-}$**
Проблемы	**Материаловедение (уплотнения, газо-распределение и т.д.)** **Долгосрочная стабильность материалов**

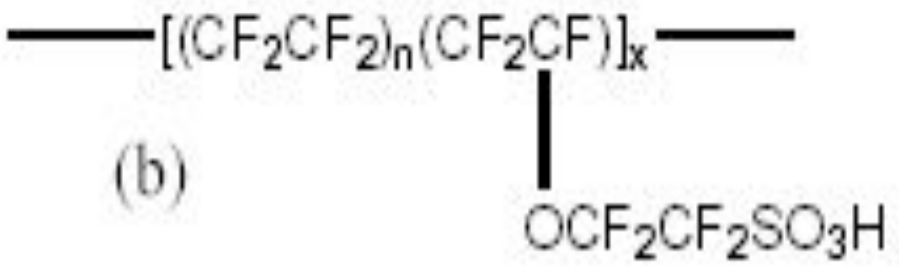
Требования к мембранам

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

Мембраны Nafion (a) и Dow (b)

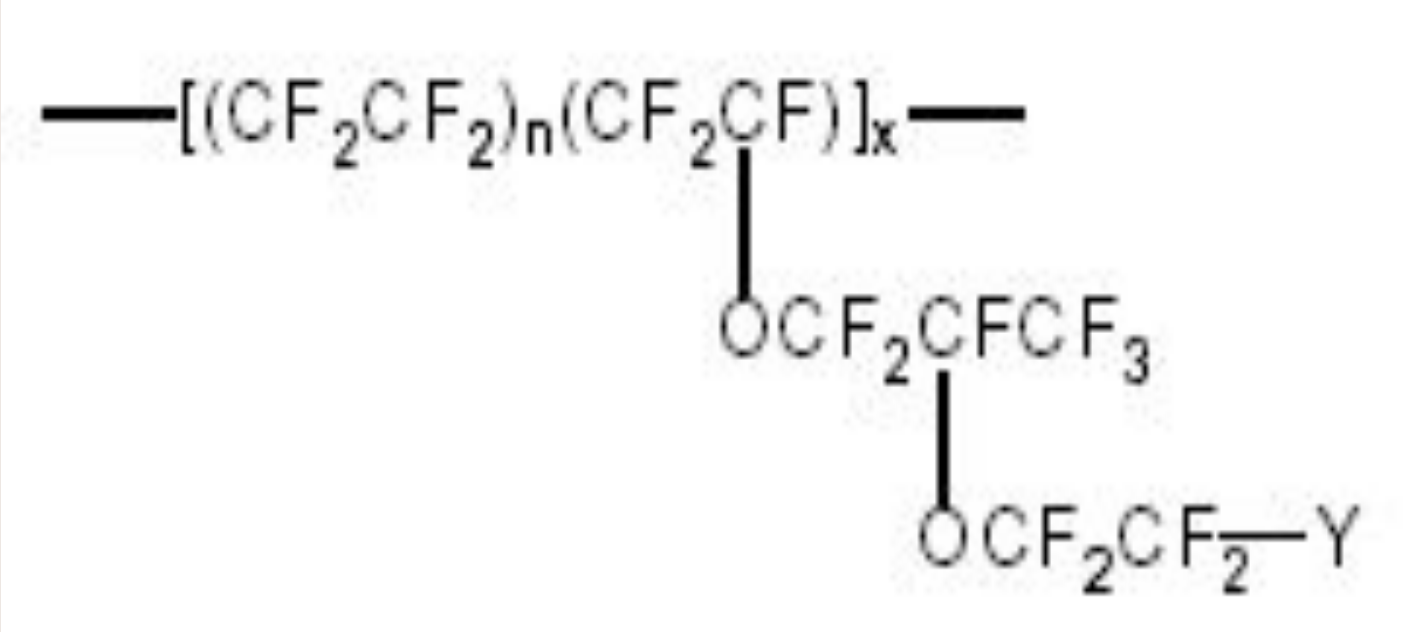


(a)



(b)

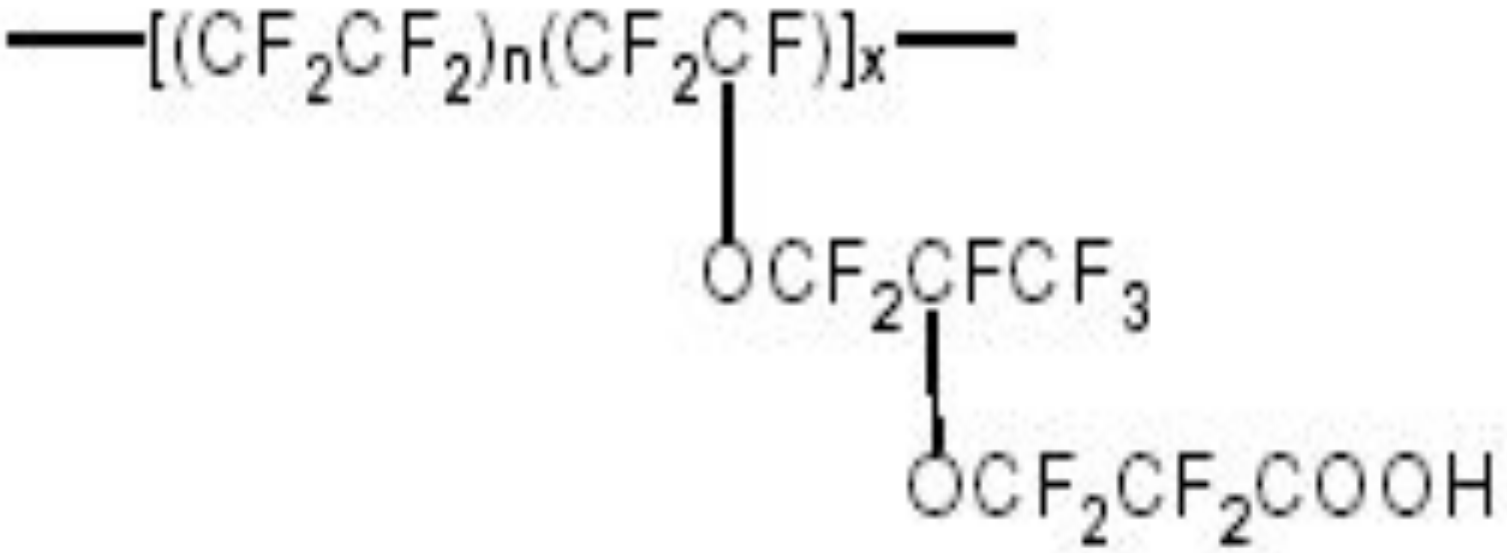
Мембрана сулфонилимида (более проводящая чем Nafion)



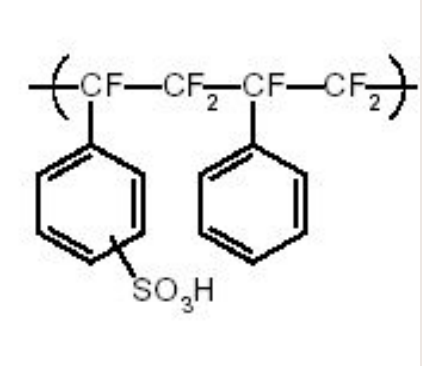
Nafion® : Y = $-SO_3H$

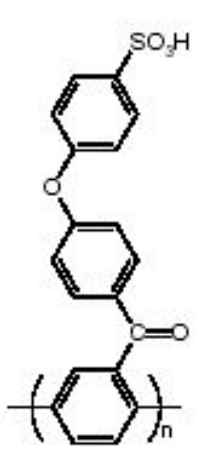
Sulfonyl imide : Y = $-SO_2NHSO_2CF_3$

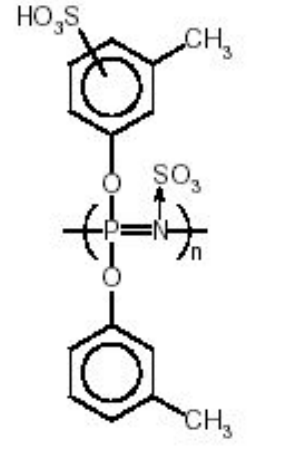
Мембрана Asahi Chemical

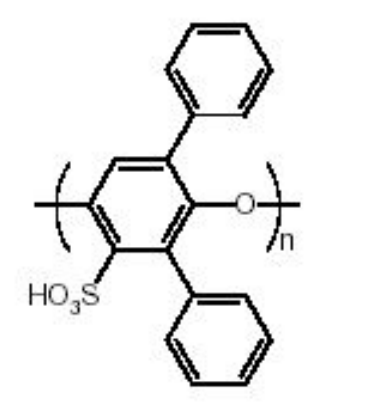


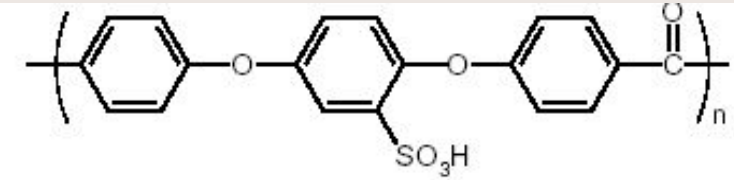
Другие сульфированные мембранные материалы

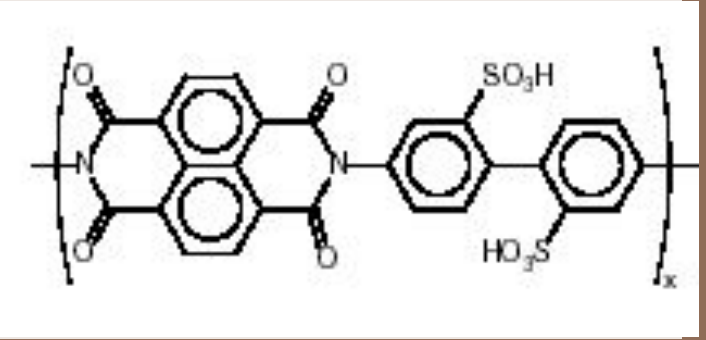




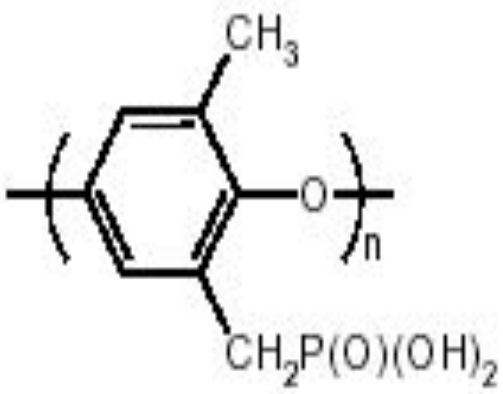


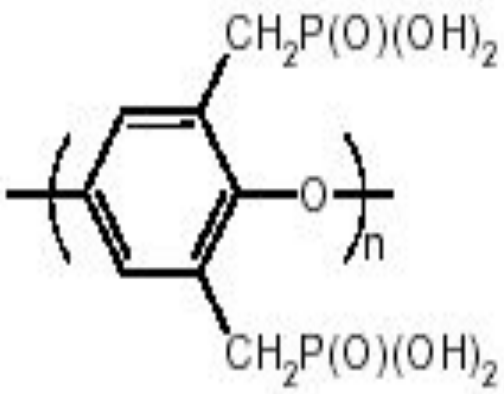


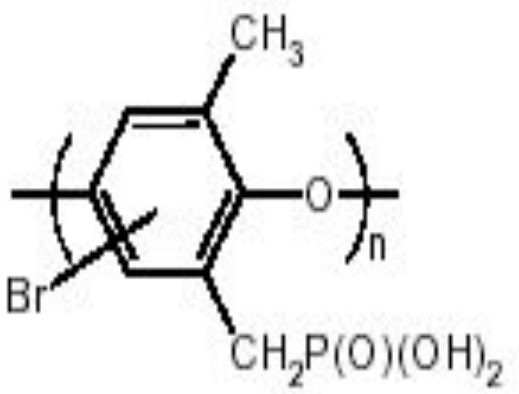




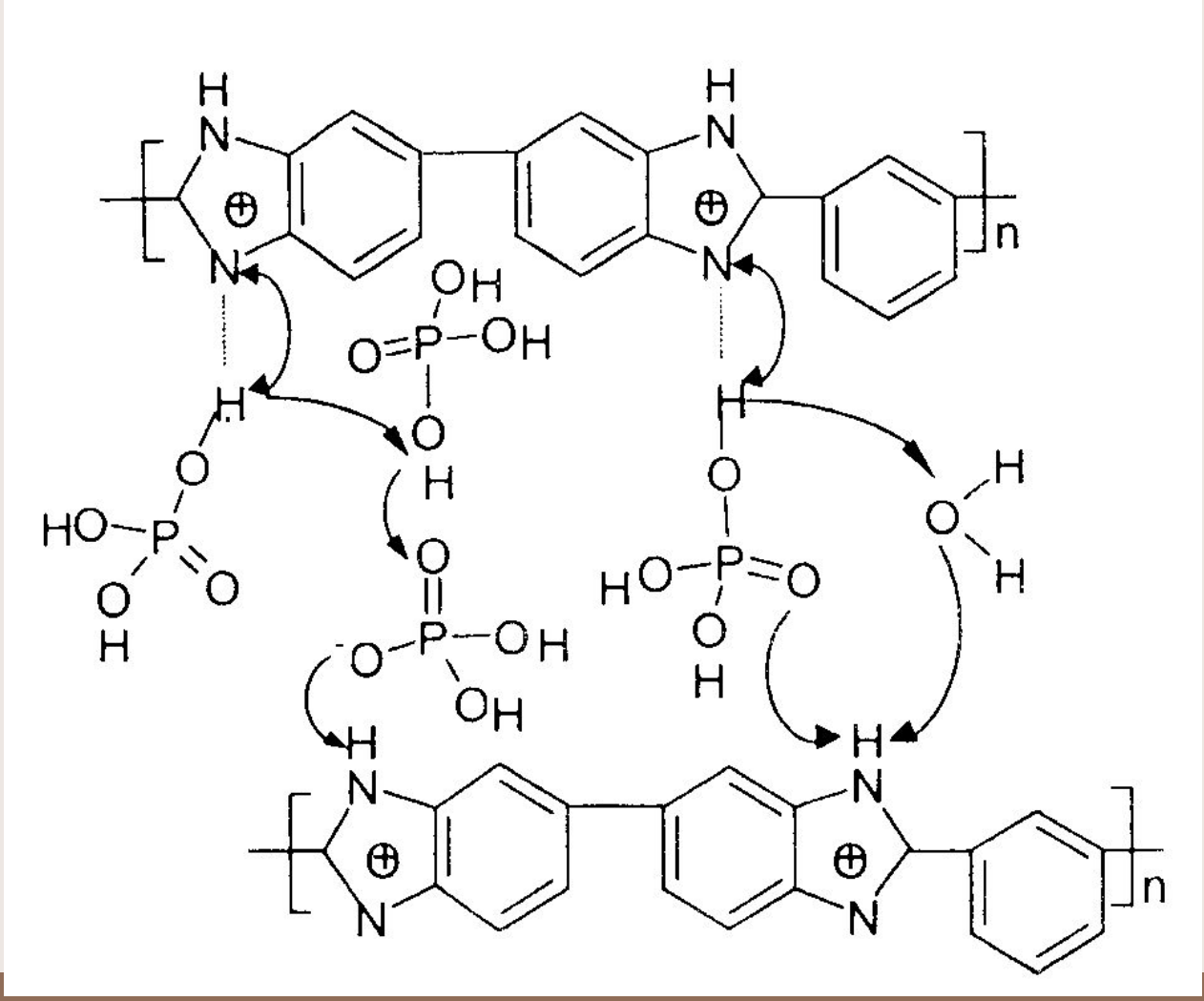
Материалы с остатками фосфорной кислоты



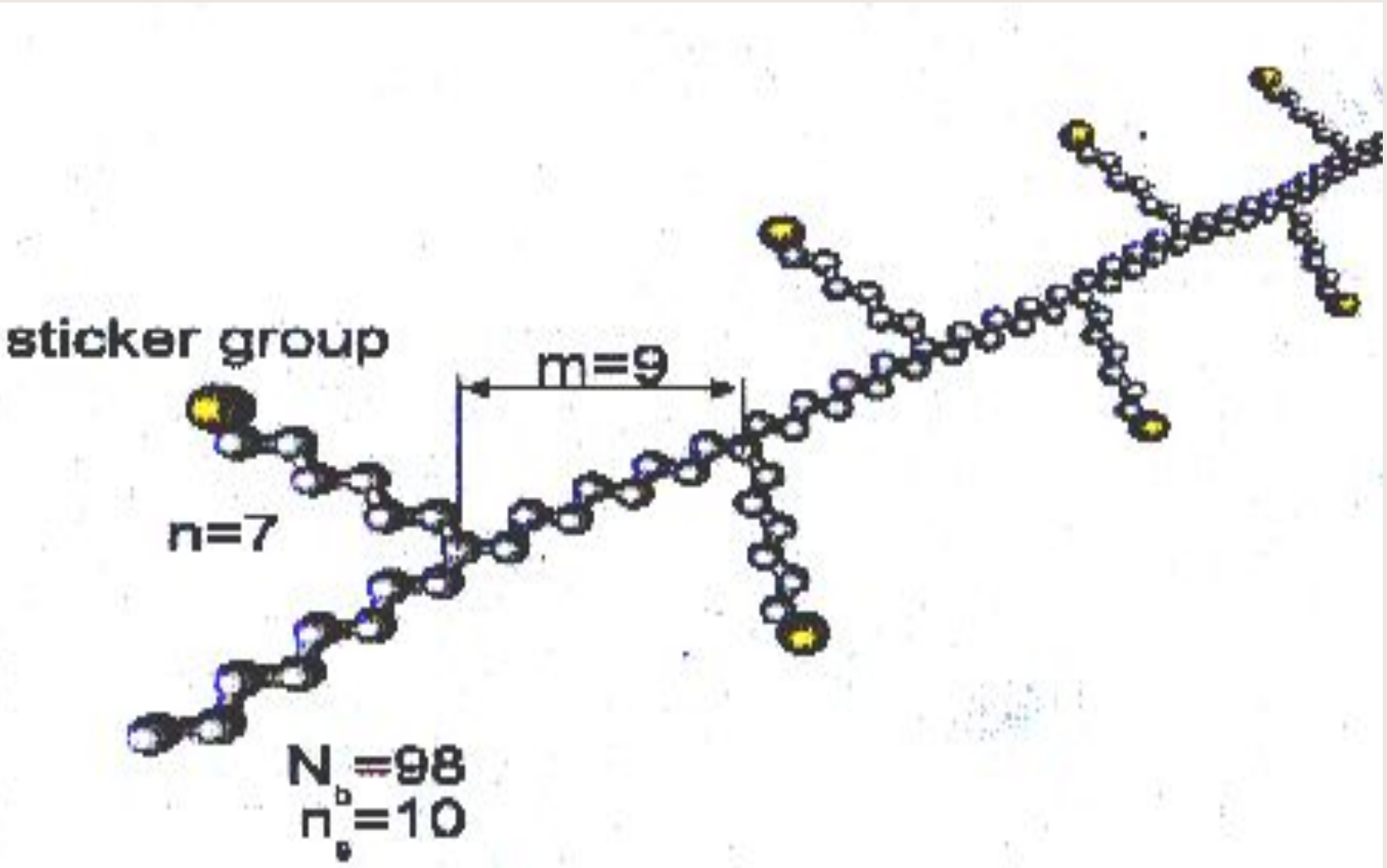




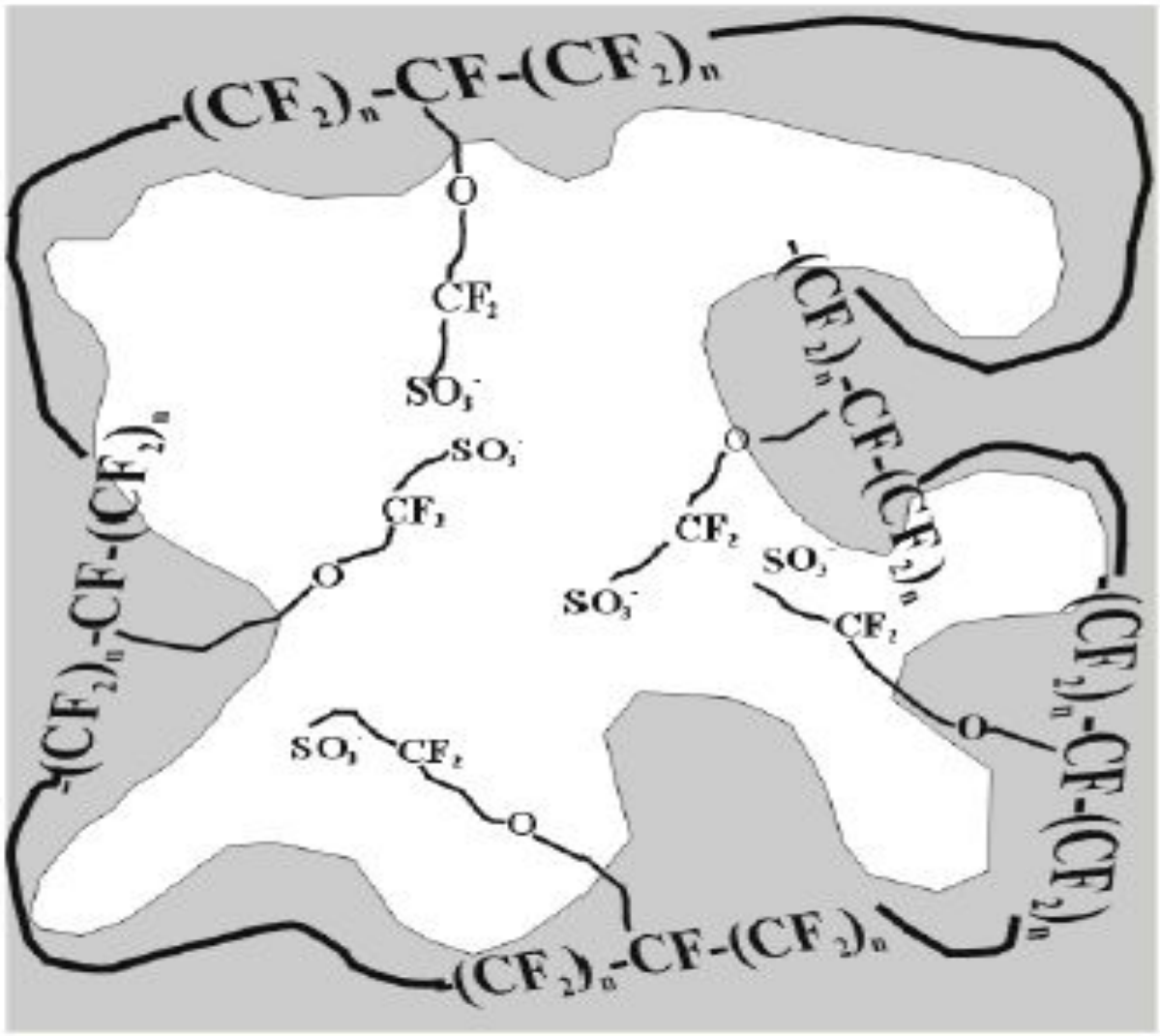
Полибензимидазол – высокотемпературная мембрана



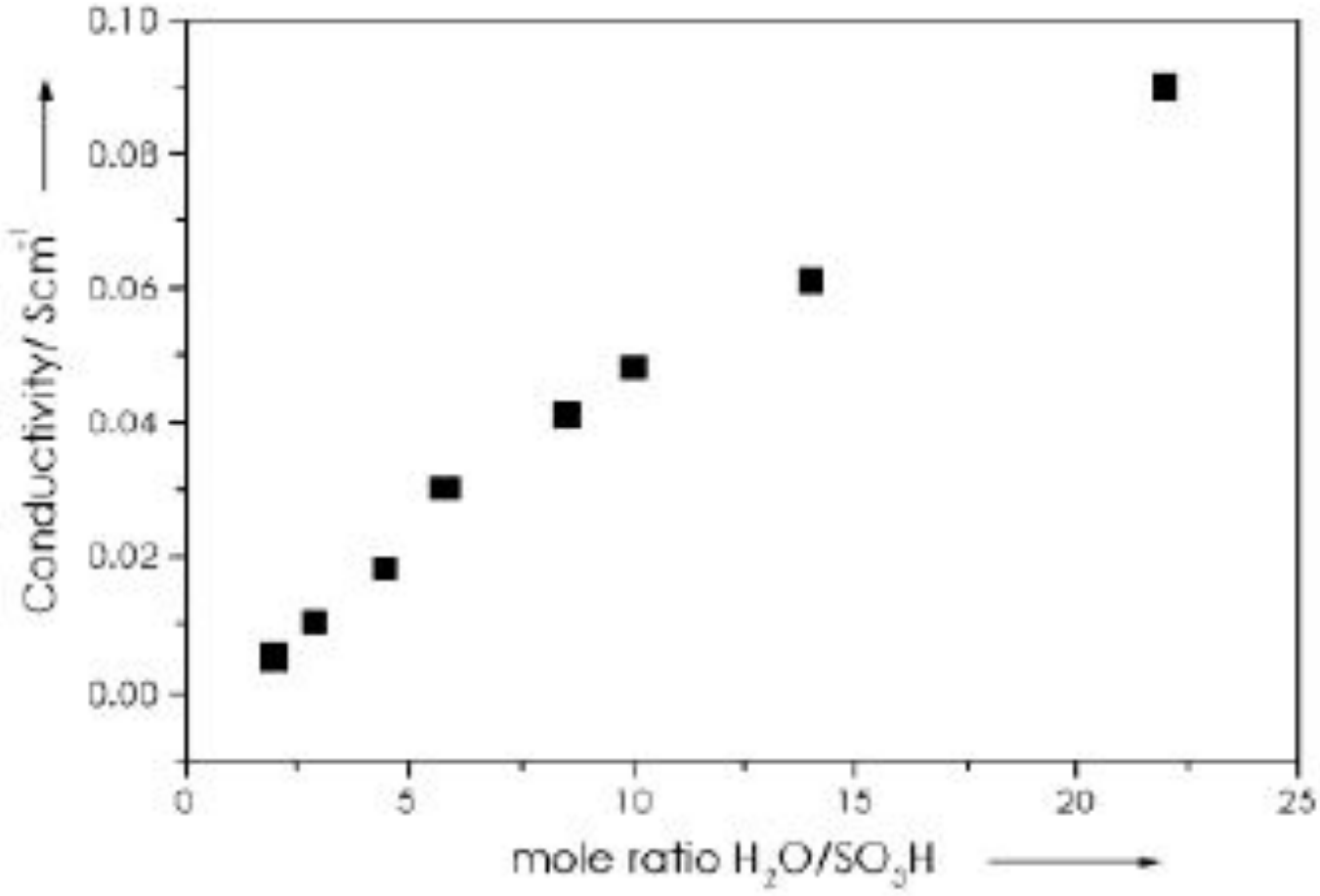
Полимерная цепь Nafion



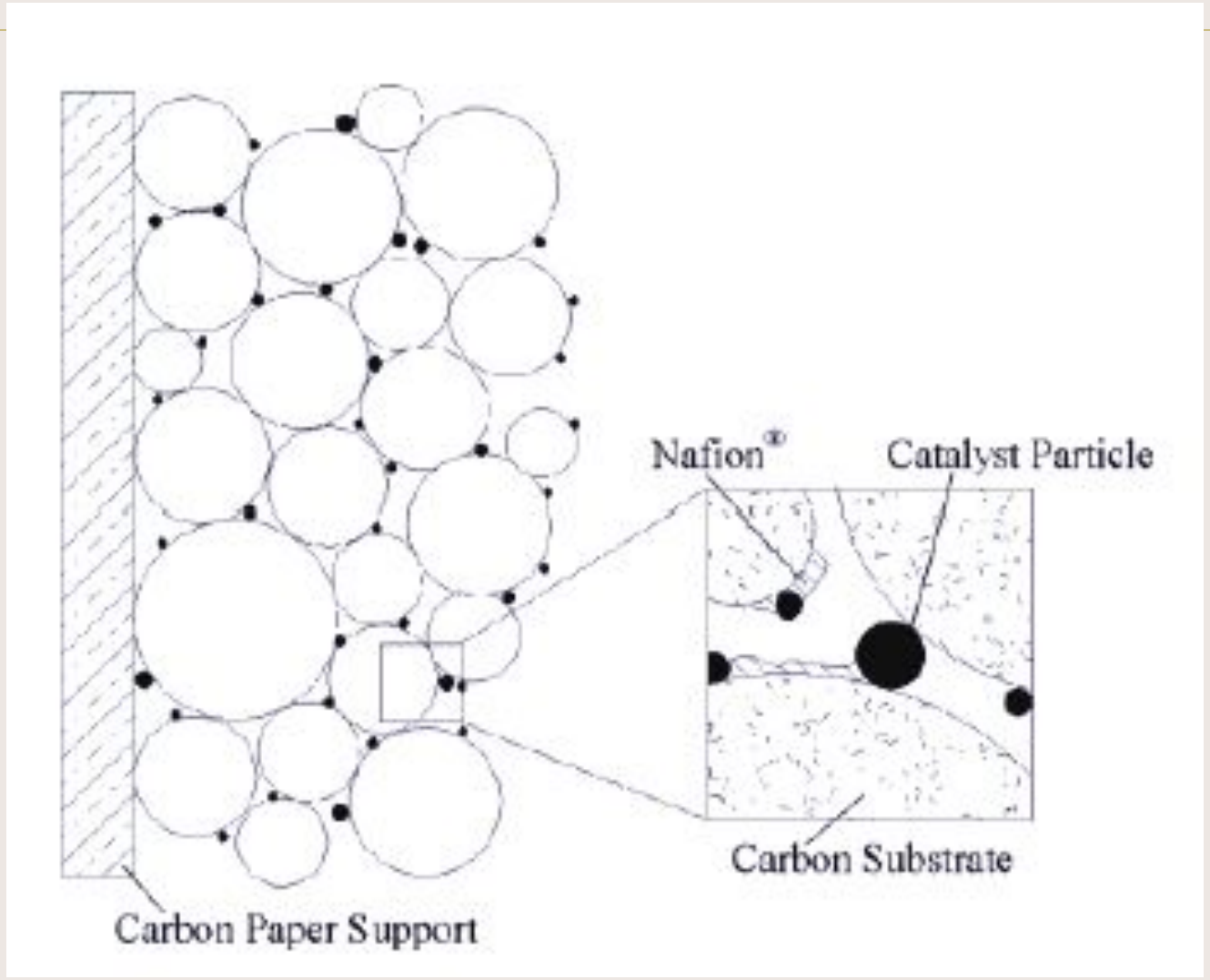
Нано-структура Нафиона



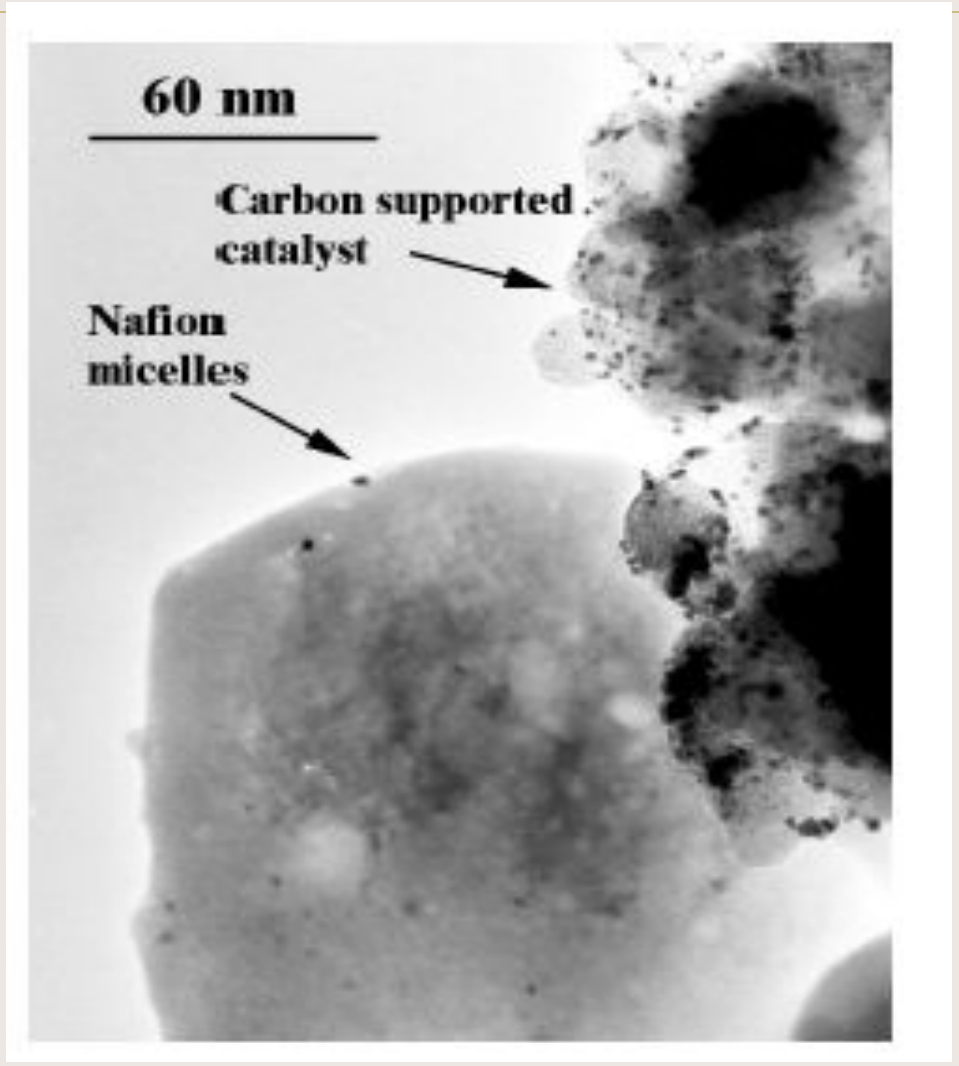
Влияние влажности на проводимость Нафиона



Структура каталитического слоя



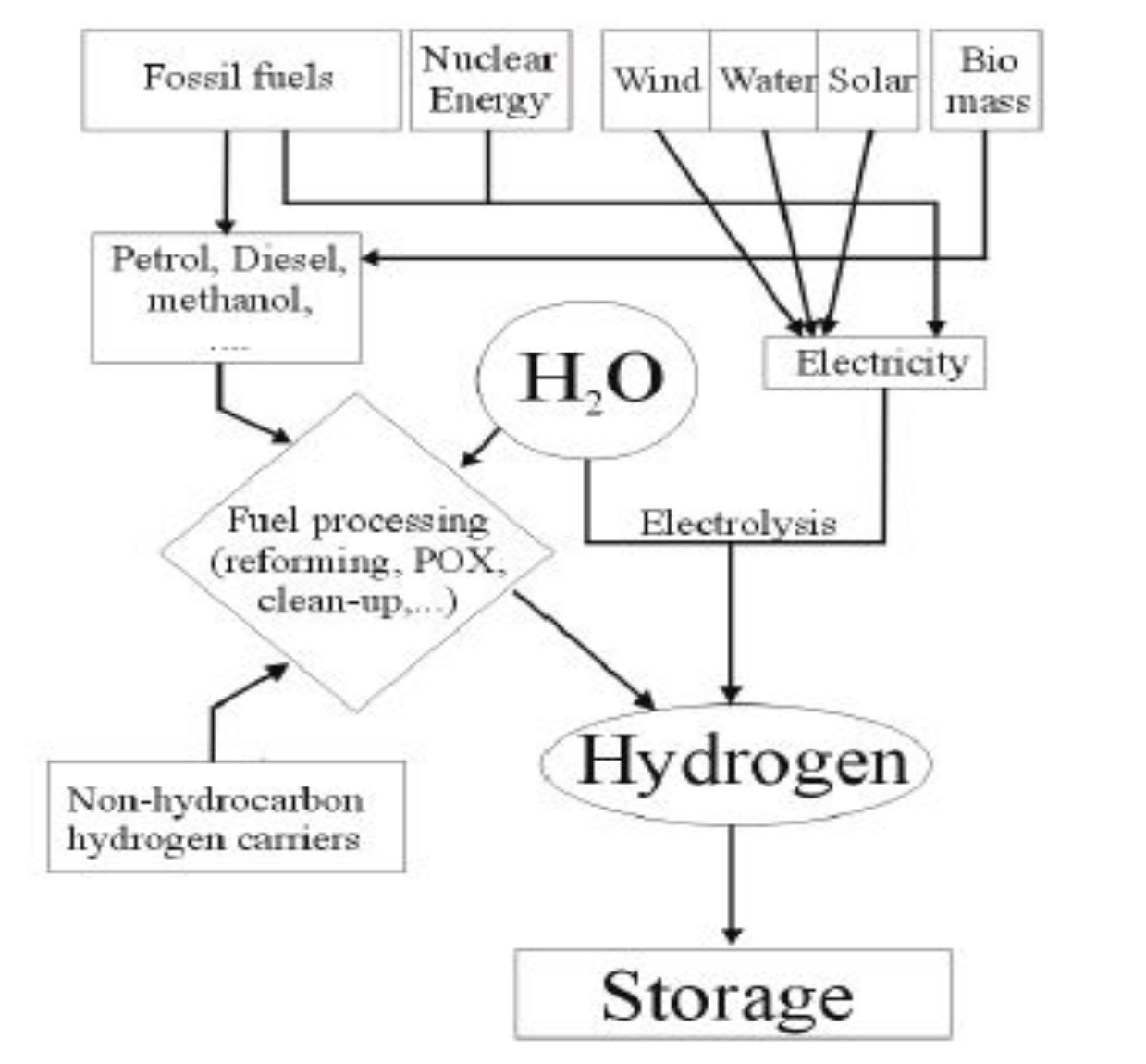
Структура каталитического слоя



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 (Не) реактора

Термохимический цикл в Не ядерном реакторе

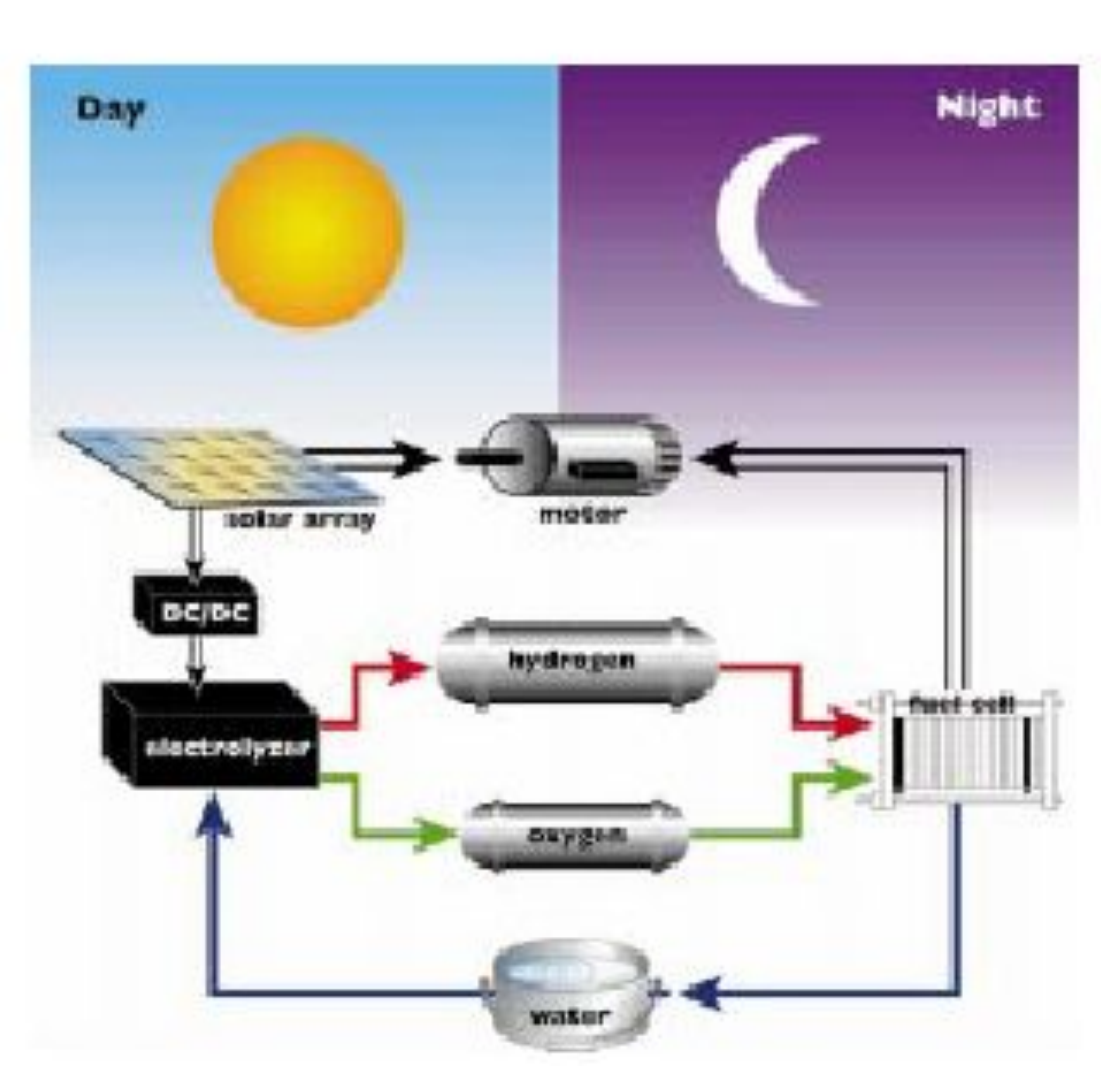
Источник энергии – Не (~1000°С)

$2H_2O + SO_2 + J_2 \square H_2SO_4 + 2HJ$ (при 900°)

$2HJ \square J_2 + H_2$ (при 450°С)

$H_2SO_4 + SO_2 + H_2O + 1/2O_2$ (при 850°С)

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

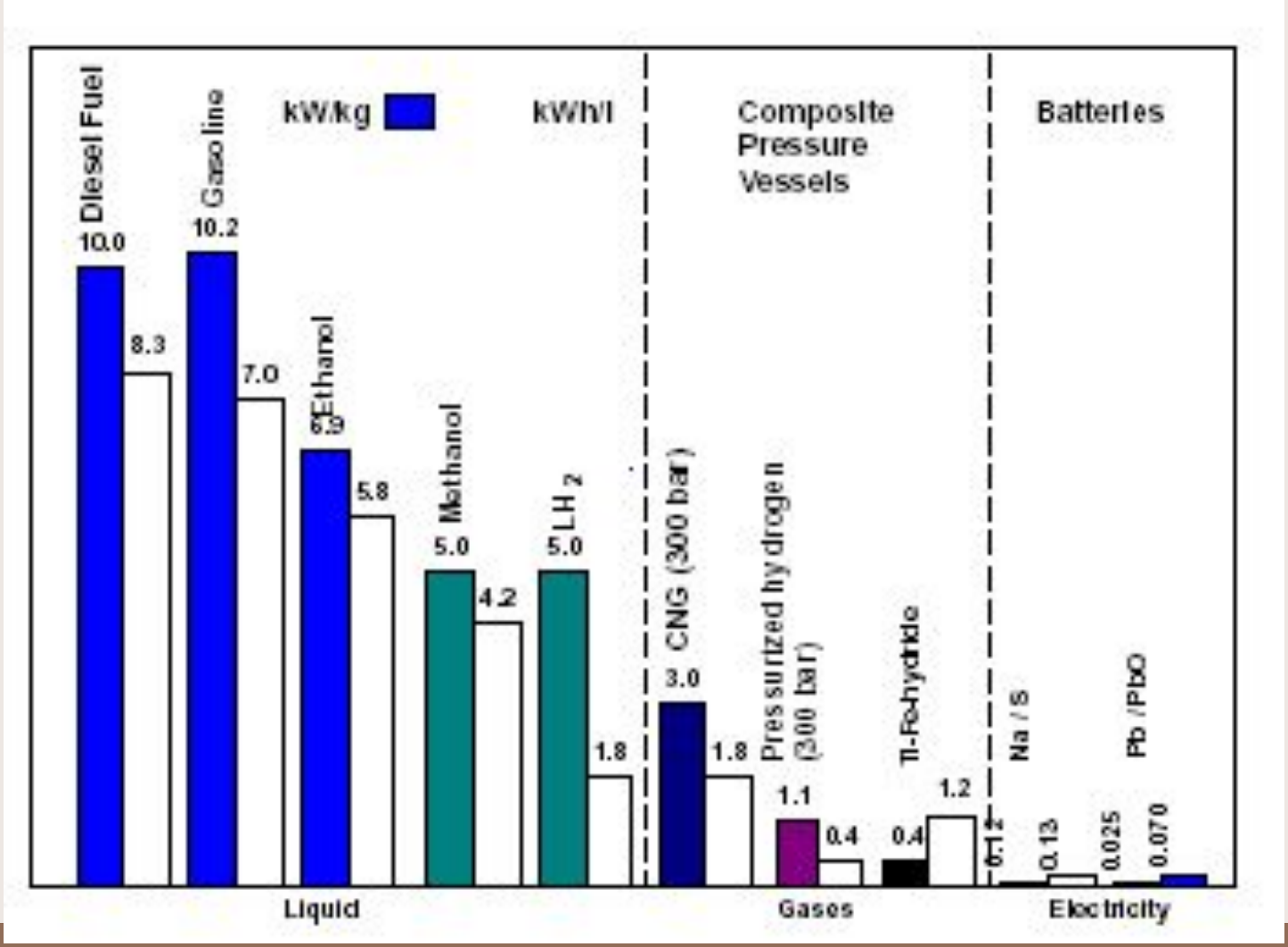
- **Адсорбционные**

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)