

**Электрохимическое окисление  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  
 $\text{CH}_3\text{COOH}$  при  $140\text{-}190\text{ }^\circ\text{C}$  с применением мембранно-  
электродного блока топливного элемента.**

**Модестов Александр Давидович**

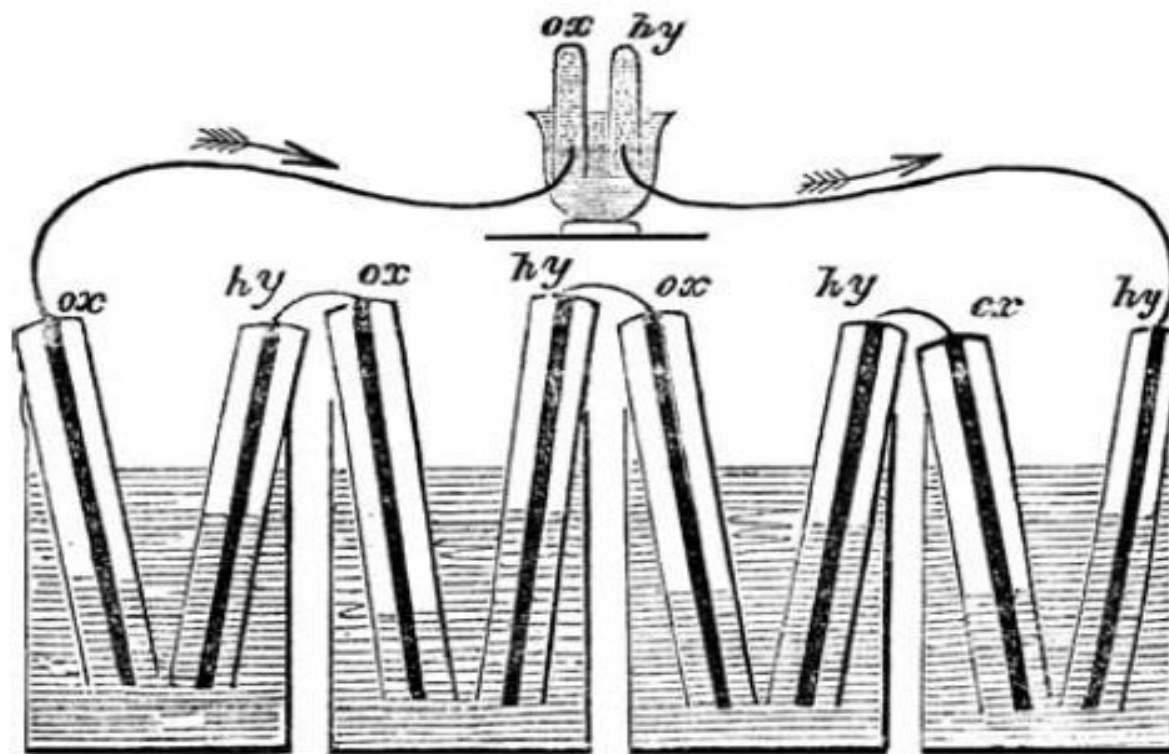
**Институт физической  
химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН**



## **Краткое содержание.**

- 1. Топливные элементы и их место среди других источников электроэнергии**
- 2. Лаборатория «электрокатализ и топливные элементы»**
- 3. Исследования в области ТЭ с ПБИ мембраной**
- 4. Электроокисление  
СО,  
метанола,  
уксусной кислоты и  
этанолa.**

Одна из первых батарей топливных элементов  
William Robert Grove 1838 Англия



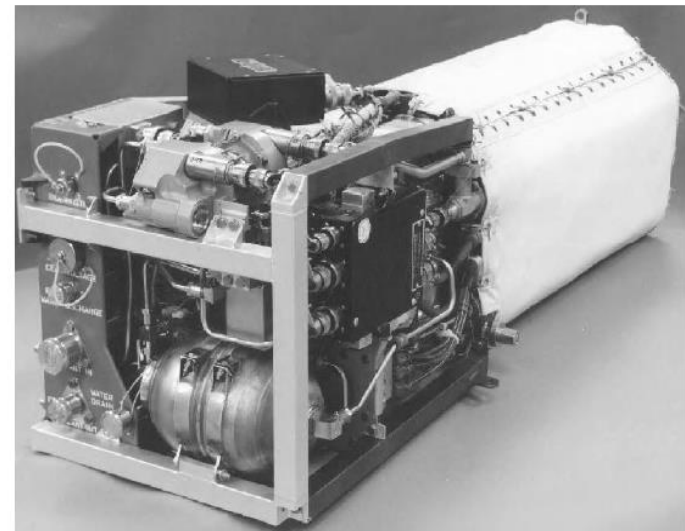
**Francis Thomas Bacon (1904-1992) с 6 кВт батареей топливных элементов 1959 г. , Cambridge University, Англия**





## Топливные элементы для программы полетов на Луну 1969-1972 Аполлон

**Топливный элемент Space Shuttle,  
США 12 кВт, 32 элемента, 120 кг**



Antares DLR-H2. BASF.

Источник тока батарея  
ТЭ - 25 кВт

Мембрана-  
полибензимидазол  
допированный  
фосфорной кислотой



# Дизель-электрическая подводная лодка U-212 с $H_2$ - $O_2$ топливным элементом, Германия





**Электромобиль с топливным элементом - Фольксваген Пассат на Олимпийских играх в Шанхае. Топливный элемент создан в Университете Тонгдзи, Шанхай.**





**Источник тока для солдата США включает картридж с метанолом, реактор для получения  $H_2$  и топливный элемент  $H_2$  - воздух**



**Прямой метанольно-воздушный топливный элемент EFOY- Германия. Используется для питания электронного оборудования океанских яхт, приборов наблюдения, пограничного контроля**



## Стоимость 1 Гигаджоуля энергии в США

электроэнергия- \$18;

нефть- \$13;

природный газ- \$3.4;

уголь- \$1.8

КПД электростанций США (паровая турбина)

33%

КПД газотурбинного двигателя + генератор ~200 МВт

< 40%

КПД комбинированного цикла (газовая турбина+паровая турбина) ~200 МВт

< 60%

КПД дизельного двигателя ~10 МВт

<55%

КПД бензинового двигателя

<40%

КПД ТЭ  $H_2$ -воздух с

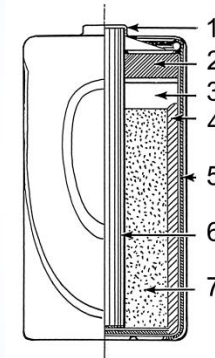
протон-проводящей мембраной

~ 40%

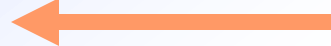
## **Достоинства водородо-воздушных топливных элементов с протон-проводящей мембраной**

- 1. КПД почти не зависит от номинала и от нагрузки. ТЭ мощностью 20 Вт имеет практически тот же КПД, что и ТЭ мощностью 200 кВт. При снижении нагрузки от номинала КПД почти не снижается. Для сравнения КПД бензинового мотора мощностью 200 Вт достигает 6% только в узком интервале оборотов двигателя.**
- 2. Бесшумность, присущая всем химическим источникам тока**
- 3. Отсутствие вредных и *горячих* выхлопных газов**
- 4. При наличии большого запаса топлива, удельные энергетические характеристики определяются удельными характеристиками топлива-аналогично двигателям внутреннего сгорания**
- 5. При производстве водорода из угля или природного газа его цена оказывается сравнимой с ценой бензина или диз. топлива.**

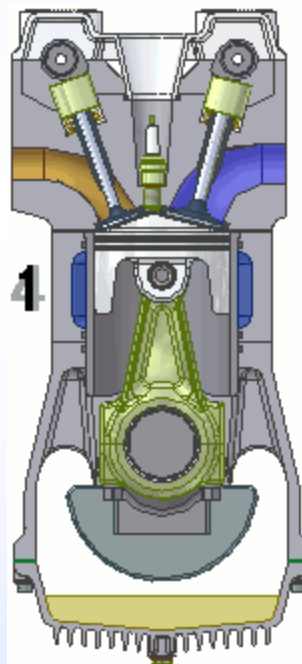
# Топливные элементы сочетают достоинства химических источников тока и двигателей внутреннего сгорания



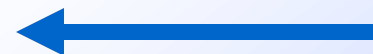
$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \dots$



в окружающую среду



Бензин из бака



Окислитель из окружающей среды

## **Недостатки водородо-воздушных топливных элементов с протон-проводящей мембраной**

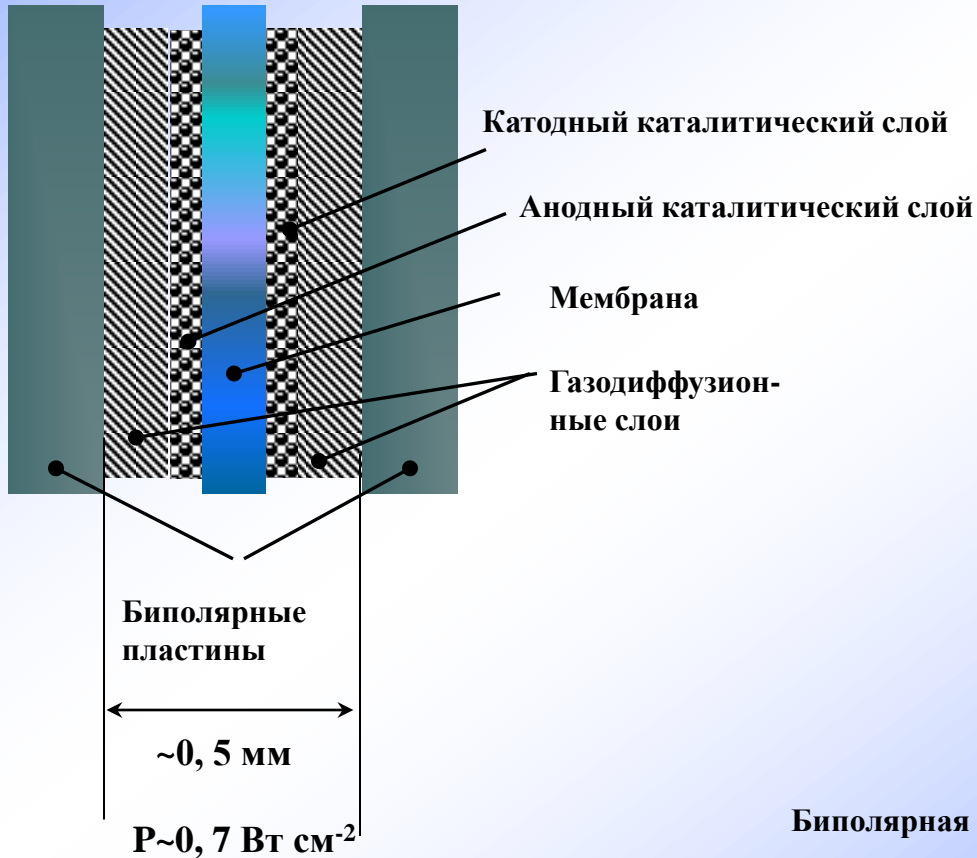
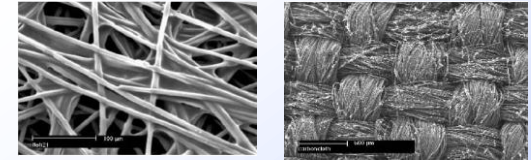
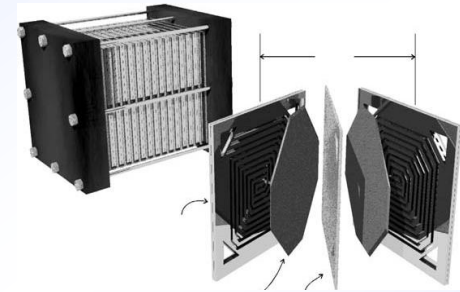
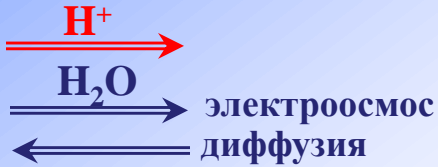
### **Высокая стоимость**

**Ограничивает области применения ТЭ в основном военными и космическими применениями.**

**В 2012 г. В Японии было продано 20 тыс. установок когенерации тепла и электричества с топливными элементами для индивидуальных домов. Из этого количества 20%- твердооксидные ТЭ, остальные ТЭ с протон-проводящей мембраной (Nafion).**

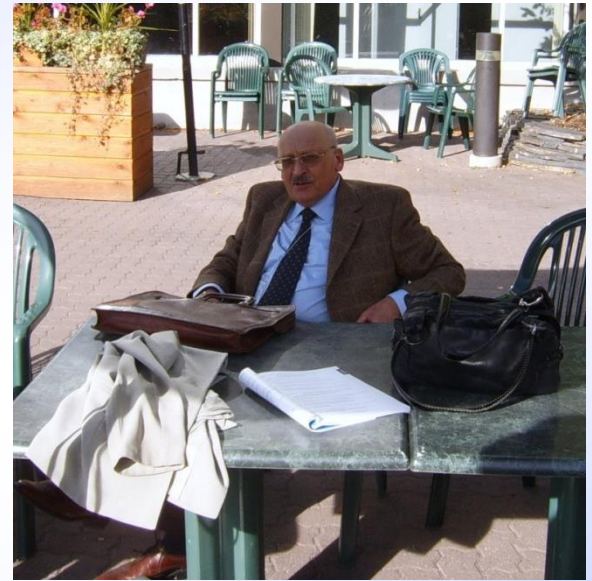
**В 2015 г. ожидается выпуск нескольких десятков тысяч электромобилей с ТЭ (Nafion).**

# Топливный элемент с протон-проводящей мембраной



Биполярная пластина

**Заведующий лабораторией «электрокатализ и топливные элементы» М.Р. Тарасевич**



**Основные направления**

**1. Создание новых электрокатализаторов для**

**щелочных и кислотных топливных элементов:**

- катализаторы восстановления кислорода (неплатиновые и на основе платиновых сплавов),
- катализаторы окисления метанола, этанола.

**2. Создание мембранно-электродных блоков топливных элементов:**

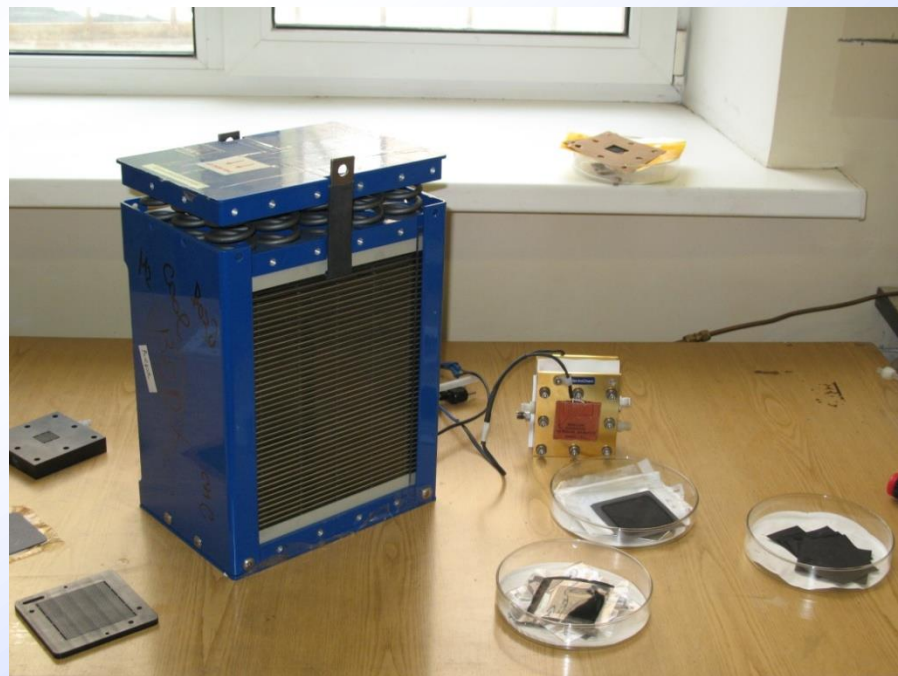
- для щелочных ТЭ водород-воздух и спиртово-воздушных ТЭ.
- для кислотных ТЭ- водородо-воздушных ТЭ с мембранами типа Nafion и мембранами из полибензимидазола, допированного фосфорной кислотой

**В лаборатории имеются гранты РФФИ и договор с Крыловским Государственным Научным Центром в Санкт-Петербурге.**



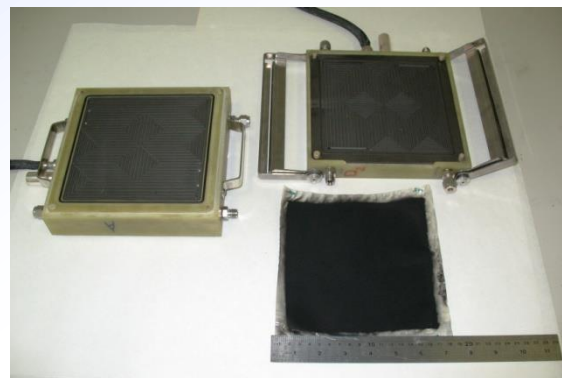
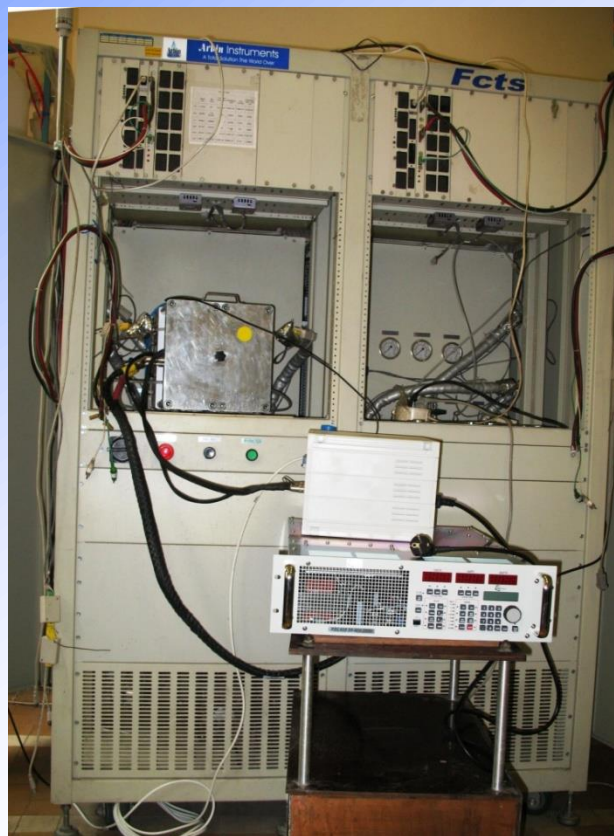
**Установки Pine Instruments  
вращающийся диск с кольцом,  
Solartron, PARSTAT**

**Батарея топливных элементов**





# Испытательный стенд Arbin и 225 см<sup>2</sup> испытательная ячейка QuickConnect на ток до 400 Амп



25 см<sup>2</sup> QuickConnect



**Испытательные  
стенды  
топливных  
элементов  
Electrochem и  
Hydrogenics**

**Автоматический пресс Carver**



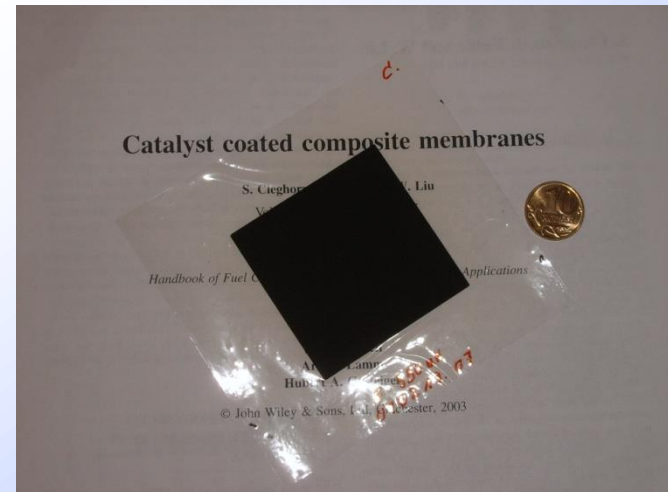
**Планетарная мельница -Pulverisette**



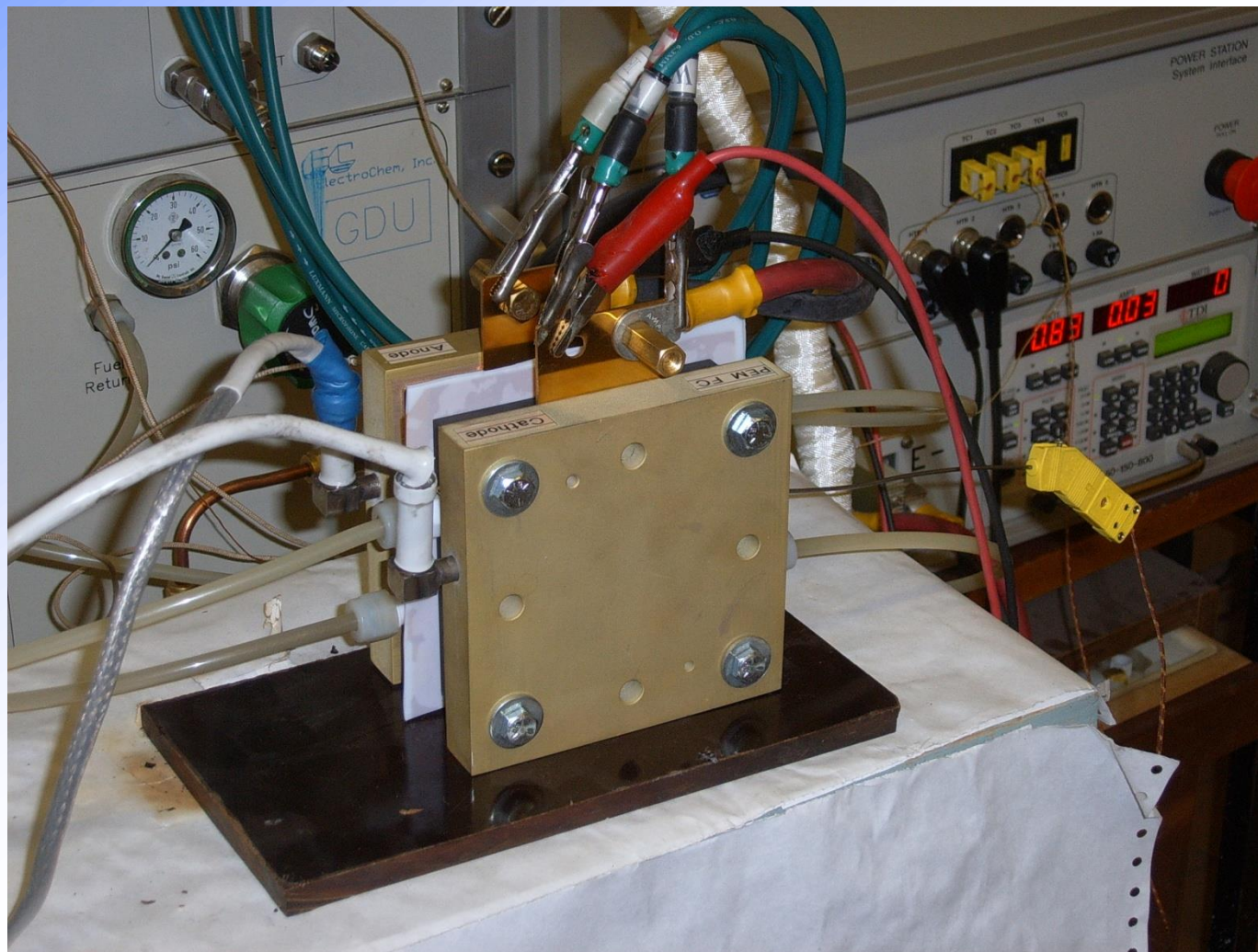
## Принтер трафаретной печати EKRA



**Мембрана Nafion с нанесёнными  
катодным и анодным  
каталитическими слоями**



## Испытательный ячейка



## **Топливный элемент с мембраной из допированного фосфорной кислотой полибензимидазола (ПБИ)**

**ТЭ с мембраной типа Nafion работает при температурах 60-90 °С. Для этого ТЭ необходим водород с содержанием СО не более 2-5 ppm**

**ТЭ с ПБИ-Н<sub>3</sub>РO<sub>4</sub> мембраной работает при температурах 140-180 °С. Для этого ТЭ может быть использован водород с содержанием СО до 5%.**

**Водород такого качества может быть получен из углеводородов или природного газа в сравнительно простом топливном конвертере**

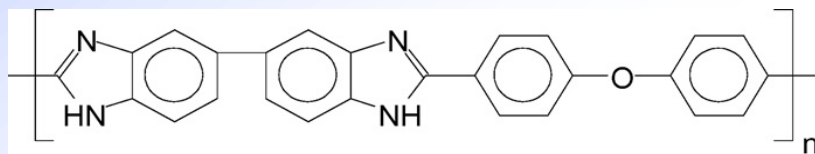
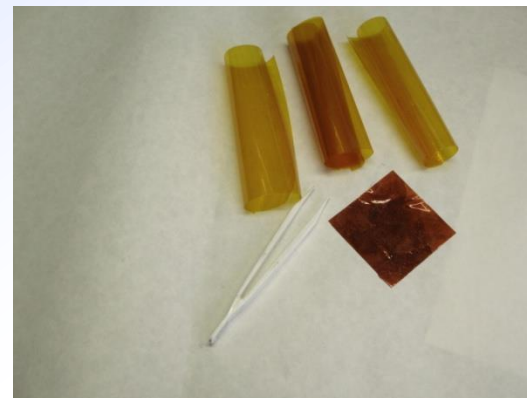
**Реформат обычно содержит ~50-70% Н<sub>2</sub>, ~30% СО<sub>2</sub>, ~1-3% СО + пары воды, N<sub>2</sub>**

**ТЭ с ПБИ-Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub> мембраной и конвертером углеводородного топлива (природного газа) номинальной мощностью до 3 кВт имеет КПД выше, чем у дизель-генератора.**

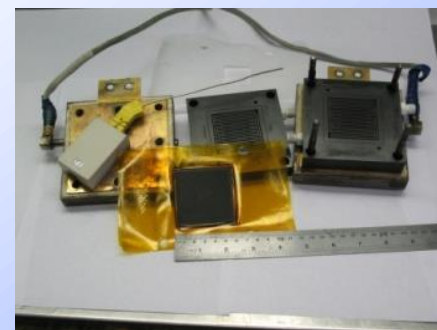
**Источники тока такой мощности нужны для индивидуальных домов, телекоммуникационного оборудования, различных вспомогательных энергетических установок**



**Выдерживание ПБИ пленки в  $\text{H}_3\text{PO}_4$   
приводит к ее набуханию с получением  
протон-проводящей мембраны  $\sim 90\% \text{H}_3\text{PO}_4$**



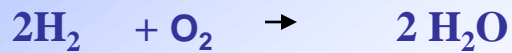
**поли [2,2-дифенилоксид-5,5-бидензимидазол]**





# Мембранно-электродный блок ТЭ с ПБИ- $\text{H}_3\text{PO}_4$ мембраной

Рабочая температура 140-180 °С

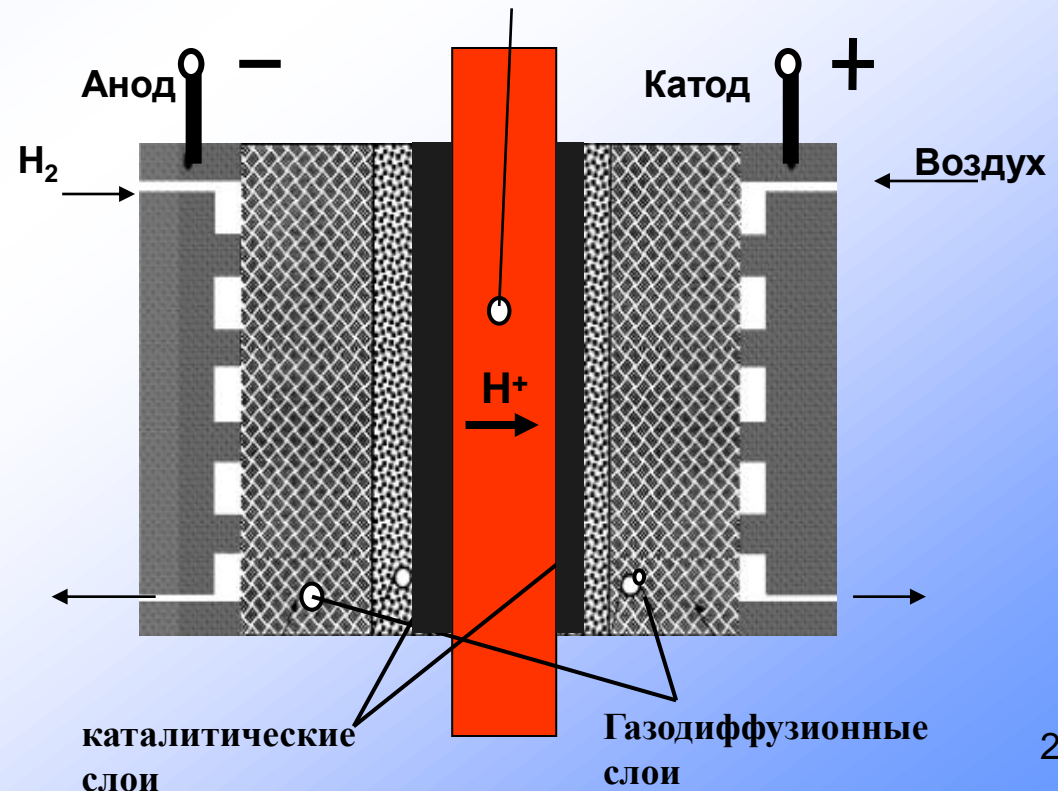


Катализатор Pt/C,

Pt-сплав/C

загрузка Pt  $\sim 1 \text{ мг см}^{-2}$

Протон-проводящая  
мембрана ПБИ- $\text{H}_3\text{PO}_4$



## Основные направления наших исследований в области ТЭ с ПБИ-Н<sub>3</sub>РO<sub>4</sub> мембраной:

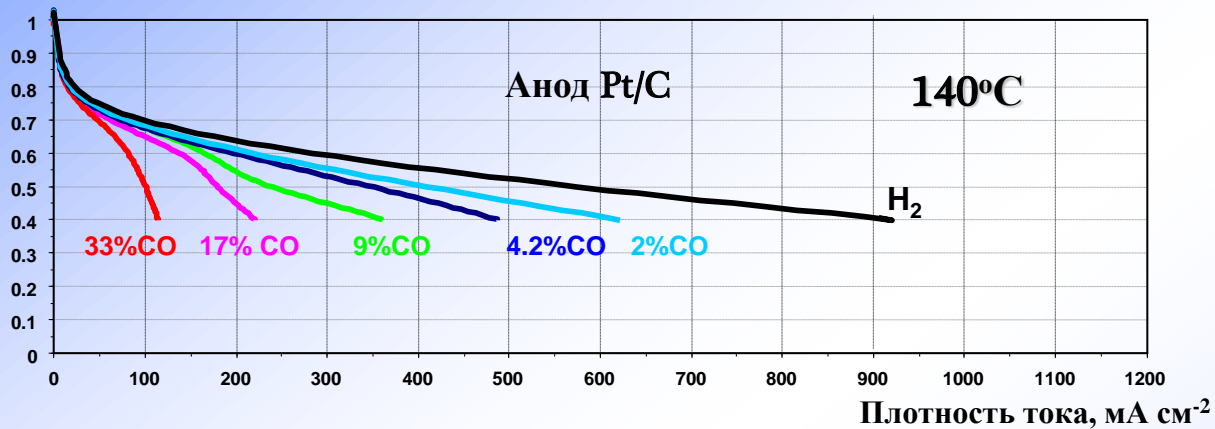
1. Оптимизация Мембранно-Электродного Блока. Особое внимание уделяется повышению толерантности к примеси СО в водородном топливе.
2. Экстракция водорода из синтез-газа и реформата.
3. Электроокисление  
СО,  
Метанола,  
Этанола,  
Уксусной кислоты.

# Нагрузочные кривые МЭБ Тolerантность к примеси CO в водородном топливе

Топливо -  $H_2 + CO$

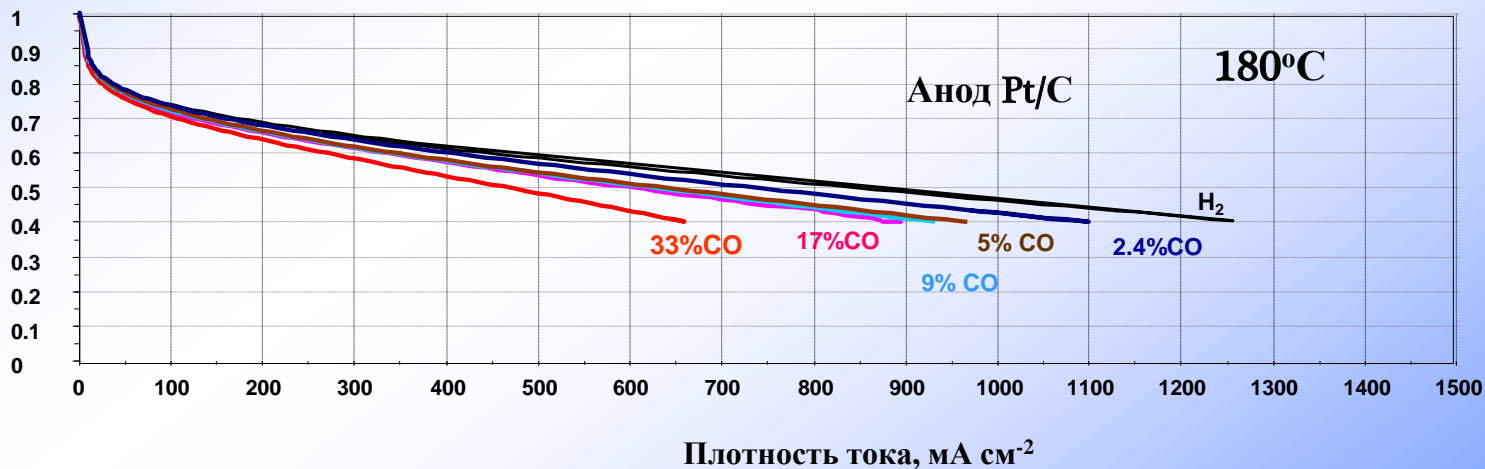
Окислитель-воздух

Напряжение, В



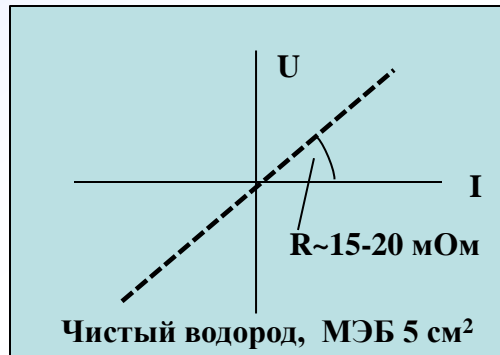
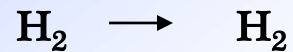
Атмосферное  
давление

Напряжение, В



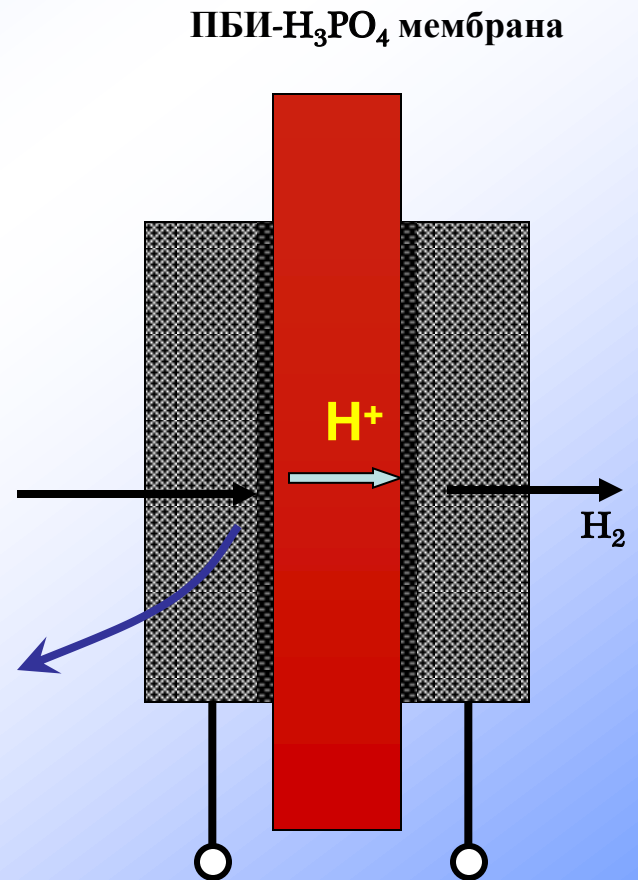
# Электрохимическая экстракция водорода из реформата

Идея простая и довольно старая



газ на очистку  $\text{H}_2 + \text{CO} + \text{CO}_2$

Остаточный газ-  
 $\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2$

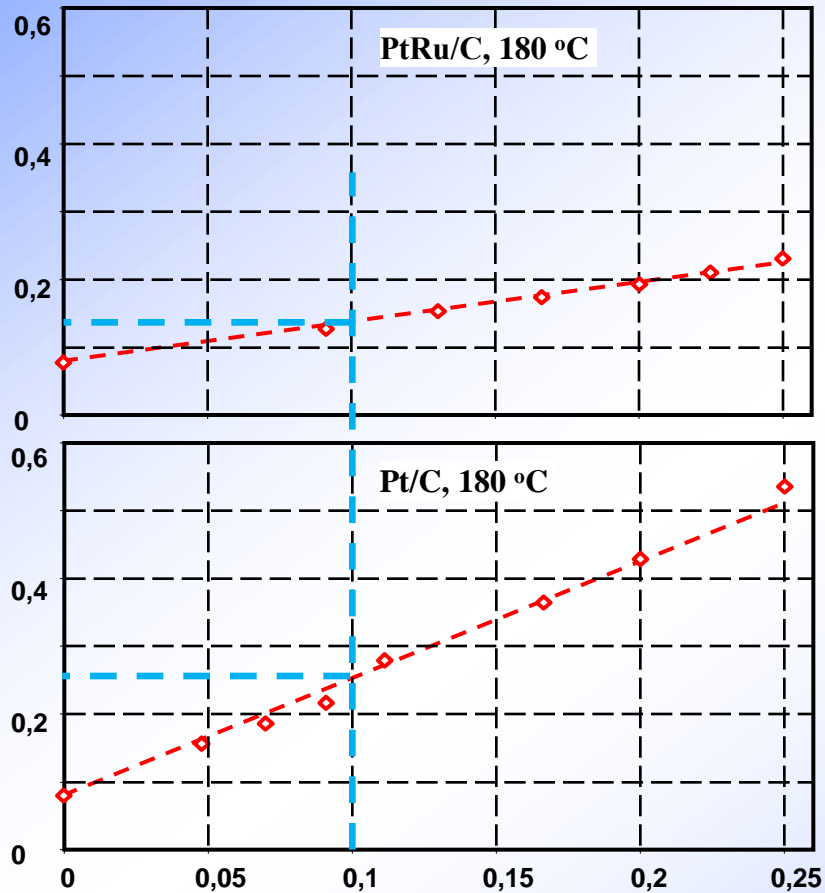


Напряжение от внешнего источника тока  $E$

# Электрохимическая экстракция чистого водорода из реформата

## Зависимость напряжения на МЭБ от состава исходной смеси $H_2$ -CO при гальваностатической экстракции

Напряжение на МЭБ, В



0.8 А см<sup>-2</sup> – плотность тока экстракции

парциальное давление CO в смеси  $H_2$ -CO, бар (общее давление 1 бар)

## **Электрохимическая экстракция чистого водорода из реформата**

**Чистота экстрагированного водорода определяется скоростью диффузии примесей (CO) через мембрану**

**Концентрацию CO в получаемом водороде определяли газовой хроматографией**

**Все потери энергии (электроэнергия+ теплосодержание остаточного газа) при экстракции водорода из смеси 2.5 CO – 97.5 H<sub>2</sub> составили~ 26%**

*Электрохимическое окисление*

*CO,*

*метанола,*

*уксусной кислоты и*

*этанола*

*с применением МЭБ с ПБИ-  $H_3PO_4$  мембраной.*

*Температура 130-190 °С.*

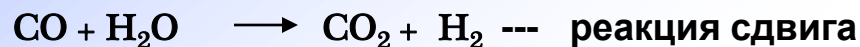
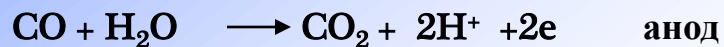
## ***В чем заключается специфика использования МЭБ с ПБИ- $\text{H}_3\text{PO}_4$ мембраной?***

- 1. Температура 130-190 °С, скорость окисления достаточно высока для измерения стационарных токов окисления СО и уксусной кислоты.**
- 2. Реагенты (СО, спирты, уксусная кислота, вода) подаются в виде газов или паров, расход их контролируются с помощью испытательного стенда топливных элементов. Жидкие реагенты (спирты, уксусная кислота) подаются шприцевым насосом в испаритель, расположенный непосредственно перед испытательной ячейкой.**
- 3. Электролитом является практически безводная  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Содержание воды определяется условиями эксперимента. Перед реакцией реагенты растворяются в  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , содержащейся в каталитическом слое МЭБ.**
- 4. Устройство МЭБ позволяет в определённых случаях осуществить полное окисление подаваемого спирта и определить количество электронов, затраченных на окисление одной молекулы.**
- 5. МЭБ имеет очень низкое сопротивление. Если на противоэлектроде Pt катализатор и на противоэлектрод подавать водород, то напряжение на МЭБ почти равно потенциалу анода против водородного электрода сравнения.**

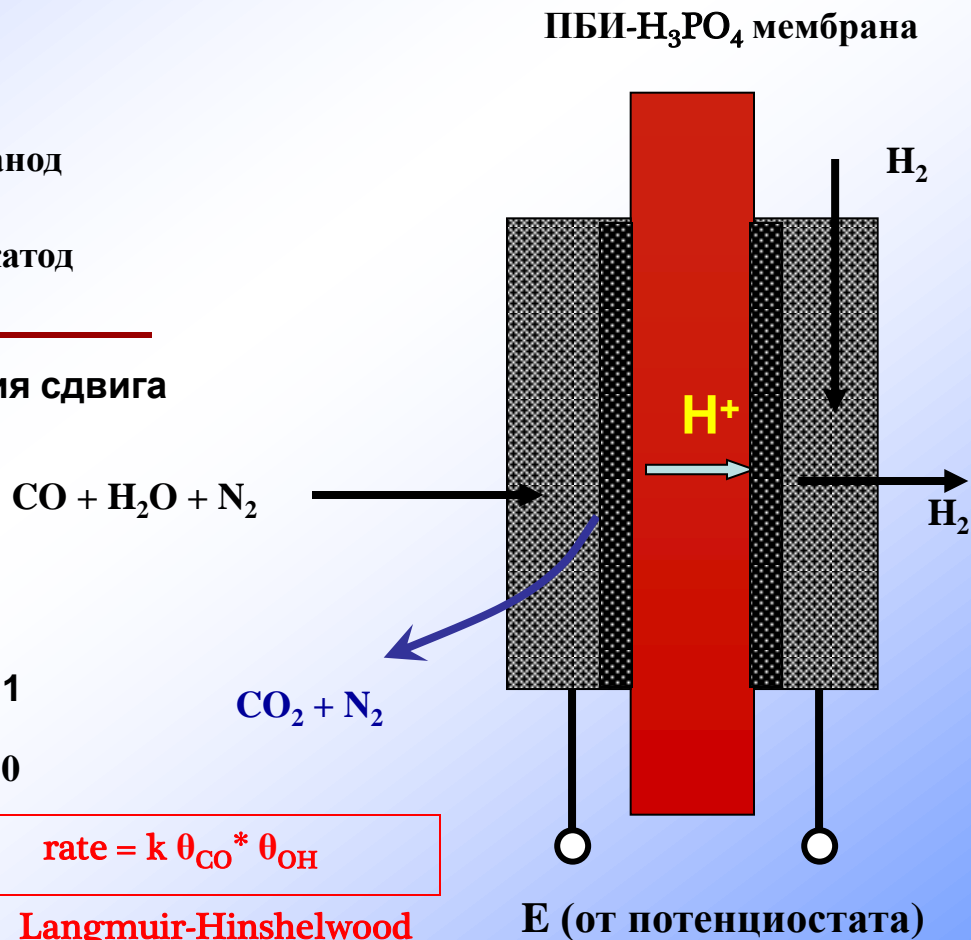
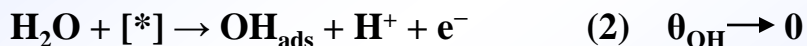


# Электроокисление CO с использованием МЭБ с ПБИ- H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> мембраной

Температура 130-190 °C

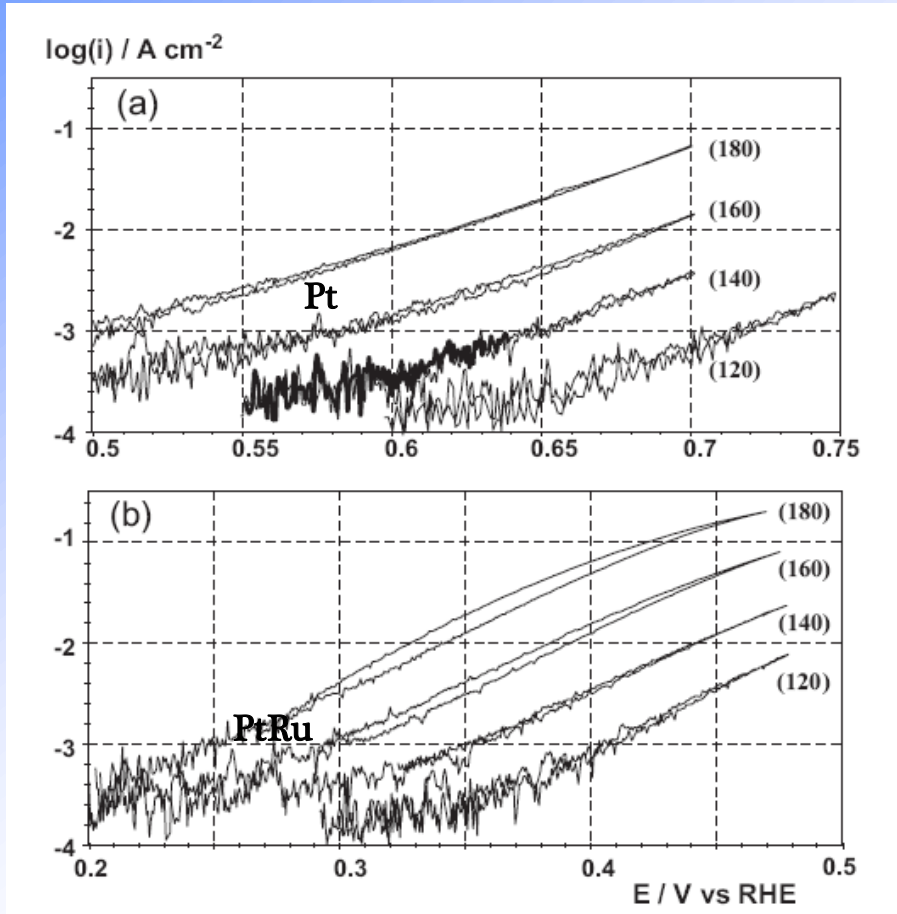


## Упрощенная общепринятая схема



# Электроокисление CO с использованием МЭБ с ПБИ- $\text{H}_3\text{PO}_4$ мембраной

Температура 130-190 °C



Были определены порядки реакции

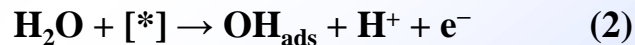
- по отношению к парциальному давлению  $\text{CO}$  (отрицательный, близок к нулевому)

- по отношению к парциальному давлению  $\text{H}_2\text{O}$  (первый порядок)

Активность PtRu выше активности Pt  
приблизительно в 2000 раз

Вольтамперометрия при развертке  $1 \text{ мВ с}^{-1}$  и ниже.

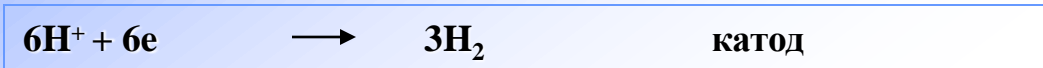
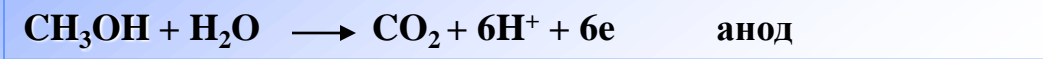
$$i = 2F k k_1 P_w \exp[(E - E^0)F/RT]$$



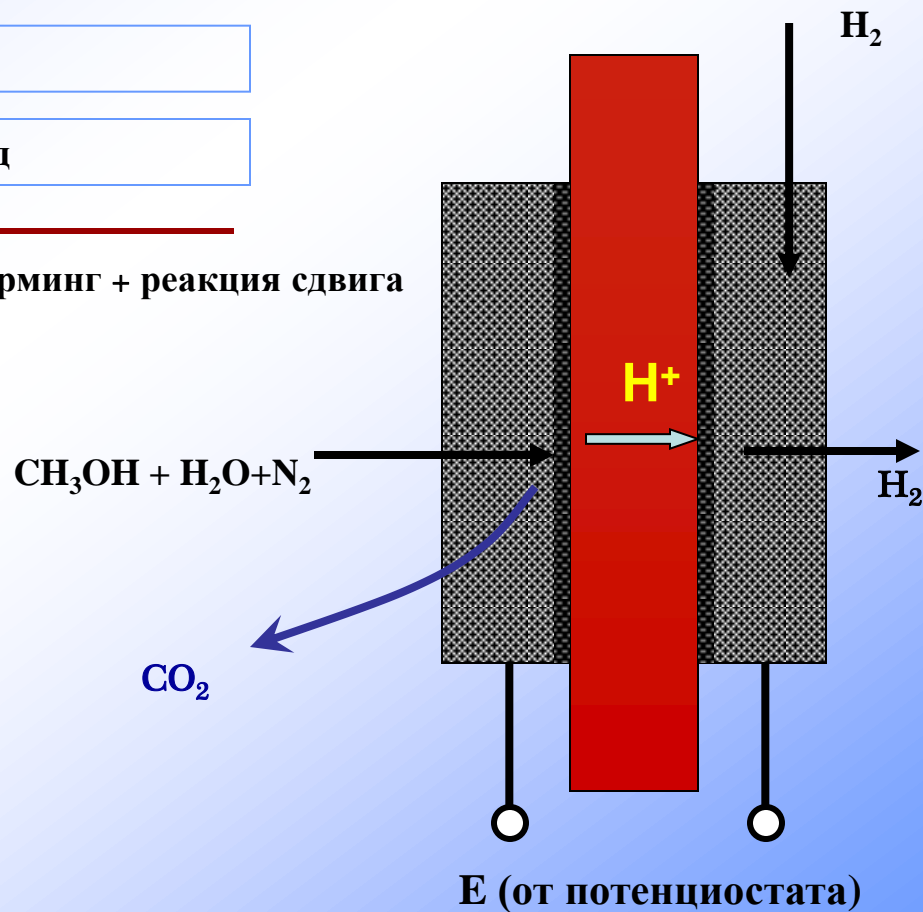
# Электроокисление метанола с использованием МЭБ с ПБИ-Н<sub>3</sub>Р<sub>4</sub> мембраной

Температура 130-190 °С

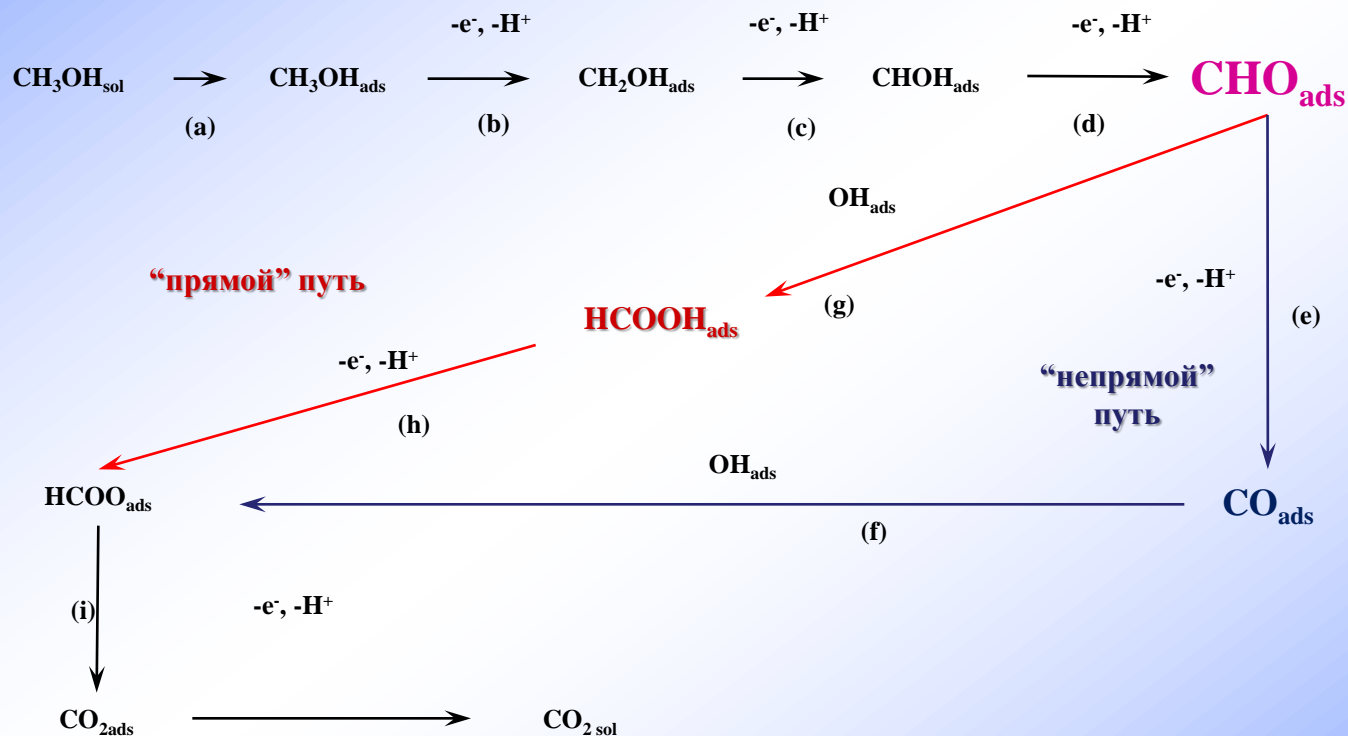
ПБИ-Н<sub>3</sub>Р<sub>4</sub> мембрана



Определяли порядки реакции по давлению паров метанола и воды

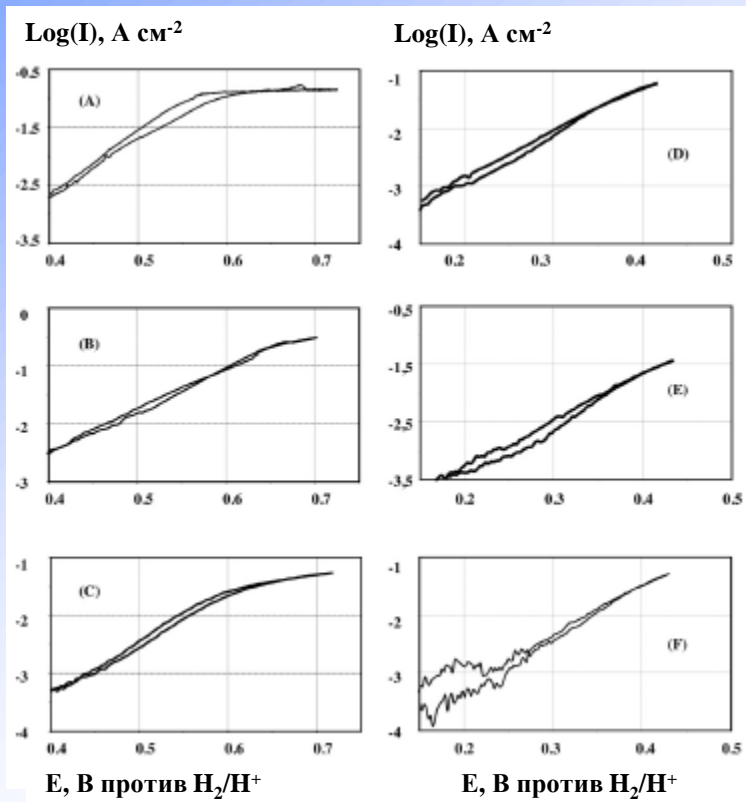


## Упрощённая общепринятая последовательность реакций электроокисления метанола на платиновых металлах



# Электроокисление метанола с использованием МЭБ с ПБИ- $\text{H}_3\text{PO}_4$ мембраной

Температура 130-190 °С, Pt и PtRu



Первый порядок по давлению паров воды.

Положительный, но близкий к нулю порядок по парам метанола

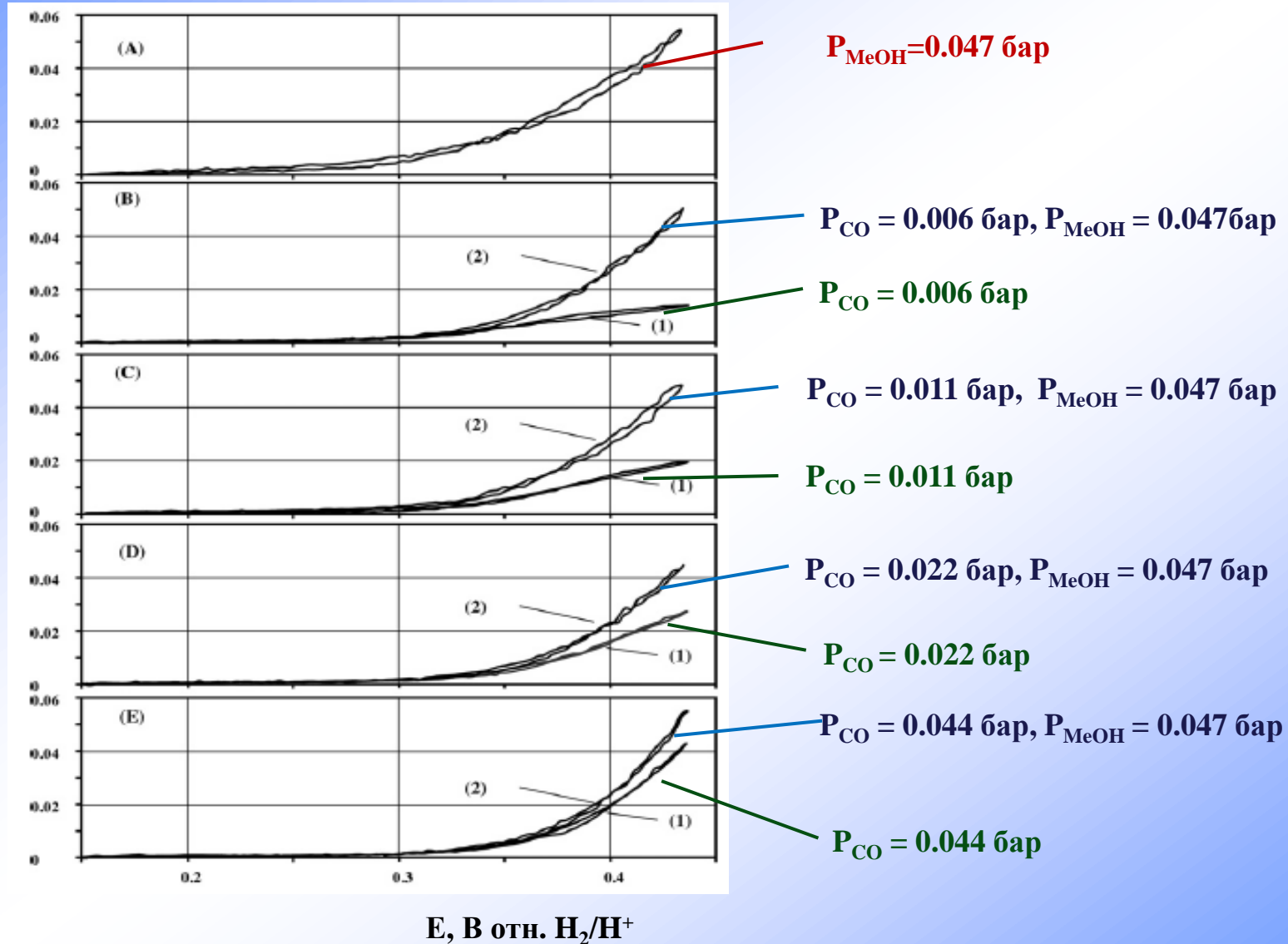
В реакции электроокисления метанола активность PtRu выше активности Pt приблизительно в 100 раз

В реакции электроокисления CO активность PtRu выше активности Pt приблизительно в 2000 раз

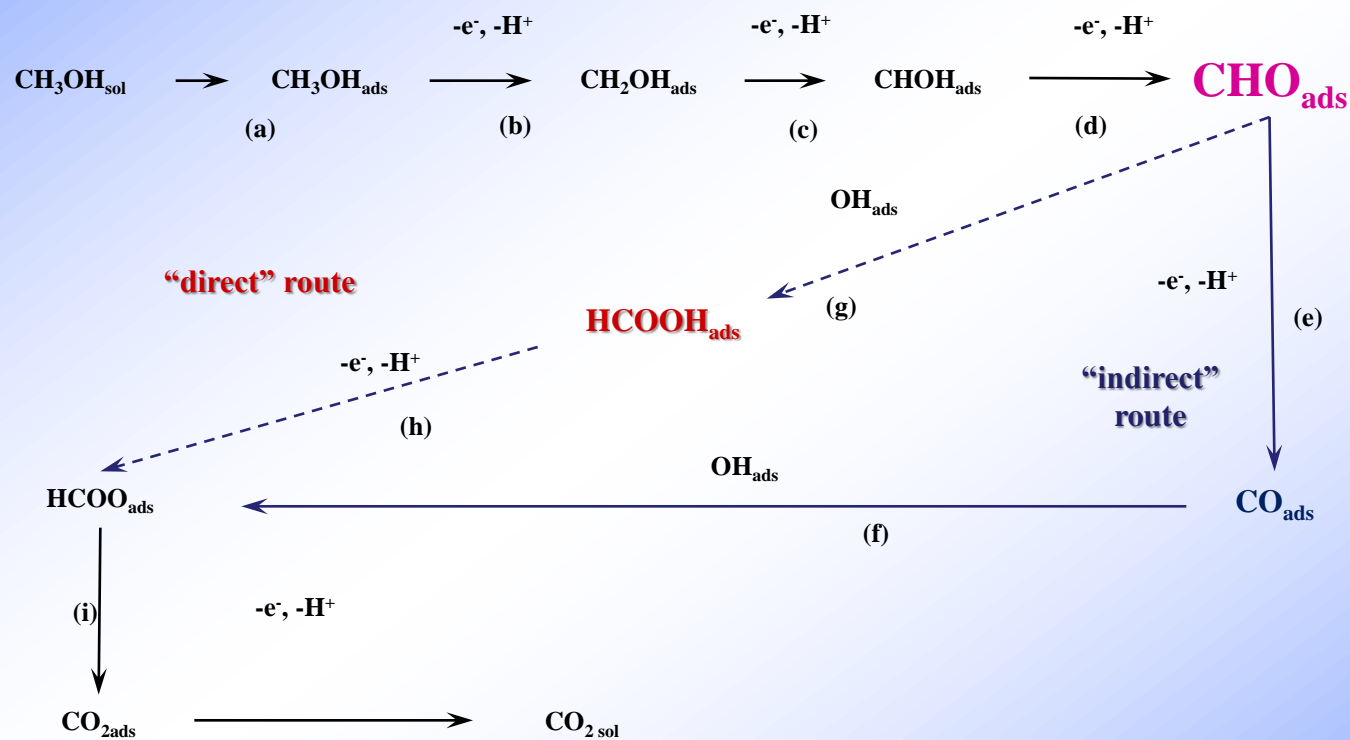
# Электроокисление Метанола в присутствии СО на PtRu с использованием МЭБ с ПБИ- $\text{H}_3\text{PO}_4$ мембраной

$I, \text{A cm}^{-2}$

PtRu 140 °C,  $P_w=0.093$  бар



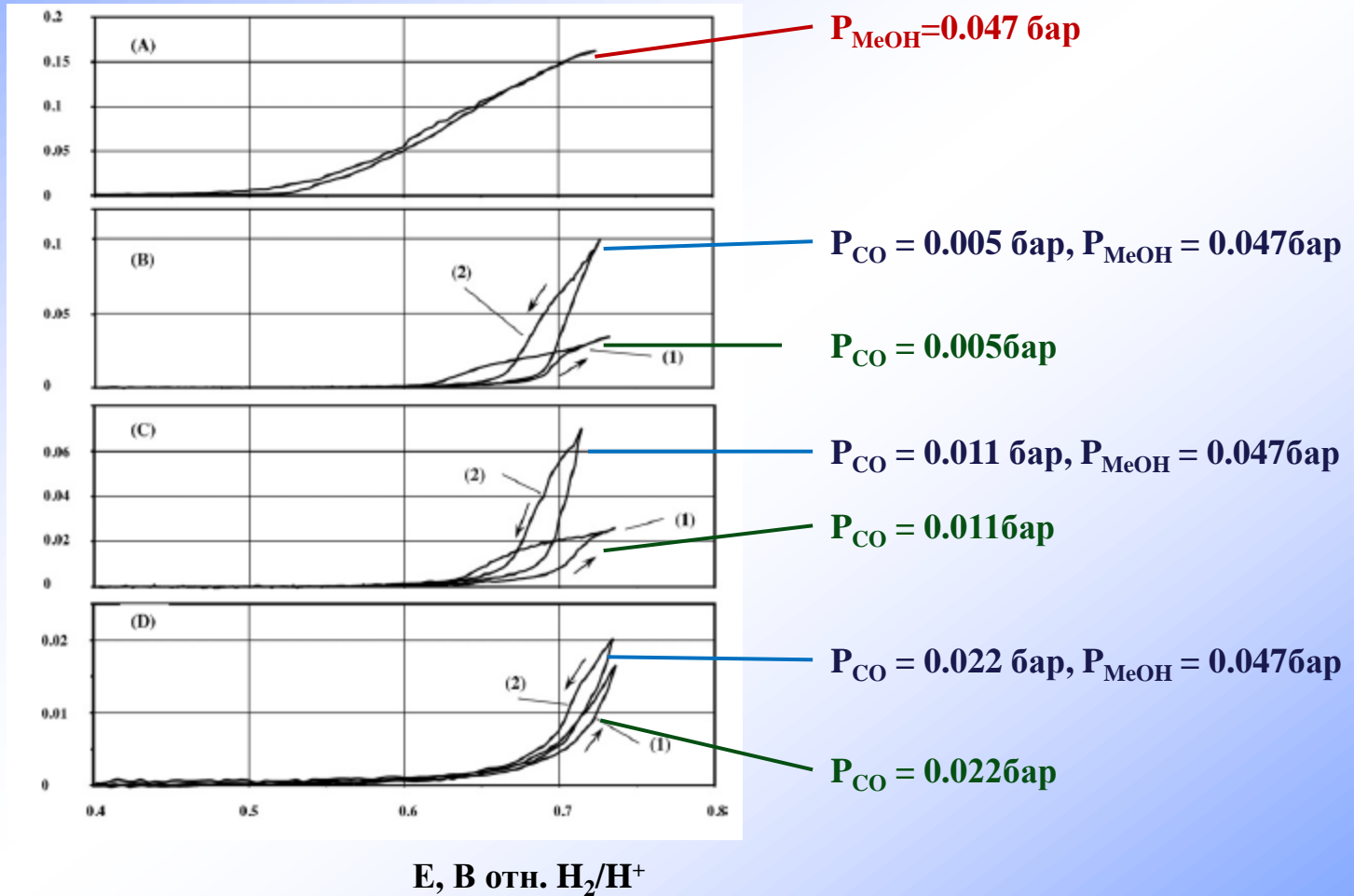
## Упрощенная последовательность реакций электроокисления метанола на PtRu



# Электроокисление МЕТАНОЛА в присутствии СО на Pt с использованием МЭБ с ПБИ- $\text{H}_3\text{PO}_4$ мембраной

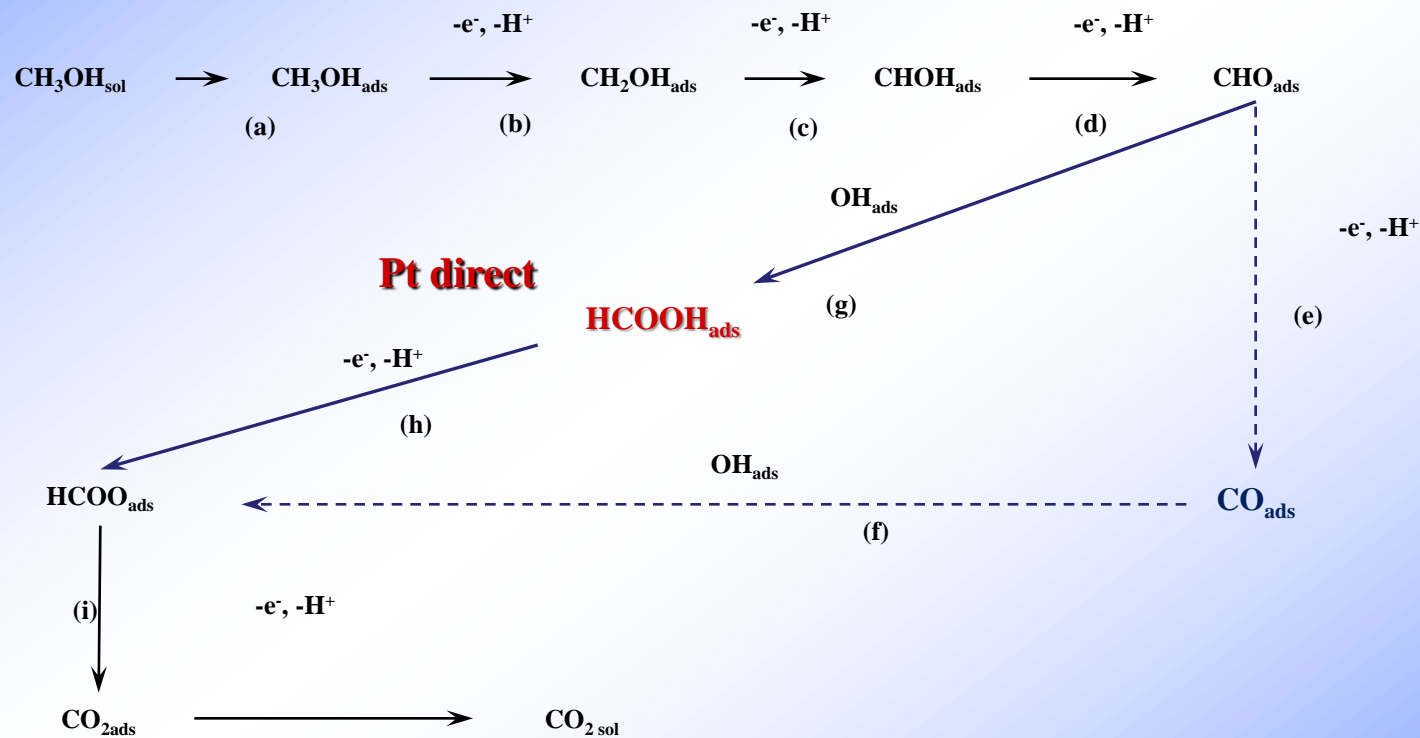
$I, \text{A cm}^{-2}$

Pt 140 °C,  $P_w=0.093$  бар



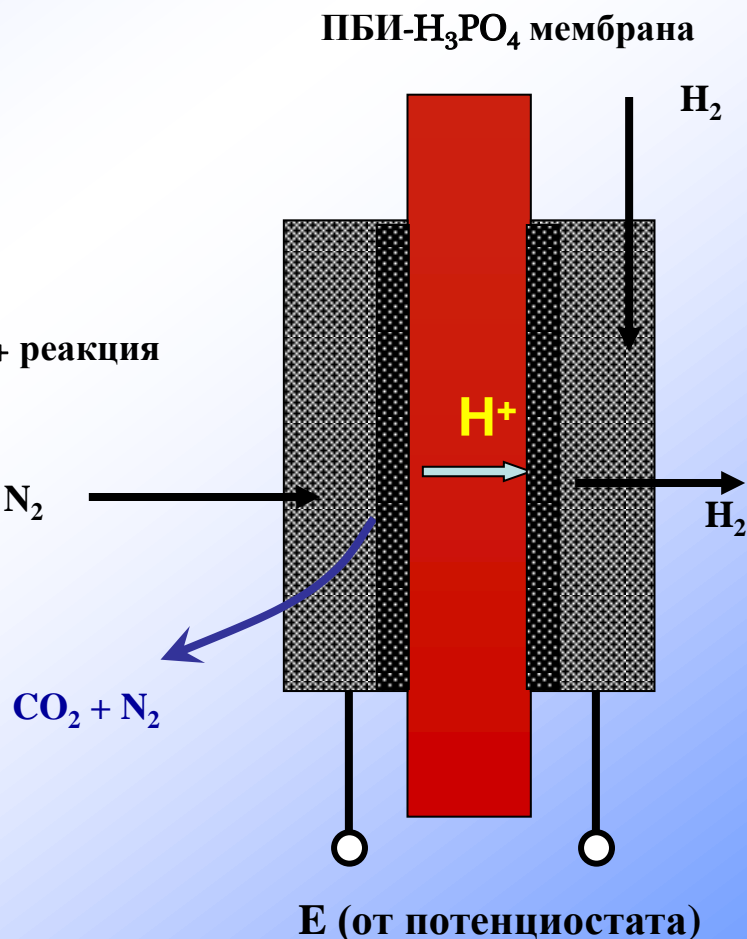
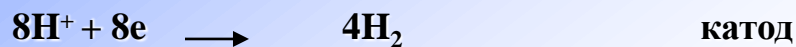


## Последовательность реакций электроокисления метанола на Pt



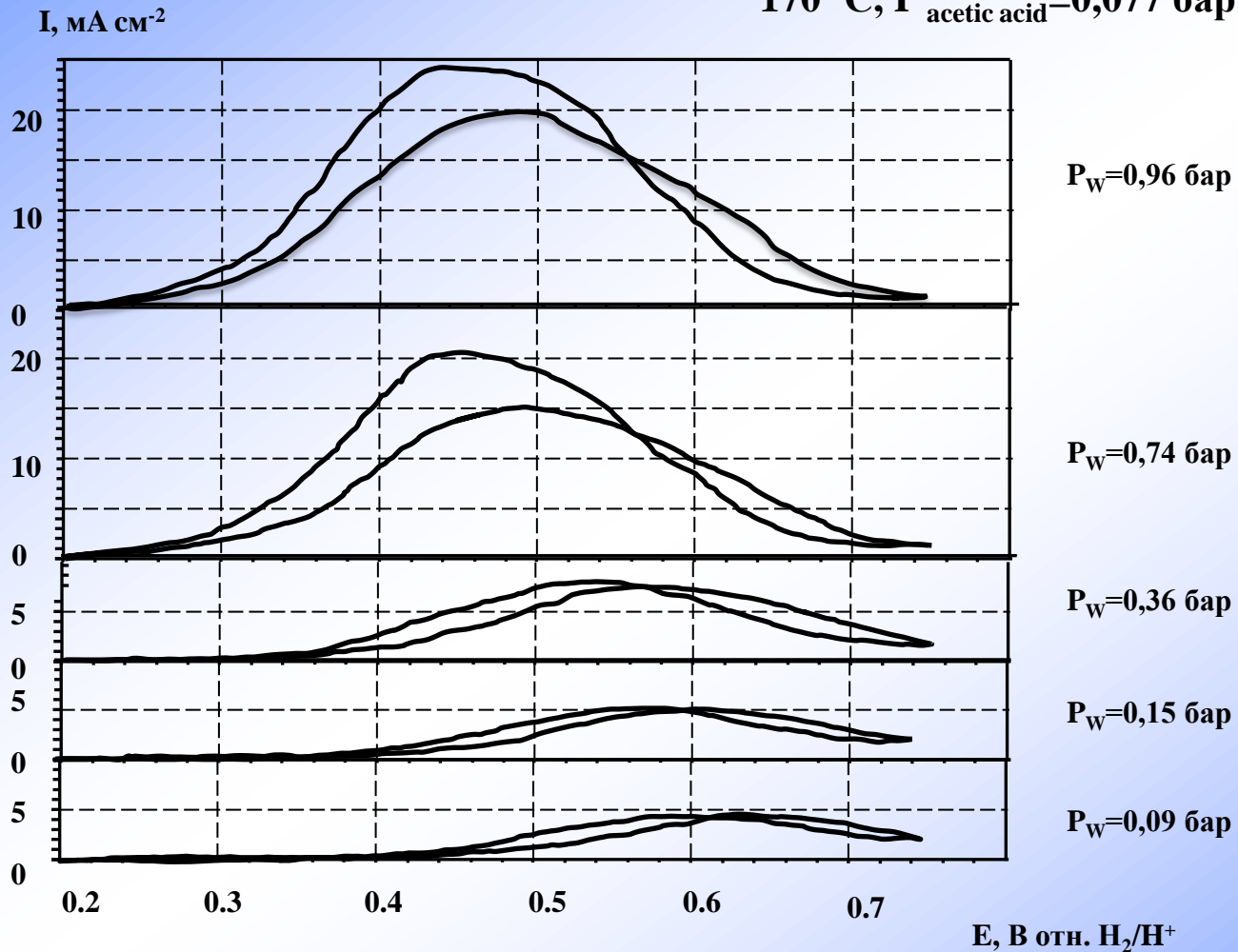
# Электроокисление УКСУСНОЙ кислоты на Pt с использованием МЭБ с ПБИ- H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> мембраной

Температура 130-190 °С



# Электроокисление УКСУСНОЙ кислоты на Pt с использованием МЭБ с ПБИ- $\text{H}_3\text{PO}_4$ мембраной. Влияние парциального давления паров воды.

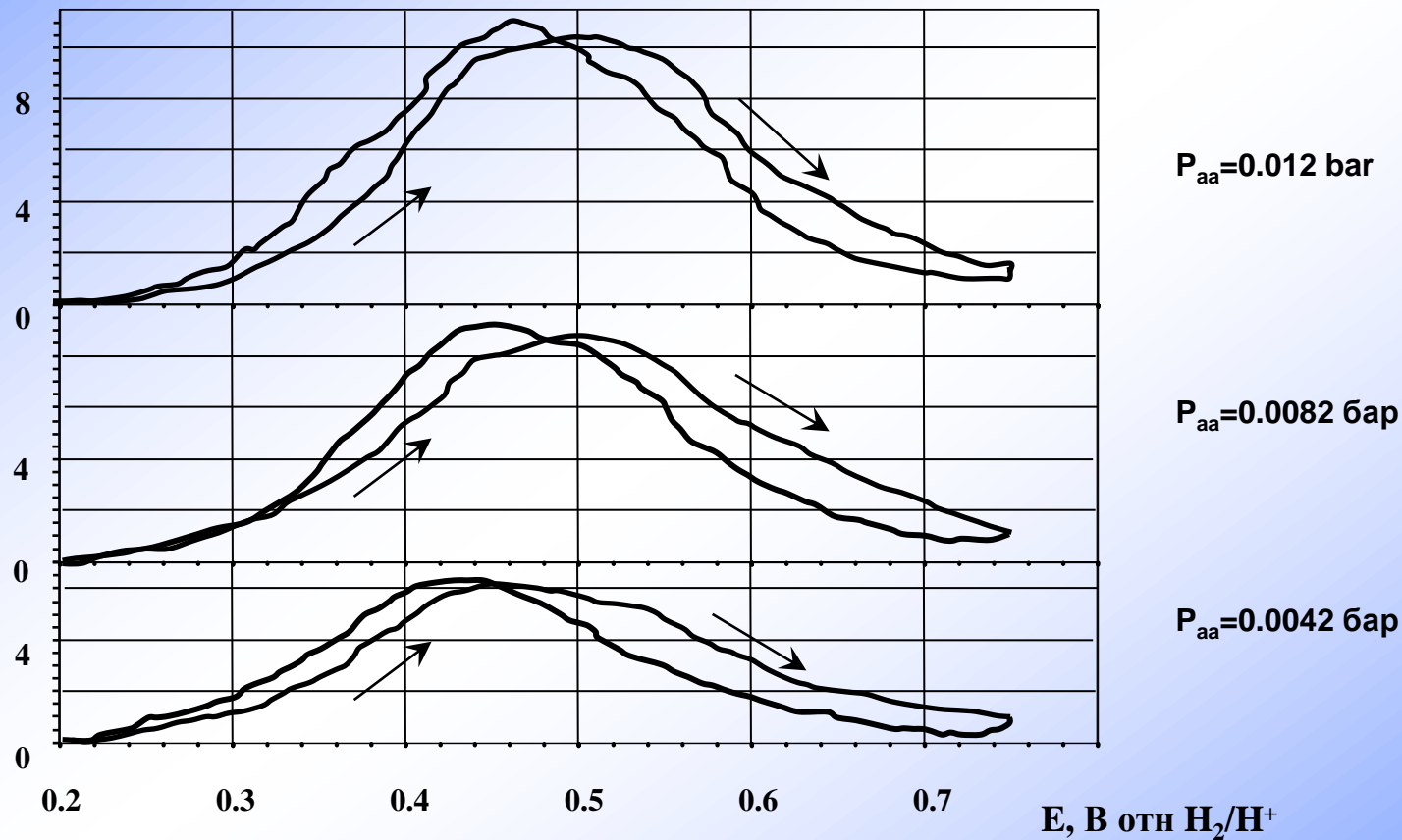
170 °C,  $P_{\text{acetic acid}}=0,077$  бар



Электроокисление УКСУСНОЙ кислоты на Pt с использованием МЭБ с ПБИ- $\text{H}_3\text{PO}_4$  мембраной. Влияние парциального давления паров уксусной кислоты.

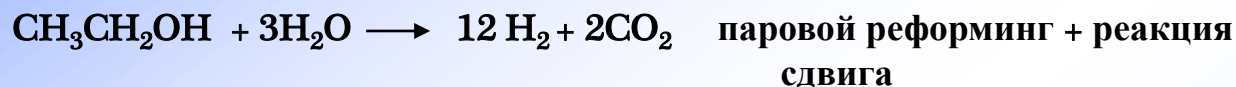
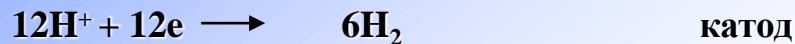
$I, \text{mA cm}^{-2}$

$P_w=0.41 \text{ бар}$  Pt 170 C



# Электроокисление ЭТАНОЛА на Pt использованием МЭБ с ПБИ- $\text{H}_3\text{PO}_4$ мембраной

Pt. Температура 130-190 °C



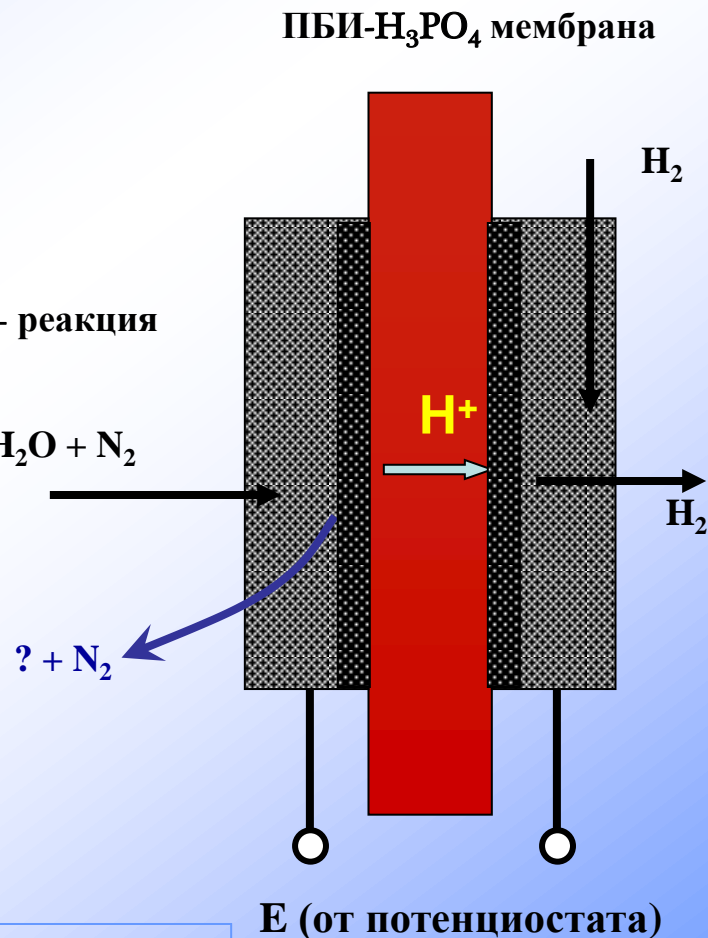
Окисление до уксусной кислоты



Окисление до уксусного альдегида



Окисление до этилацетата

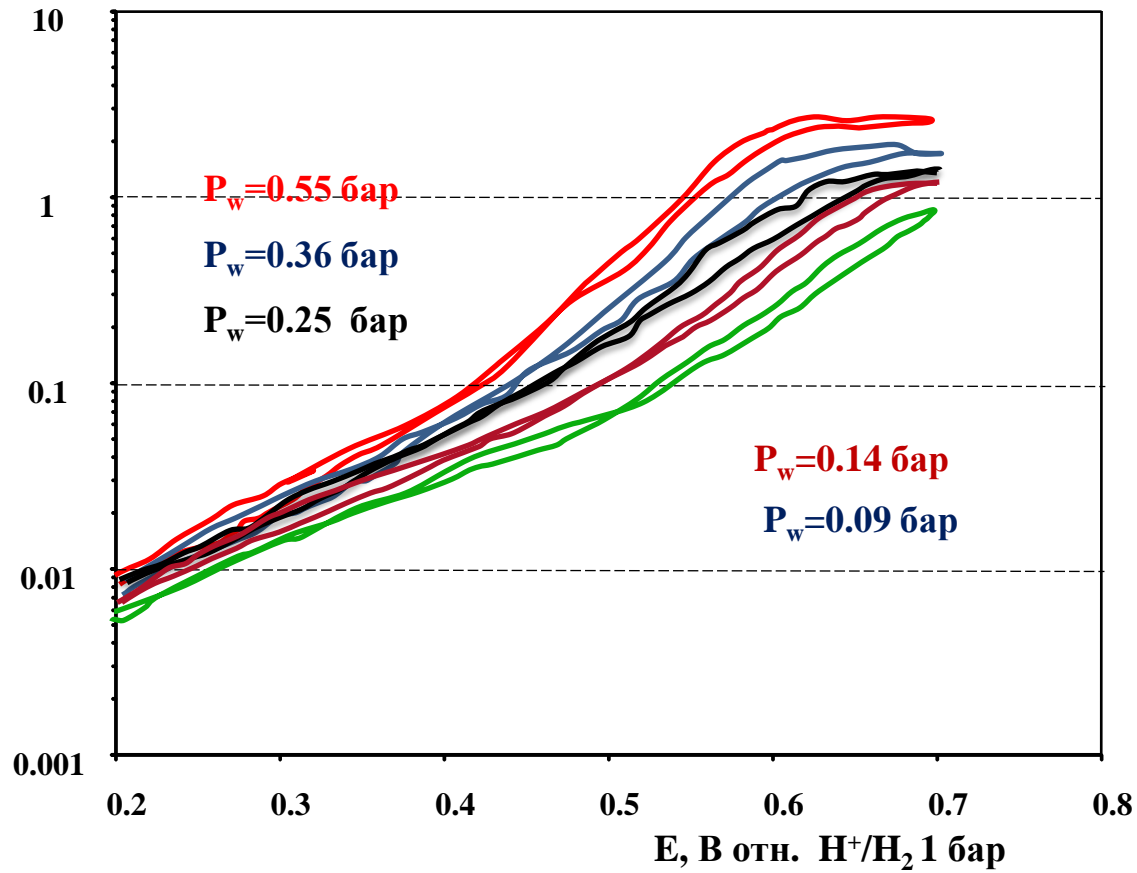


# Электроокисление этанола на Pt, 170 °С,

Зависимость от давления паров воды

газовая фаза-EtOH, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>

lg(I), A



Pt/C, 5 см<sup>2</sup>,

Pt-1 мг см<sup>-2</sup>,

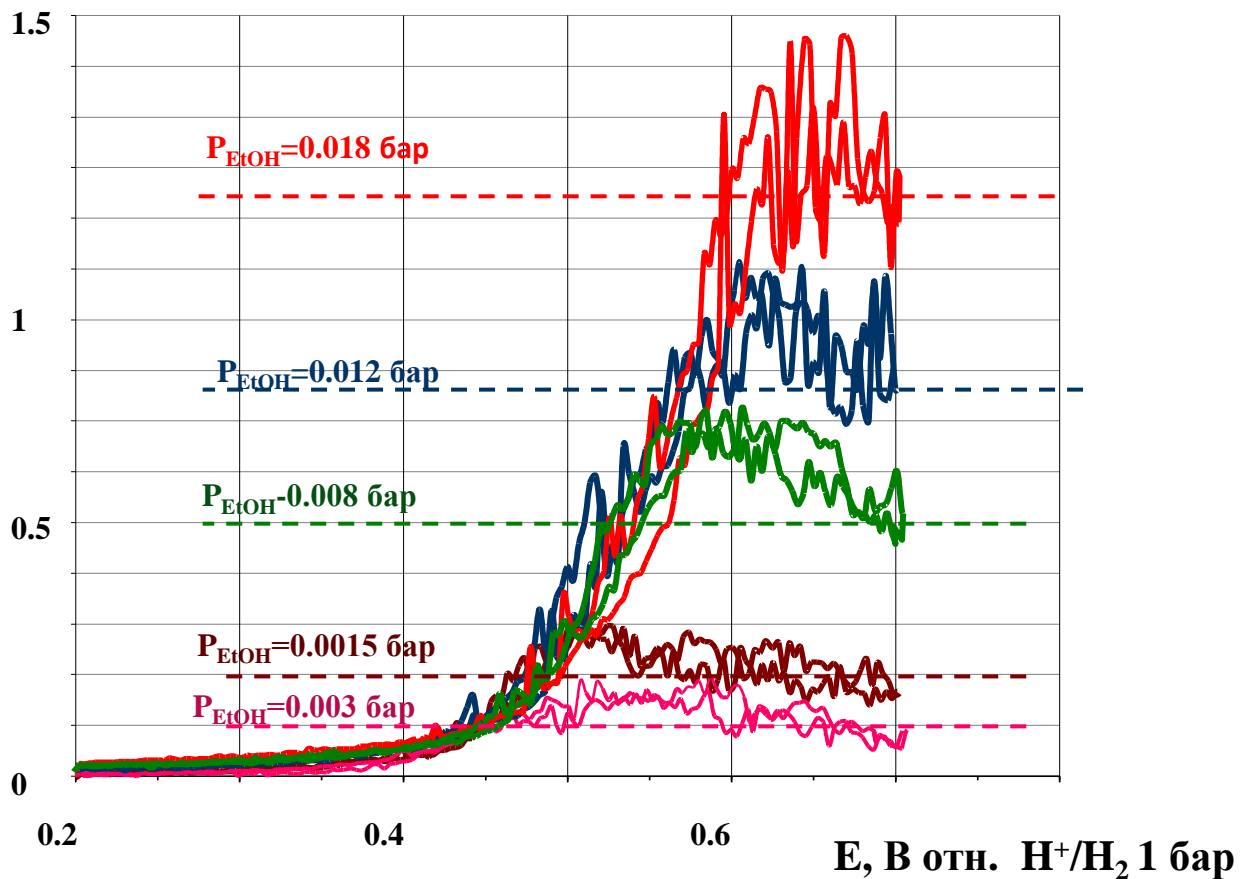
2 мВ с<sup>-1</sup>,

P<sub>EtOH</sub> = 0.045 бар

Электроокисление этанола на платине, 170 °С,  
Зависимость от давления паров этанола  
газовая фаза-EtOH, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>

I, A

P<sub>w</sub>=0.41 бар

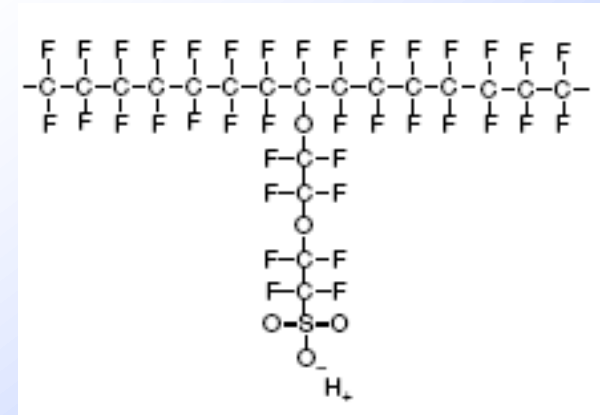
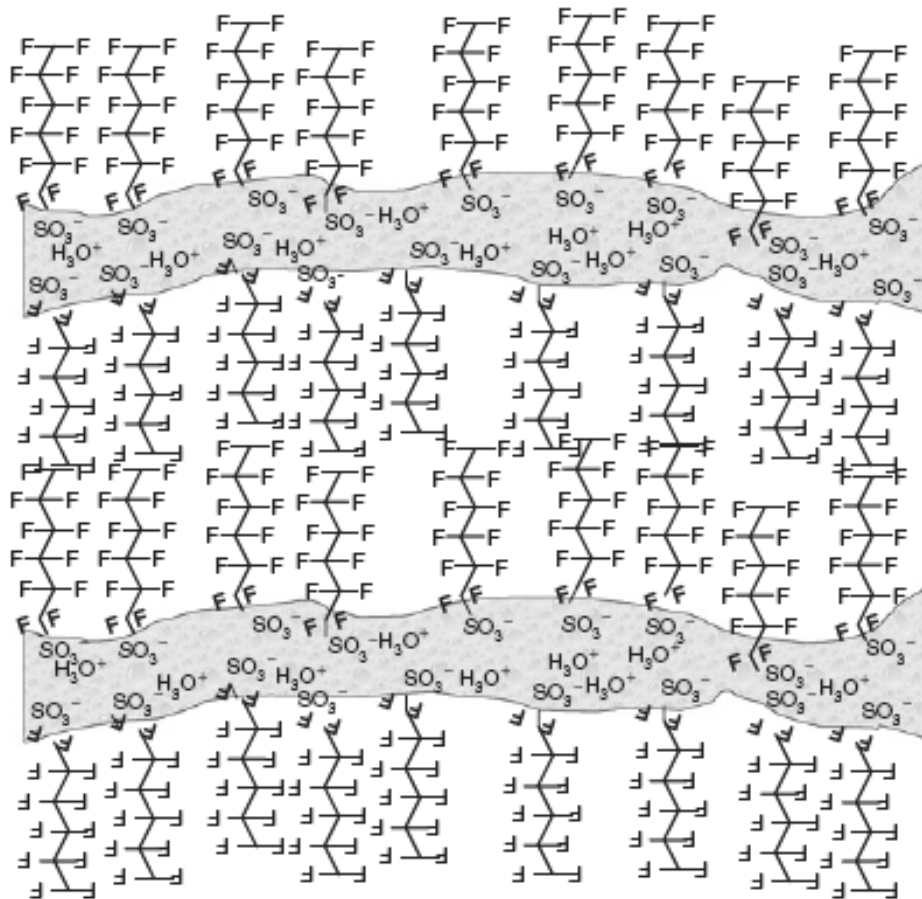


**Спасибо за внимание!**



# Перфторированная протон-проводящая мембрана

## МФ4 СК, Nafion



## Стоимость компонентов батареи 80 кВт



*Стоимость катализатора ~ 1/4 стоимости энергетической установки*

Поддача водорода 8%

Поддача воздуха 20%

Поддержание температуры 4%

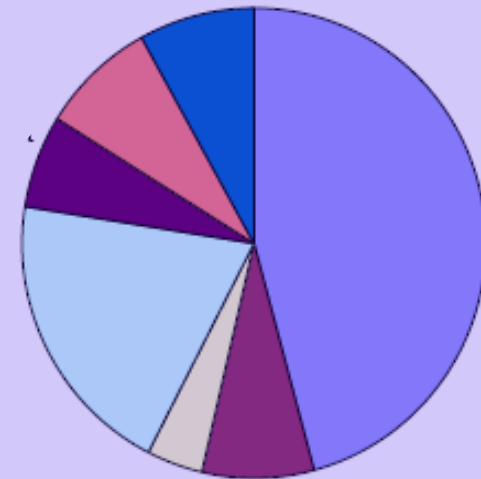
Трудозатраты на сборку 8%

прочее 8%

Батарея 46%

Увлажнение газов 8%

## Стоимость компонентов энергетической установки на ТЭ 80 кВт

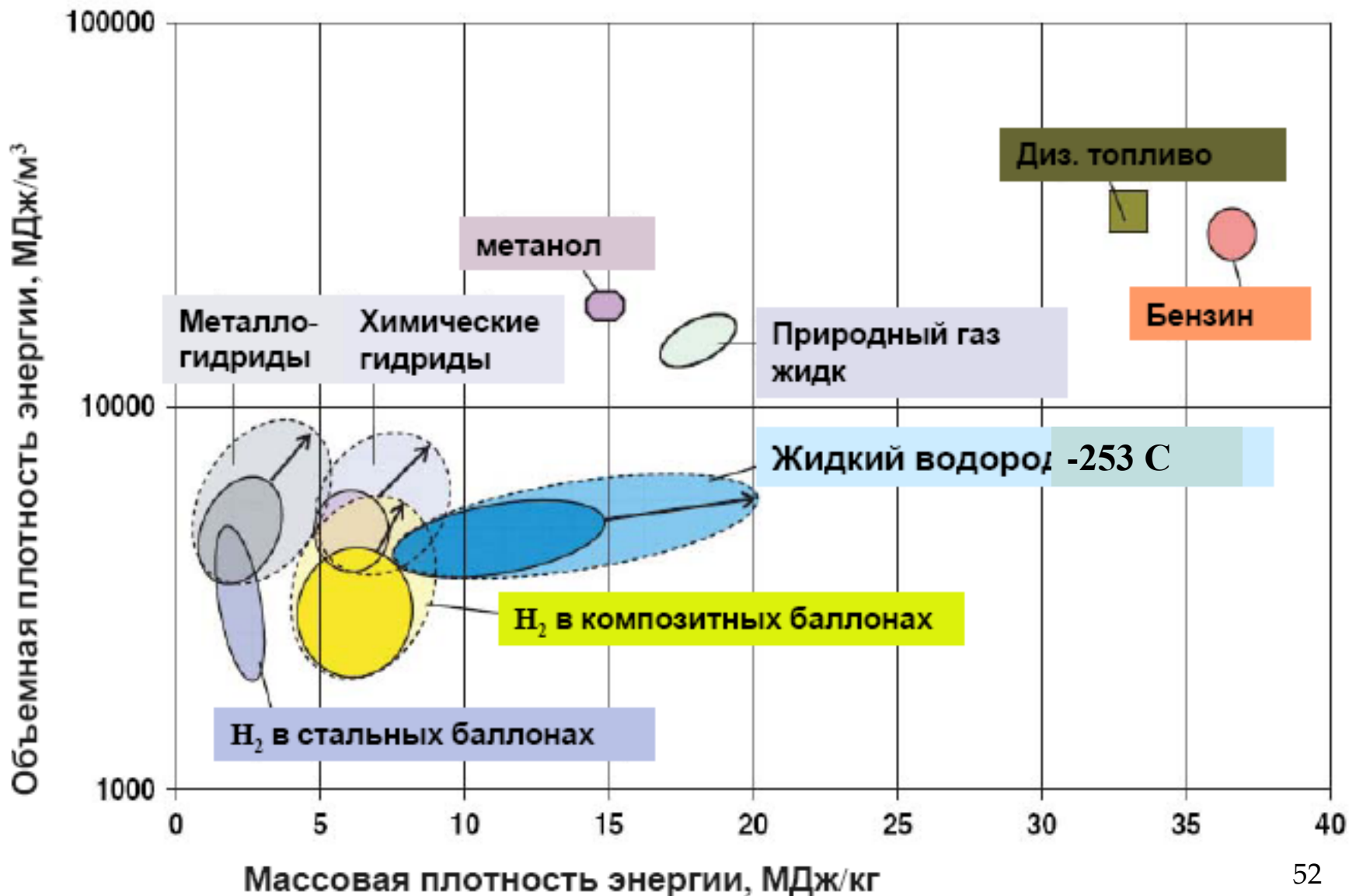


## Сравнение источников тока для автомобиля, пробег без заправки 500 км.

	<b>H<sub>2</sub> в баллоне 700 атм</b>	<b>бензин</b>	<b>Li-ион аккумулятор</b>
<b>Ресурсы для пробега 500 км</b>	<b>6 кг</b>	<b>40 литров</b>	<b>100 кВт-час</b>
<b>Стоимость</b>	<b>\$60</b>	<b>\$60</b>	<b>\$12</b>
<b>Масса баллона, бака или аккумулятора, кг</b>	<b>125</b>	<b>20</b>	<b>830</b>
<b>Объем баллона , бака или аккумулятора, л</b>	<b>260</b>	<b>60</b>	<b>670</b>
<b>Цена баллона, бака или аккумулятора</b>	<b>\$3600</b>	<b>\$200</b>	<b>\$40000</b>
<b>Время заправки</b>	<b>10 минут</b>	<b>5 минут</b>	<b>4-8 часов</b>

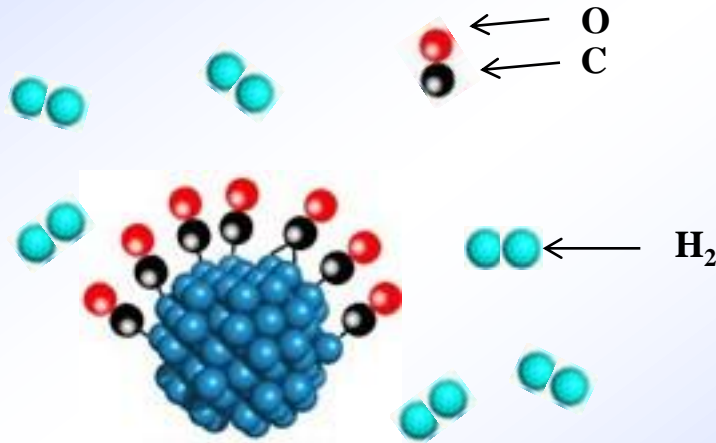
**Каждому электромобилю с литиевыми аккумуляторами необходим гараж на ночь**

# Энергетическая эффективность систем хранения водорода (топливо в контейнере)



# Примесь СО в водородном топливе является мощным каталитическим ядом для платиновых катализаторов окисления водорода

Стадия глубокой очистки небольших количеств водорода делает конвертер дорогим



Pt частица катализатора

Сильная адсорбция СО на платине делает поверхность платины практически недоступной для адсорбции водорода

Повышение температуры смещает равновесие в пользу водорода