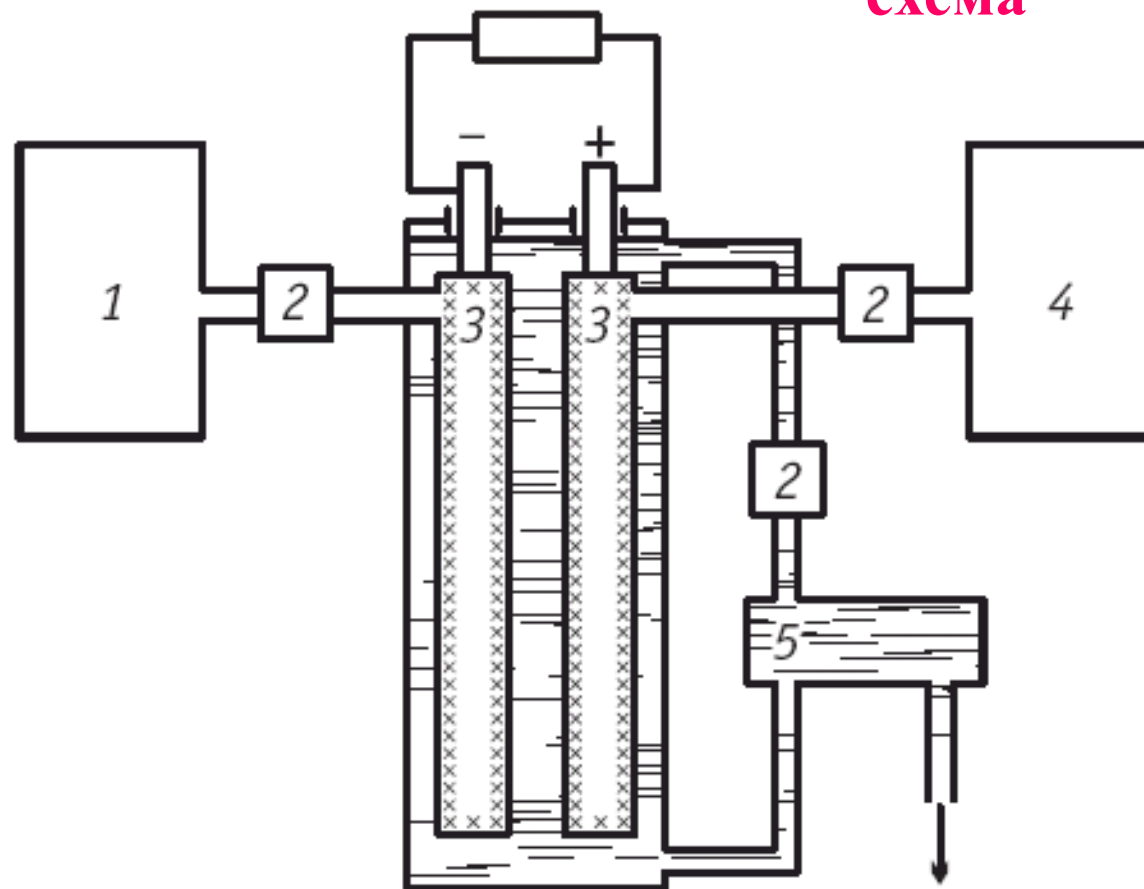


8. Топливные элементы. Разнообразие процессов электрокатализа (процессы, сопровождающиеся диссоциативной адсорбцией)

- топливные элементы – от принципиальной схемы к устройству
- процессы в водородных топливных элементах
- процессы окисления органических топлив, самоингибирование
- направления поиска/оптимизации катализаторов
- деградация катализаторов и мембран

Топливные элементы

Принципиальная схема



Водород
Гидразин
Метанол

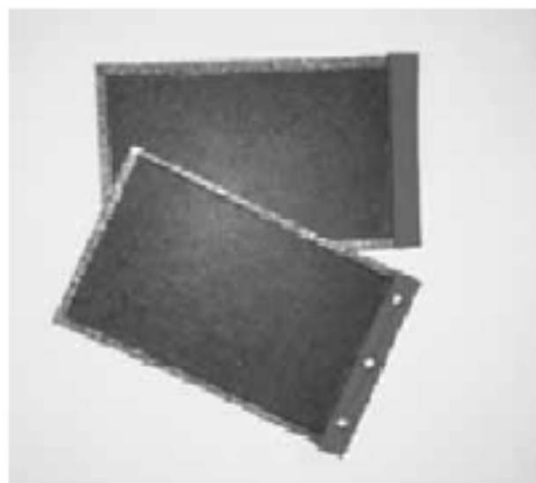
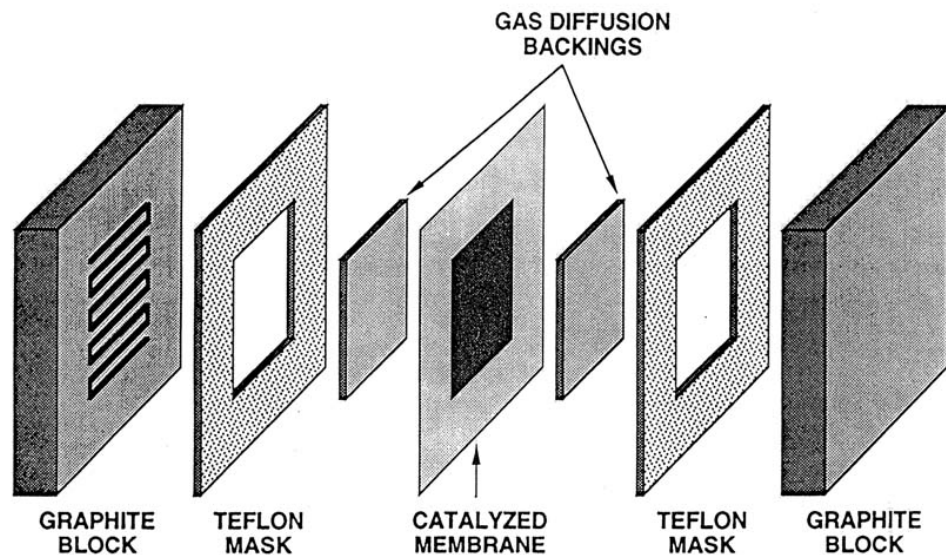
Муравьиная к-та
Этиленгликоль
Этанол
Монооксид
углерода
Углеводороды
Боргидриды

.....

1 — запас восстановителя (электрохимического горючего);
2 — регулирующие устройства; 3 — электроды; 4 — запас окислителя; 5 — контур циркуляции электролита для удаления продуктов реакции

Электродные сборки

SINGLE CELL HARDWARE



Единичный топливный элемент



Батарея топливных элементов

Взаимное влияние
компонентов:

Спилловер

Ускоренная
деградация

← лаборатория
Ю.А.Добровольского
(ИПХФ РАН)

Модели устройств

PowerBagXL

(48 cell stack, low pressure, low temperature, high efficiency, easy to handle)

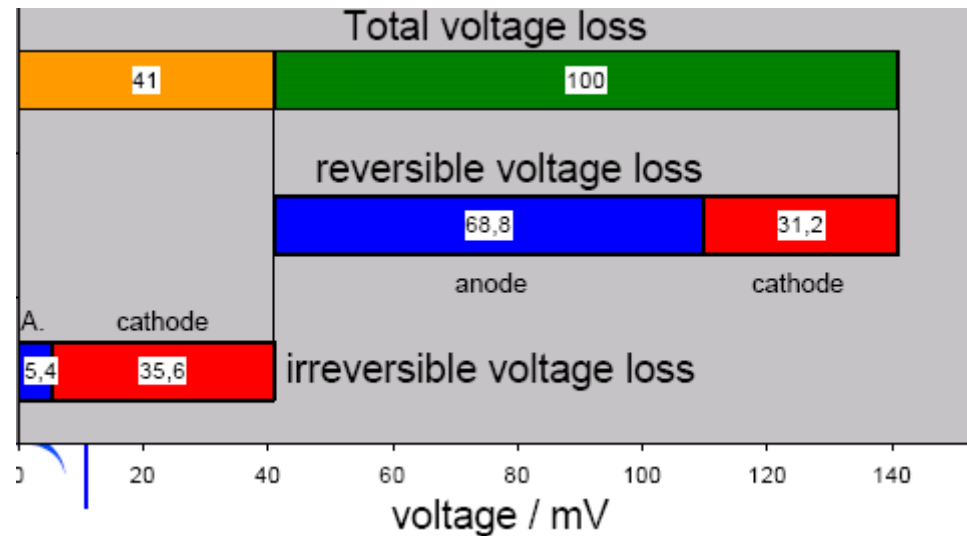
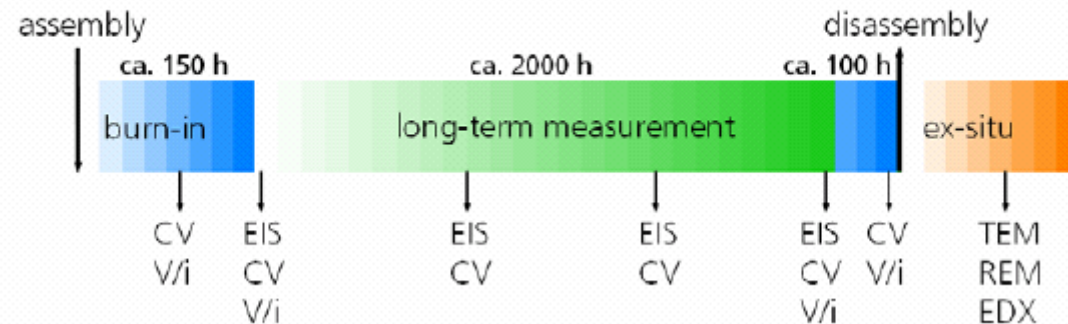
Устройство



max. el. net power (DC):
1040W (26V @ 40A)

Electric loss for auxiliary
less than 50W_{el}!

Investigation methods of the long-term behaviour

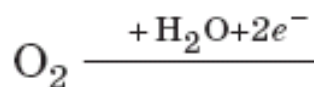
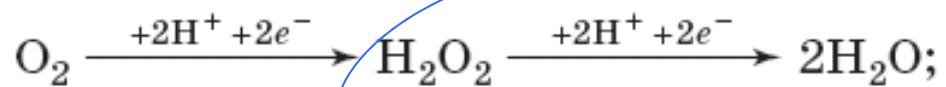
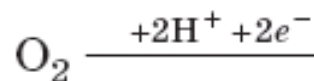
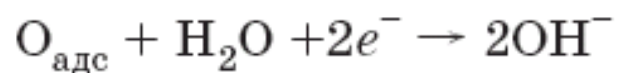
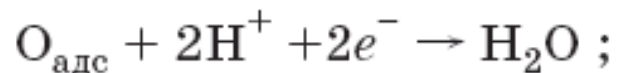
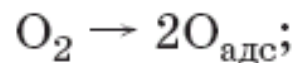


Типы водородных топливных элементов

Тип	Анодная реакция	Катодная реакция
С протонообменной мембраной (PEMFC)	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
Щелочные (AFC)	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$
Фосфорнокислые (PAFC)	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
На основе карбонатных расплавов (MCFC)	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_3^{2-}$
Твердооксидные (SOFC)	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$

Работают при повышенных температурах

Катод - восстановление кислорода



Перенапряжения ~ 0.3-0.4 В

Анод – окисление топлива

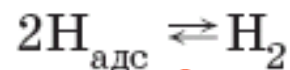
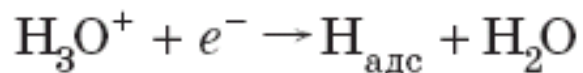
Низкие перенапряжения - только для ионизации водорода

Для органических топлив имеет смысл обсуждать не перенапряжения, а возможные рабочие потенциалы

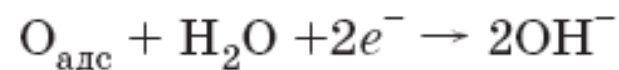
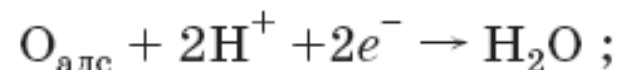
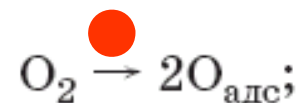
Важны скорость и глубина превращения

Превращения продуктов диссоциативной адсорбции на примере процессов в топливных элементах

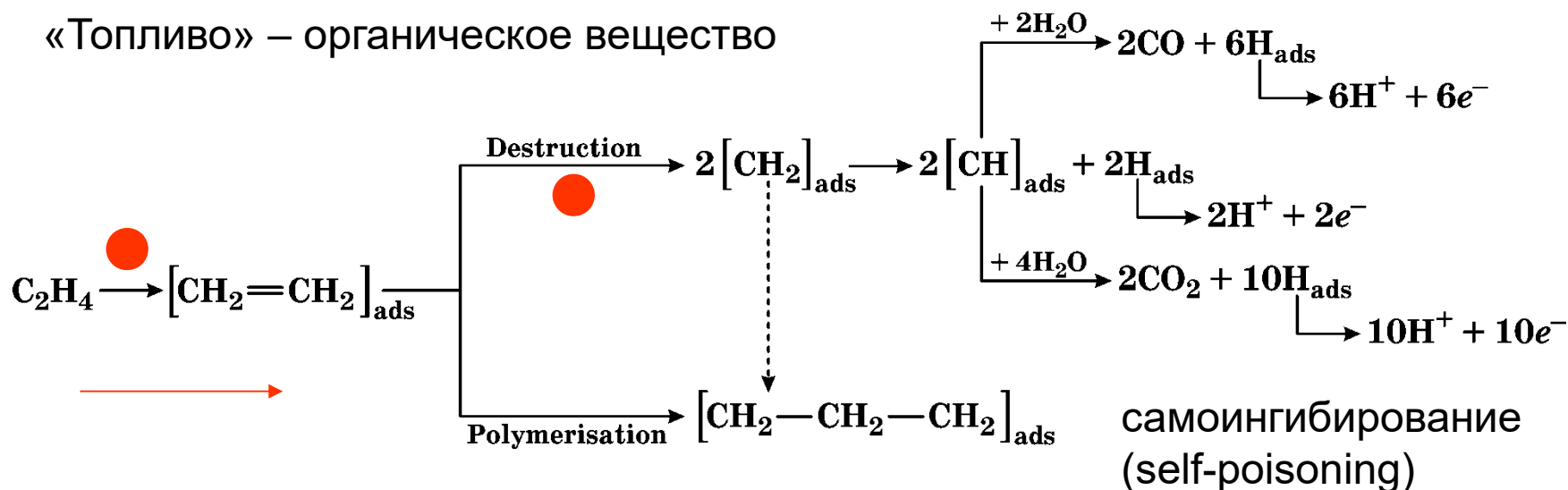
«Топливо» – водород



Окислитель - кислород

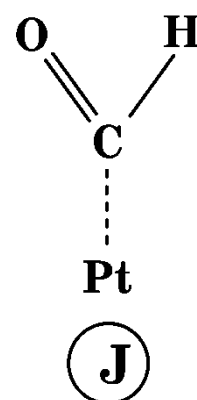
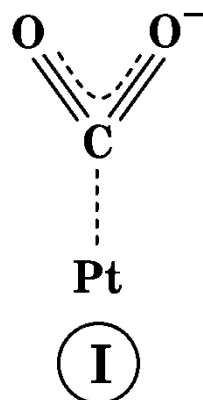
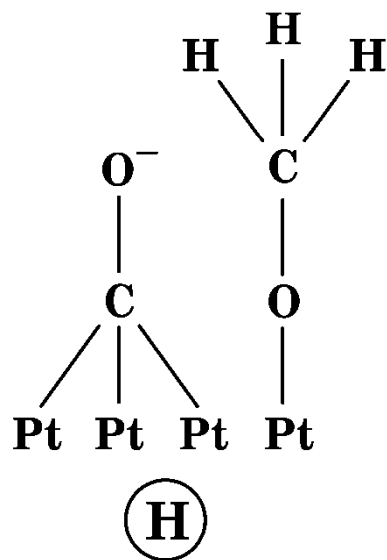
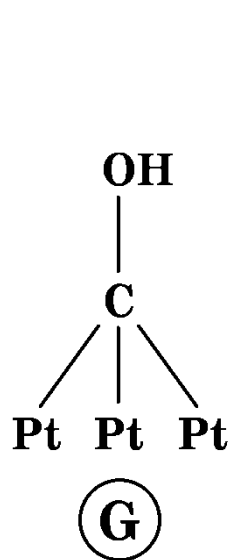
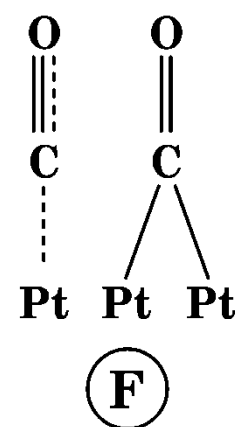
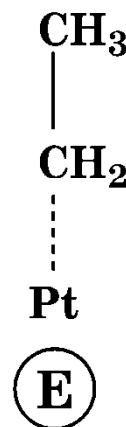
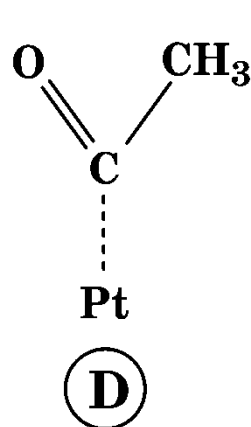
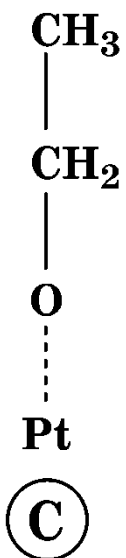
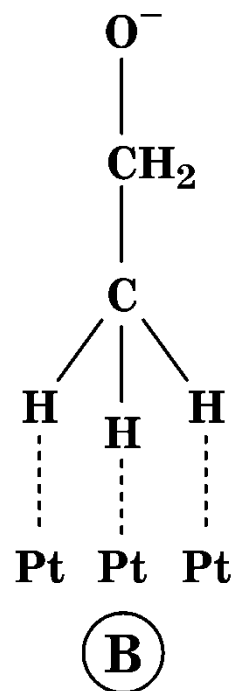
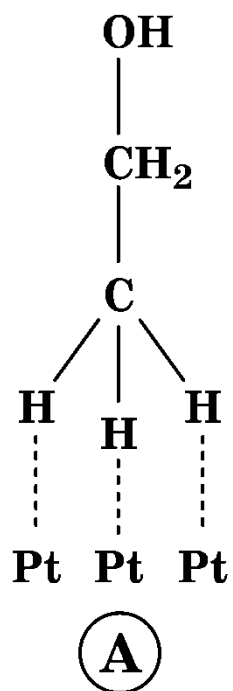


«Топливо» – органическое вещество

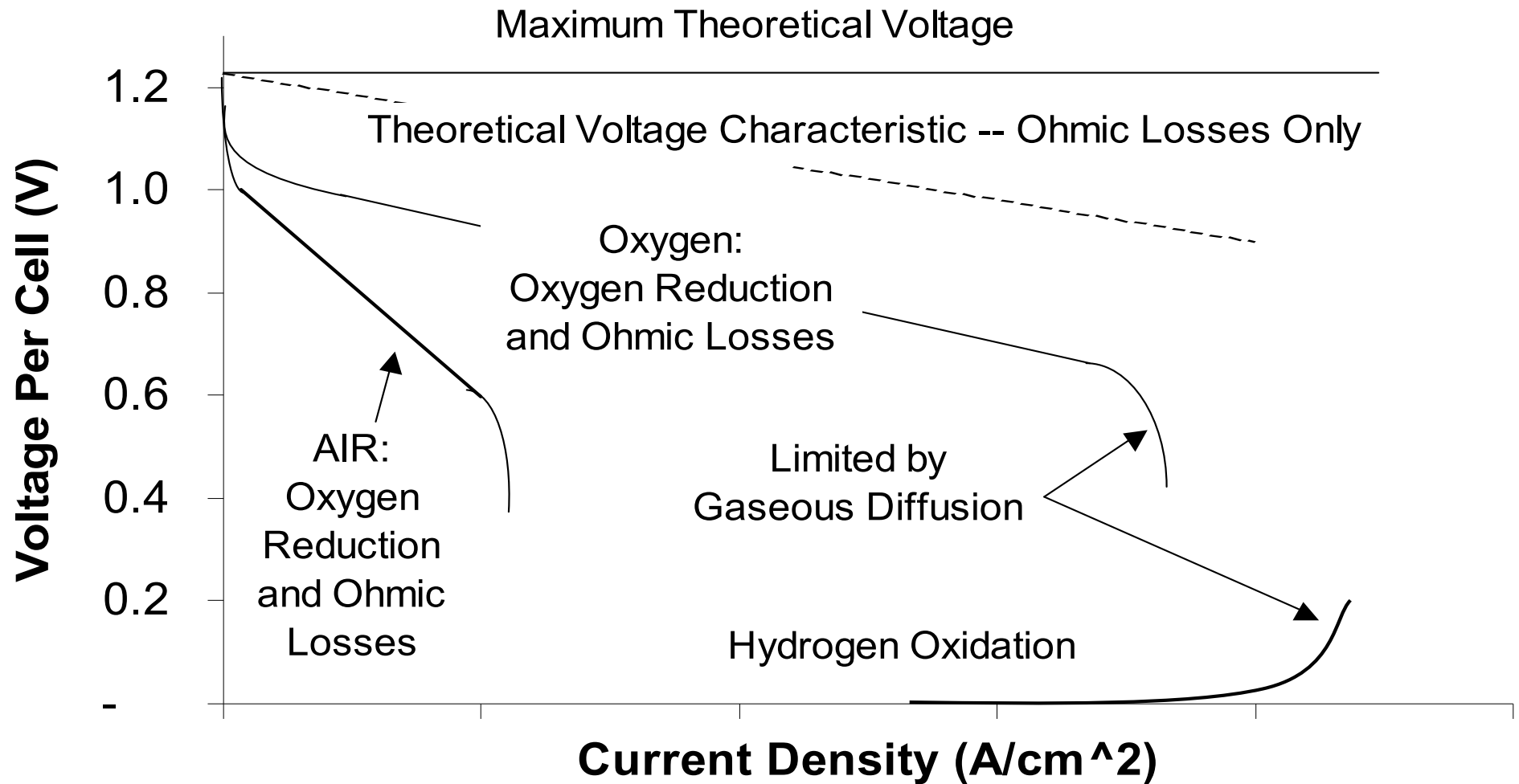


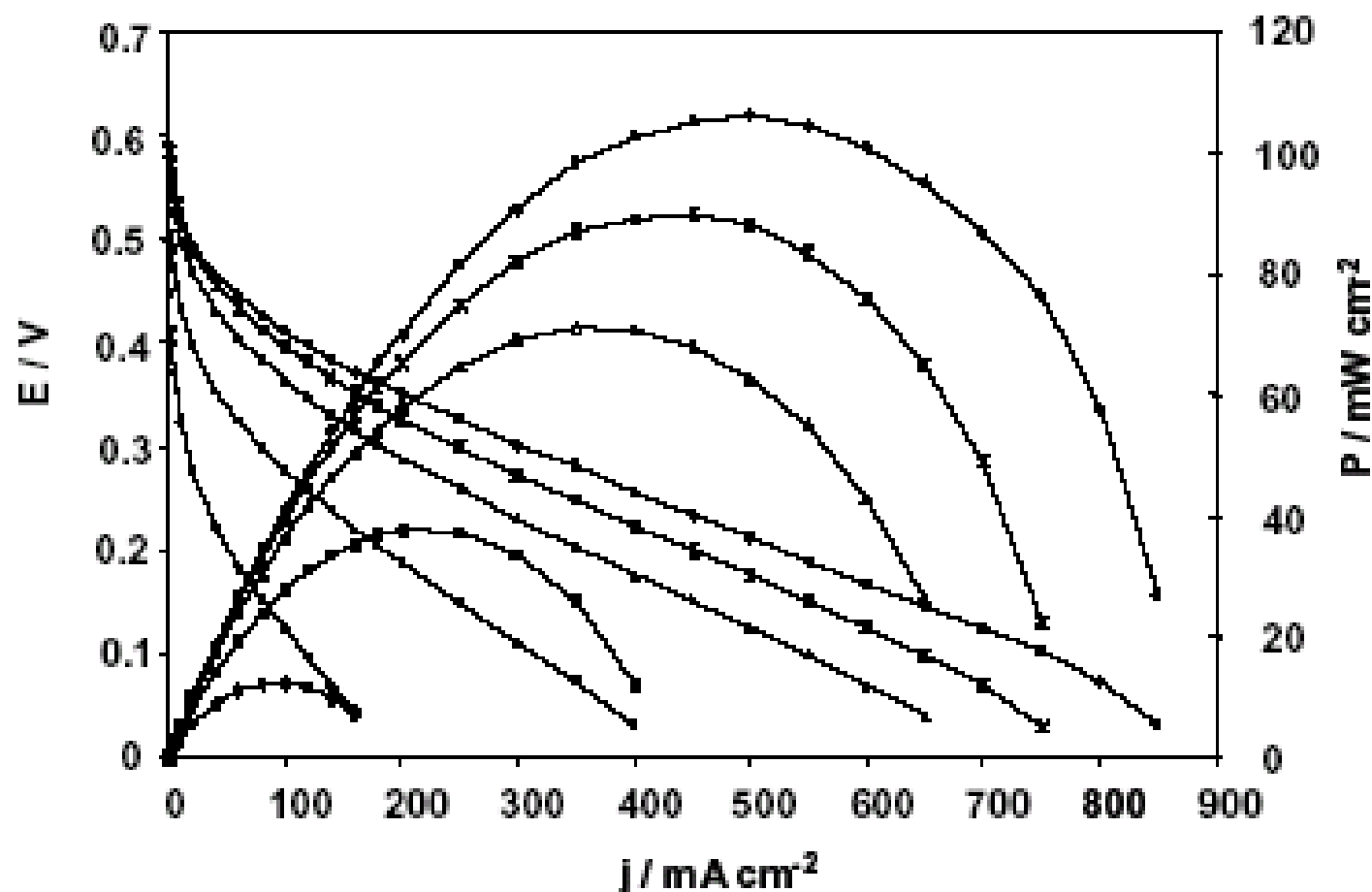
Катализатор – материал, на поверхности которого с не слишком низкой скоростью протекает диссоциативная адсорбция

Адсорбаты, идентифицированные
методом ИК-спектроскопии



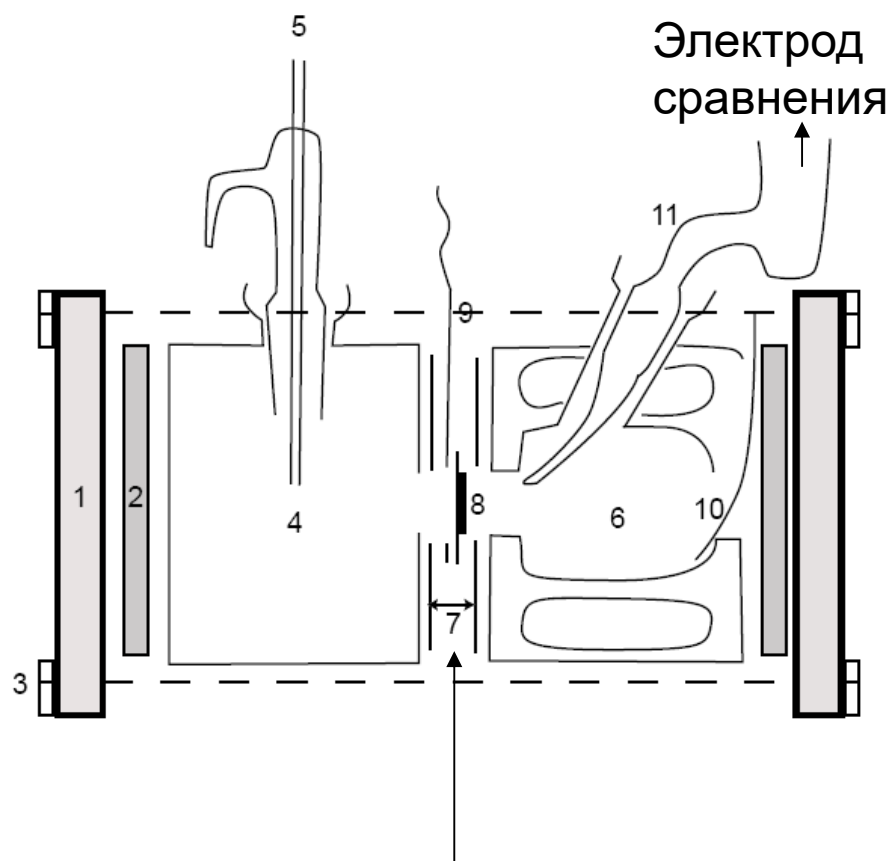
Поляризационные характеристики топливного элемента и токообразующих процессов





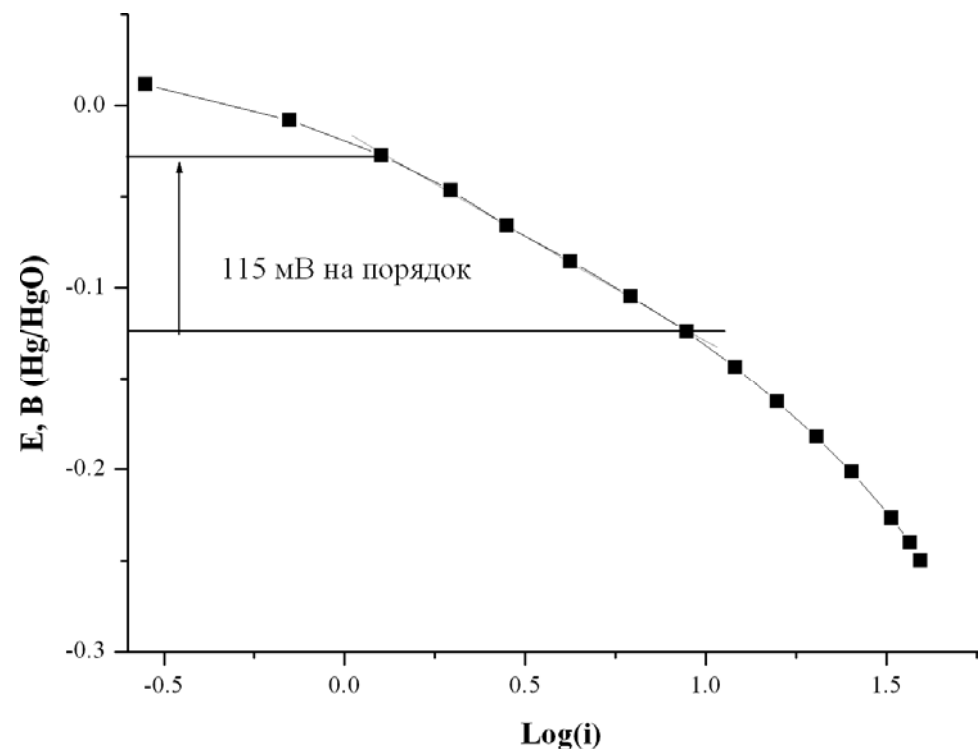
Cell voltage (E) and power density (P) against current density (j) in a single 5 cm^2 surface area DMFC with a 80–20 Pt–Ru/C anode prepared with $t_{\text{off}} = 0.3 \text{ s}$, at different temperatures (Nafion[®] 117 membrane, 2 M CH_3OH). Temperature: ($\diamond$) 50, ($\blacksquare$) 70, ($\triangle$) 90, ($*$) 100 and ($\circ$) 110 °C.

Лабораторный полуэлемент для сравнительного тестирования новых материалов катализаторов



Часть мембрана-электродной сборки (с гидрофобным слоем со стороны подачи газа)

- Поляризационные кривые
- Тестирование стабильности

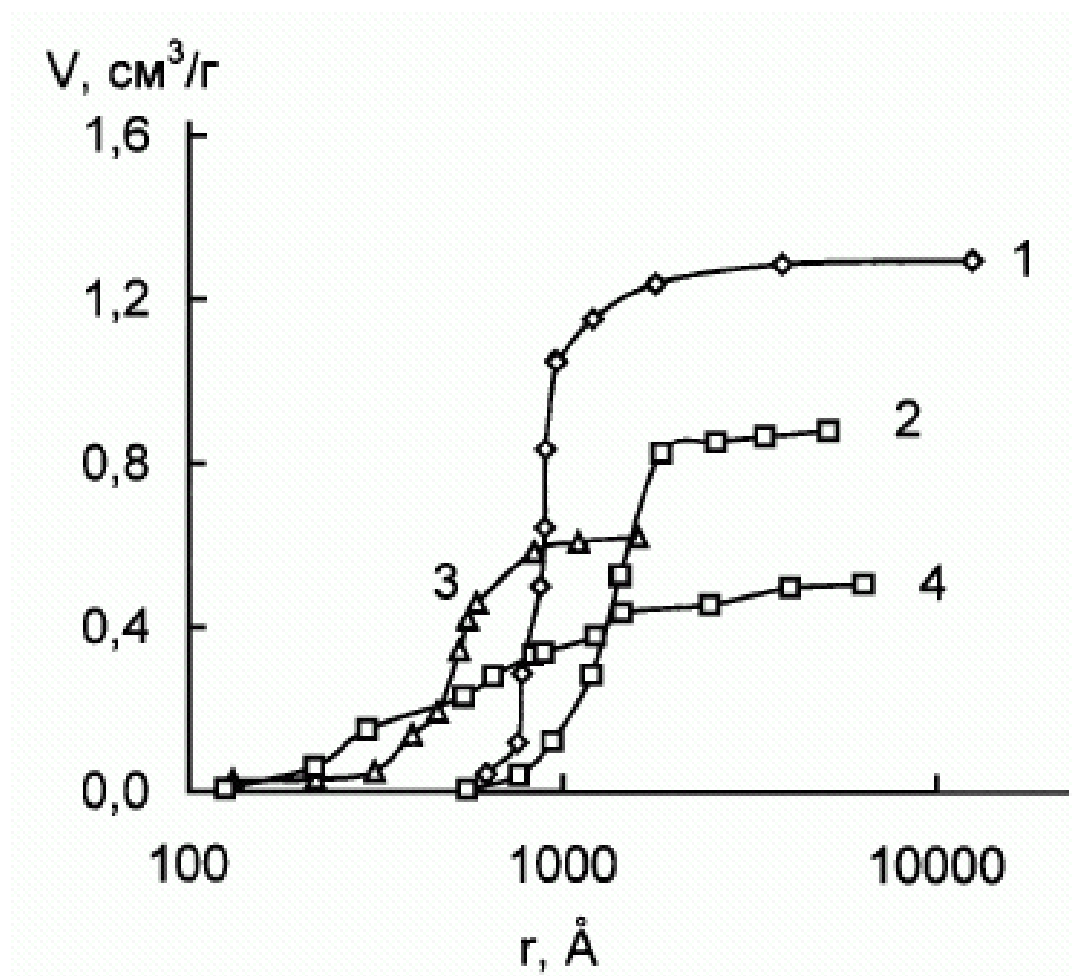


Необходимы трехфазные границы

Пористость!!!

Желательна однородная пористая структура

Нужно минимизировать сопротивление в порах



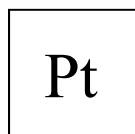
Порометрия:

- эталонная
- ртутная

КАТАЛИЗАТОРЫ – центральное направление исследований

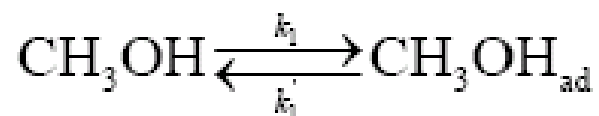
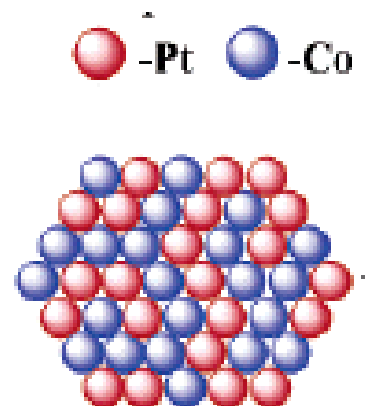
Аноды:

+ Ru, Mo, W, Sn... →



Катоды:

← + Co, Ni, Fe



Коммерческие:

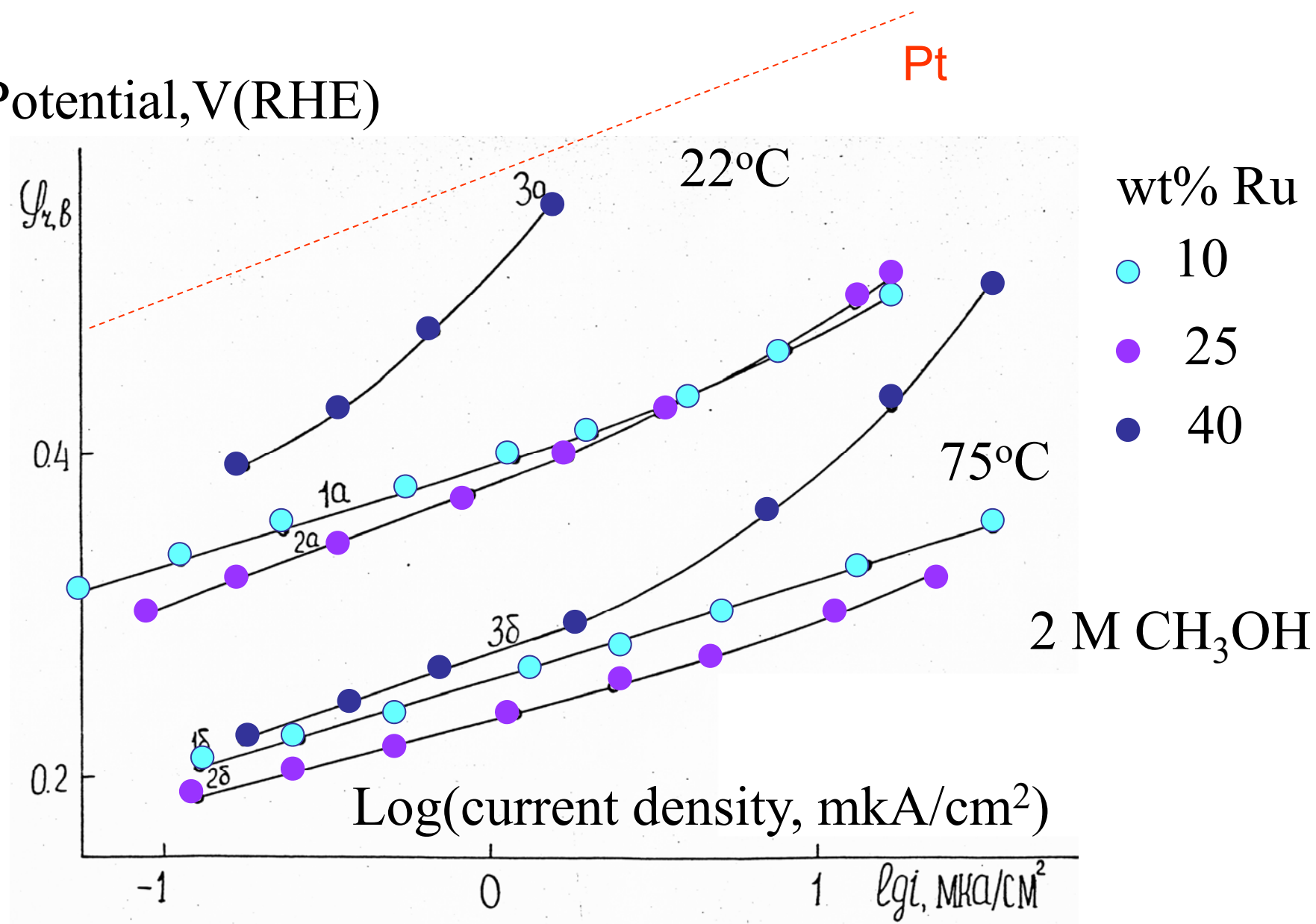
E-TEK

HiSpec

JM

Платина-рутений: бифункциональный катализ окисления метанола

Potential, V(RHE)



H.Binder, A.Kohling, G.Sandstede,
In “*Hydrocarbon Fuel Cell Technol.*”
Ed. S.Baker, Acad. Press, 1965, p.91

	Ru						
Ru	350 / >900	Rh					
Rh	300 / 500	420 / 540	Pd				
Pd	290 / 490	520 / 580	570 / 800	Os			
Os	290 / >900	320 / 540	340 / 720	320 / 880	Ir		
Ir	300 / 400	380 / 520	400 / 580	350 / 500	350 / 560	Pt	
Pt	230 / 400	330 / 510	480 / 610	250 / 440	290 / 490	370 / 540	Au
Au	310 / >900	460 / 580	650 / 780	400 / >900	300 / 540	380 / 580	>900 / >900

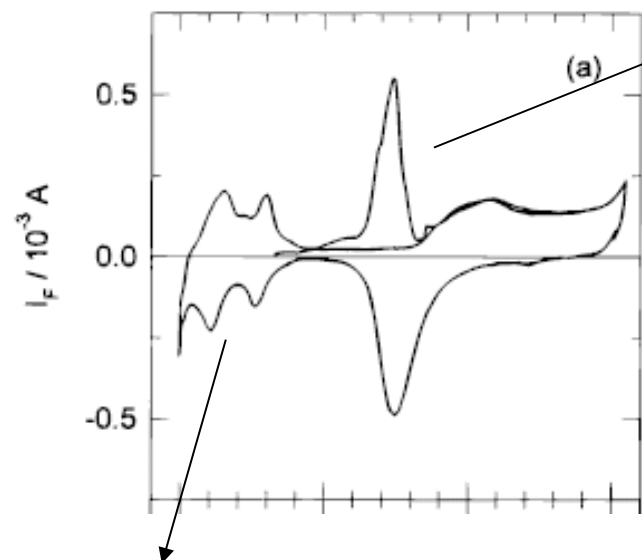
E(RHE), V

4.5 M H₂SO₄ + 2 M CH₃OH

0.05 A/cm²

80 / 25 °C

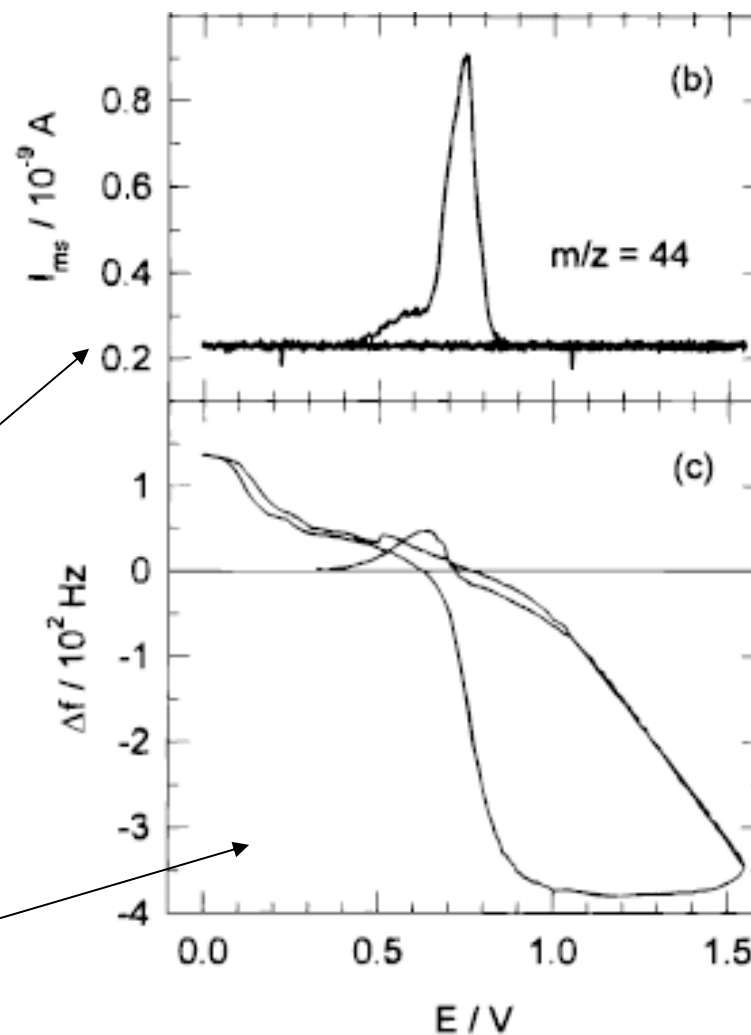
Вольтамперометрия: тесты



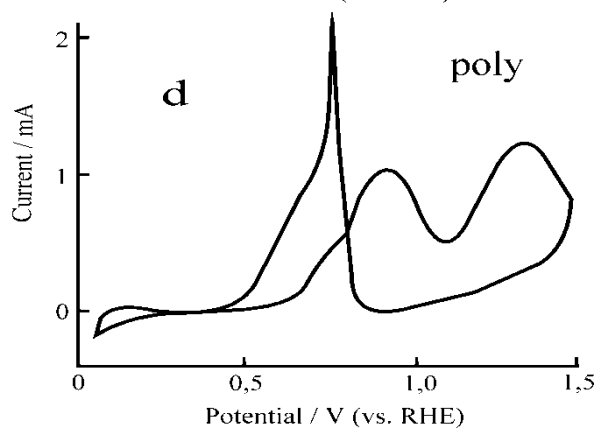
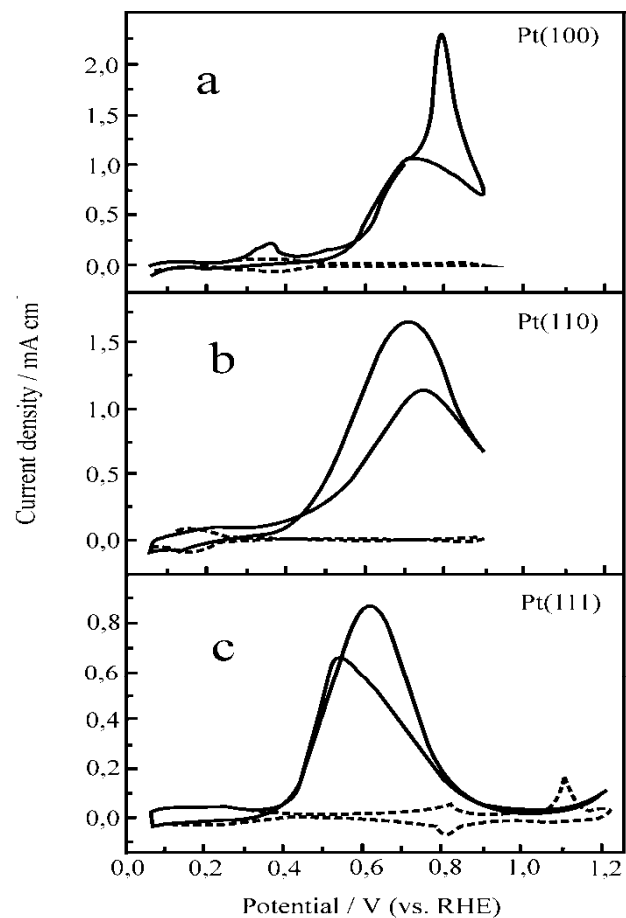
активность в окислении
органического топлива

истинная поверхность

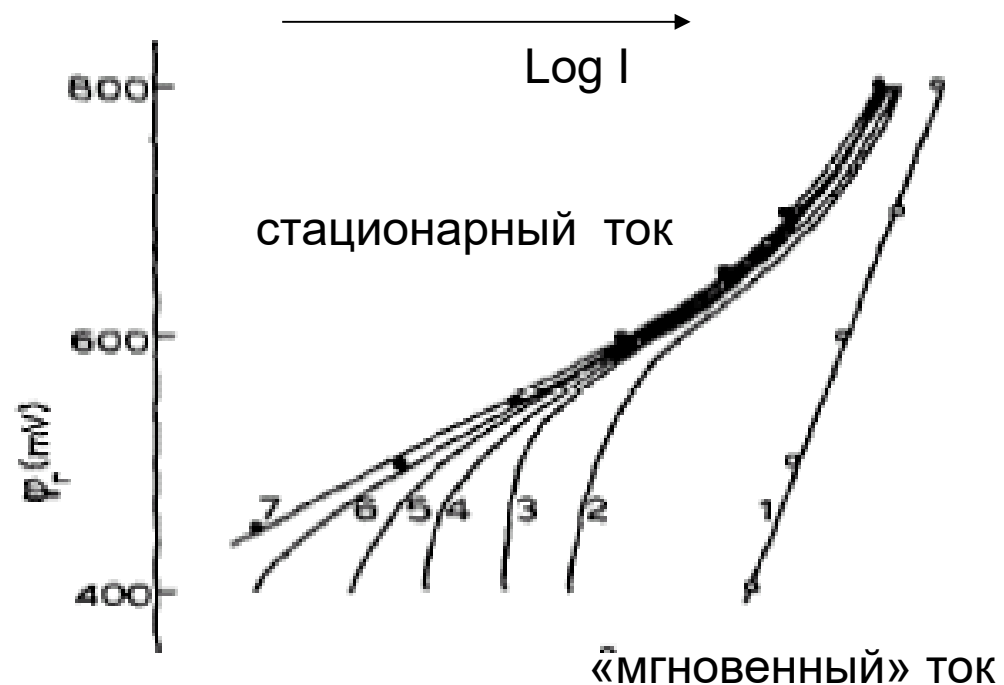
Дифференциальная
электрохимическая
масс-спектрометрия
(DEMS)



EQCM

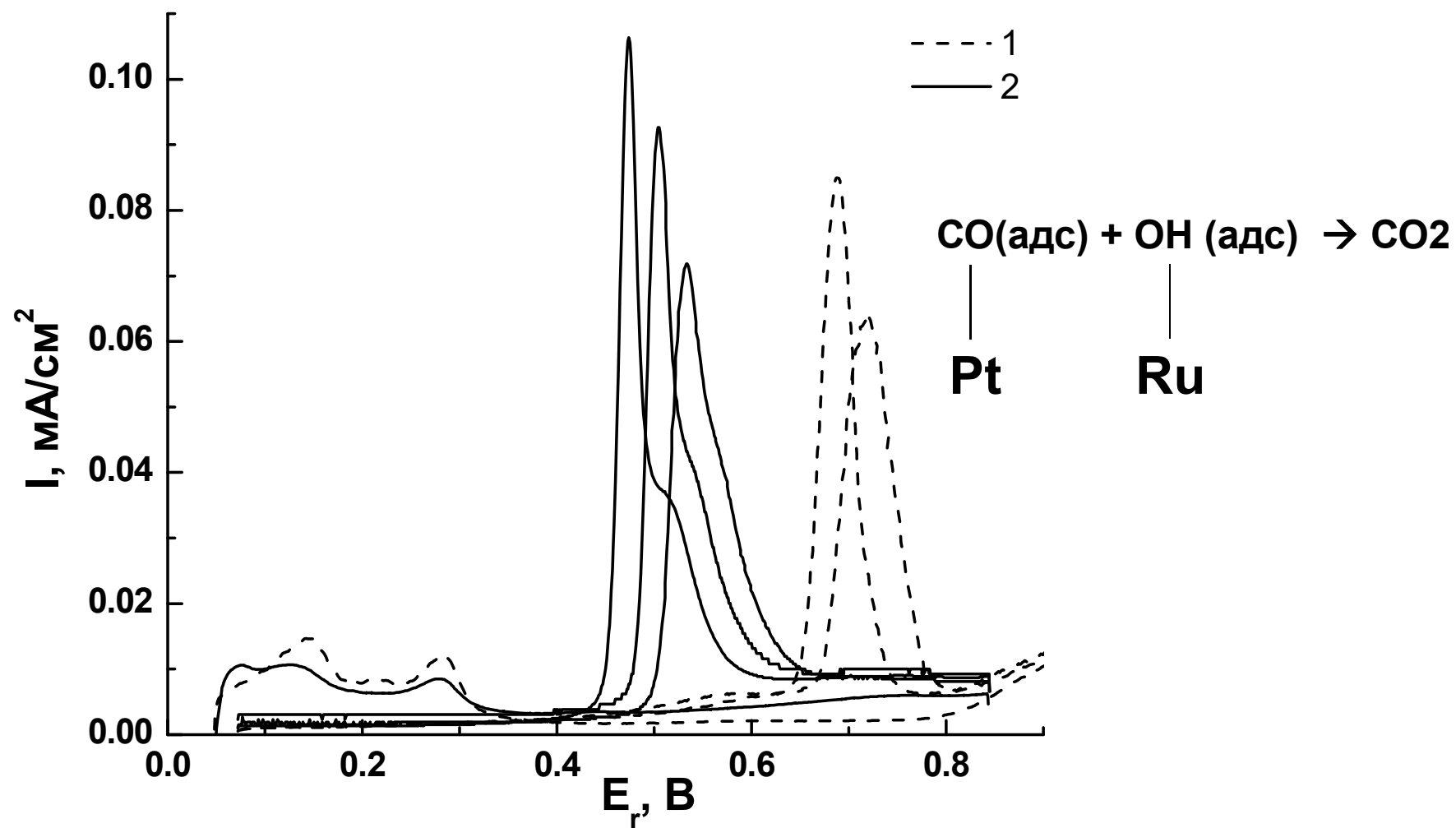


Самоингибирование



Вольтамперометрия **не может** использоваться для определения стационарной каталитической активности в условиях **самоингибирования** электродного процесса.

Бифункциональный катализ: Pt-Ru и аналоги



Электрокатализ адатомами: third body effect

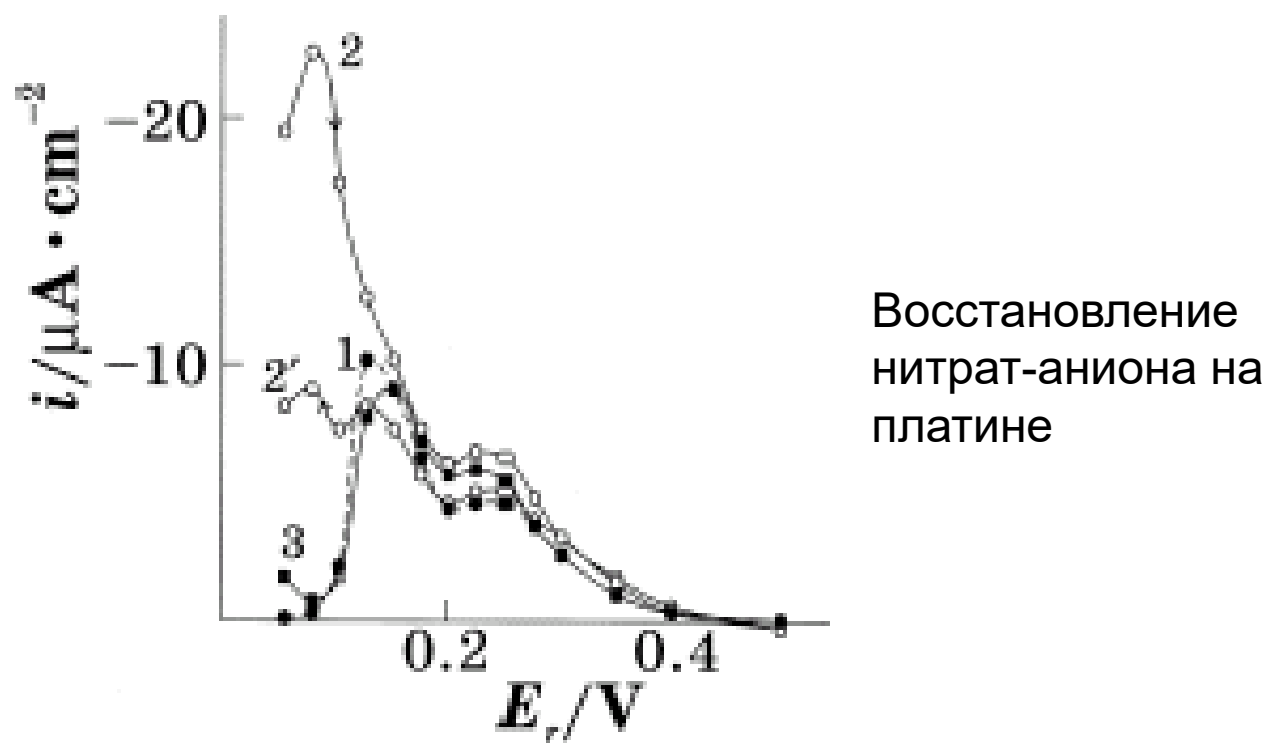
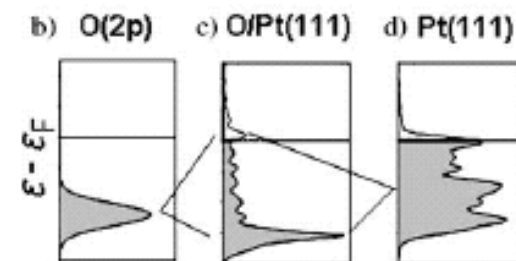
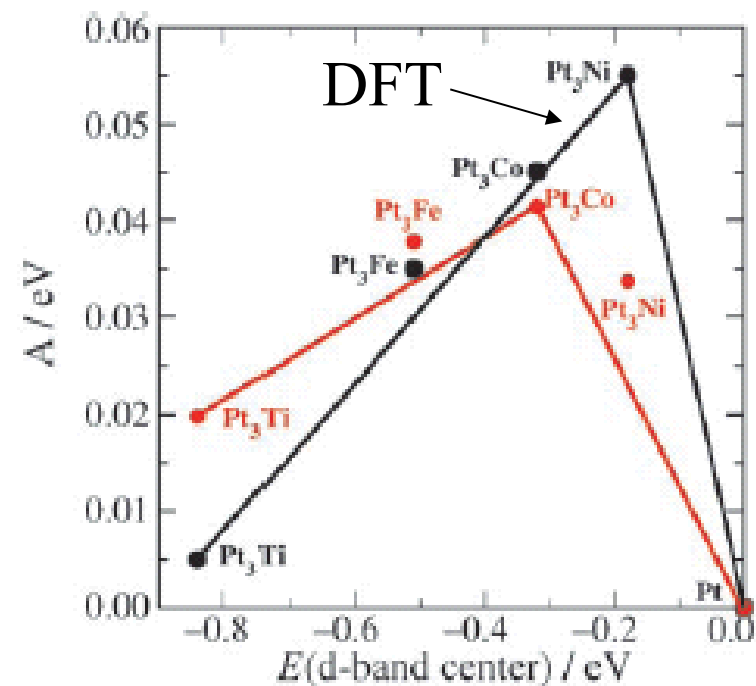
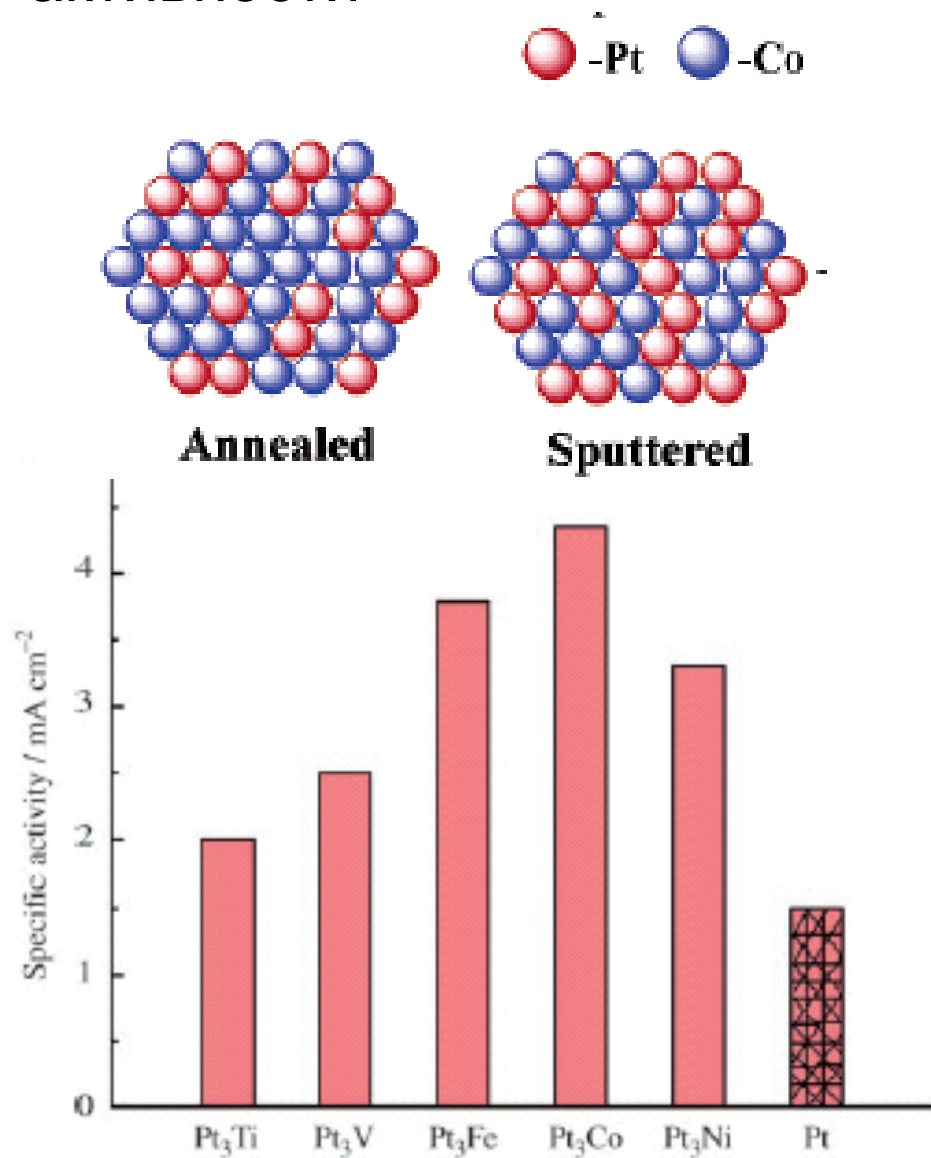
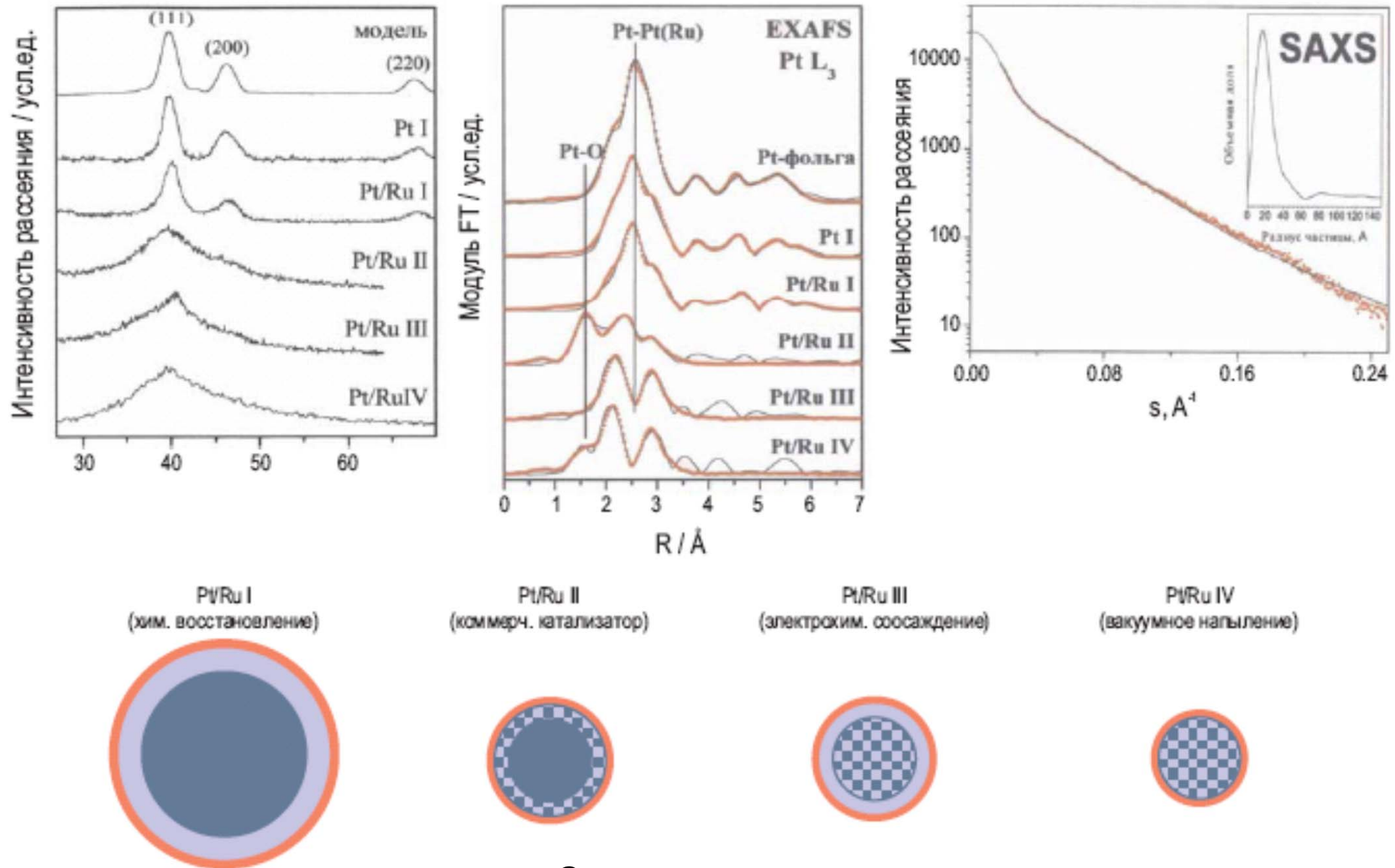


Fig. 1. Steady-state polarization curves measured on Pt|Pt in (1) 0.5M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1\text{M KNO}_3$ and with additions of (2, 2') 8.6mM NiSO_4 and (3) 5mM $\text{Co(NO}_3)_2$. The direction of measurements is shown by arrows.

Прогнозирование активности



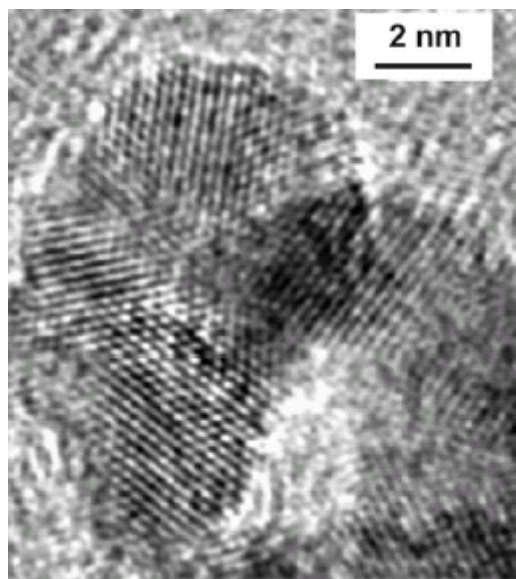
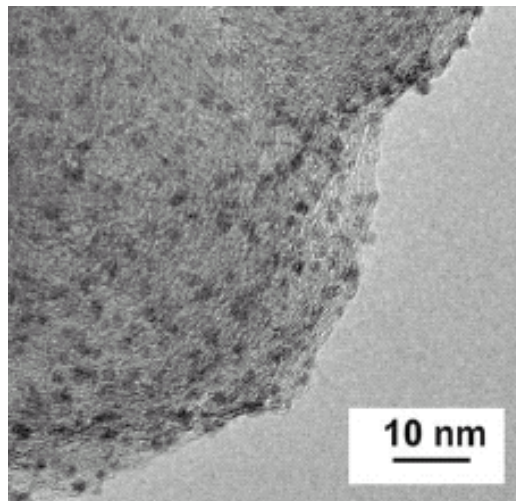
Характеристика неоднородных катализаторов



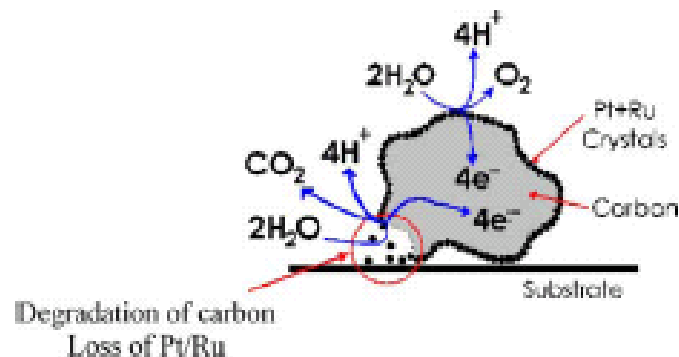
Спектроскопия рентгеновского рассеяния
(X-ray scattering spectroscopy, XAS)

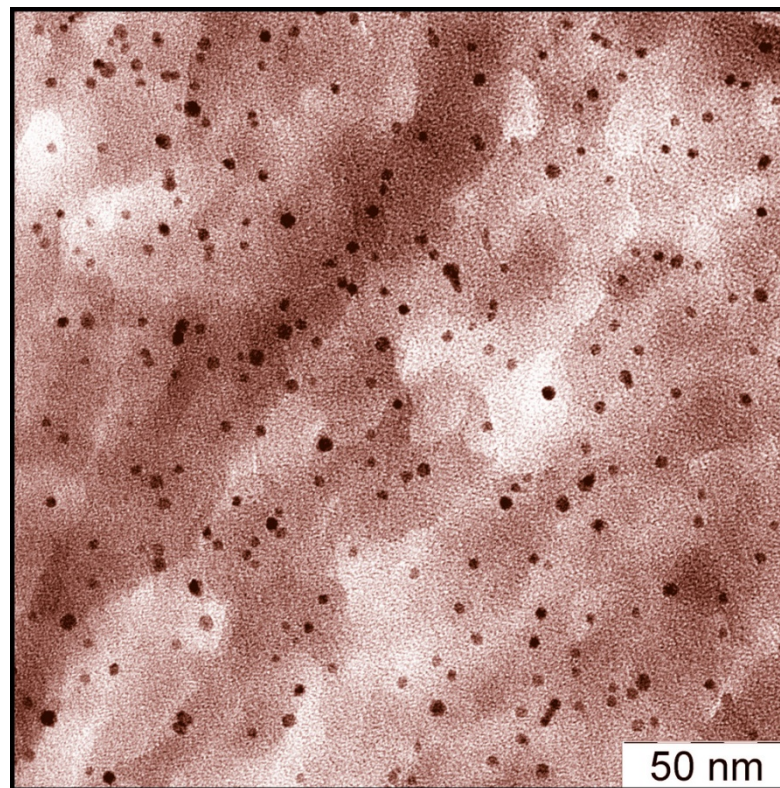
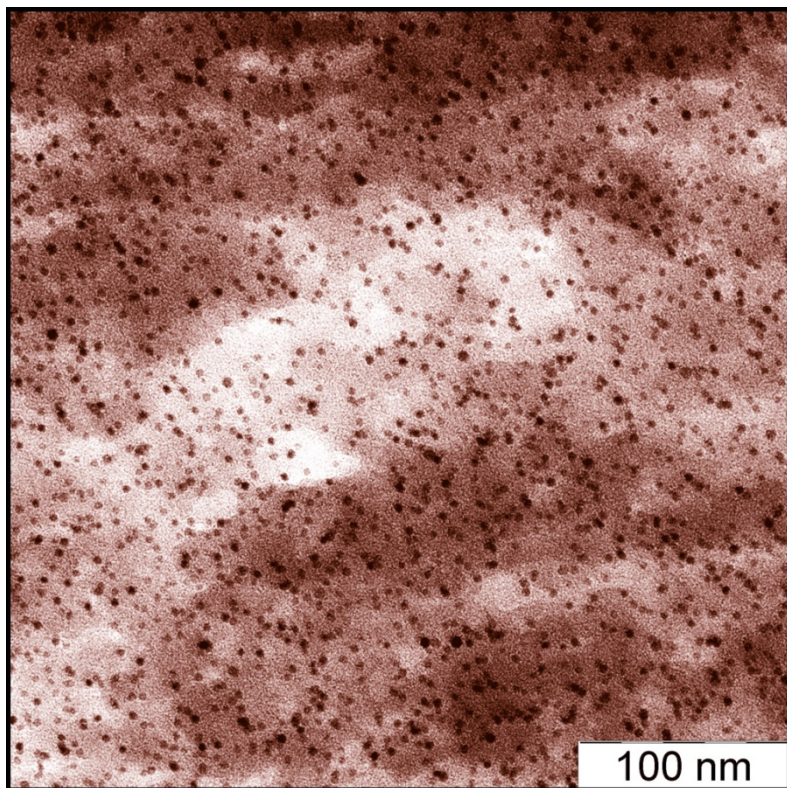
DMFC (прямые метанольные); PAFC (фосфорнокислые)

Катализаторы: металлы группы платины и сплавы на их основе



- Срастание частиц
 - Старение катализаторов (ageing)
 - Растворение катализатора
 - Коррозия сажи
 - Взаимодействие с мембраной
- Характеристики: удельная поверхность (specific surface area); содержание катализатора (loading)





Переосаждение платины в мембрану

AFC

Электролит: 6 – 9 М КОН, до 80 С

Электроды-катализаторы восстановления O_2

- ***Простые оксиды***

MnO_2 ; UO_2 ; NiO ; RuO

- ***Допированные простые оксиды***

$Na_{0.10}Mn_{0.96}$; MnO_x -Ca(Mg, Ni, Bi, Cr)

- ***Сложные оксиды***

$REMn_2O_5$ (RE=Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu);

$Er_{0.76}Zr_{0.11}Ca_{0.13}Mn_2O_5$

Шпинели: $A_xB_{3-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) (Co, Mn,
Cr, Cu)

Перовскиты ABO_3 (A – La, Ca, Sr;
B – Co, Mn, Fe, Ni)

Углерод, легированный азотом!

- **А также:**

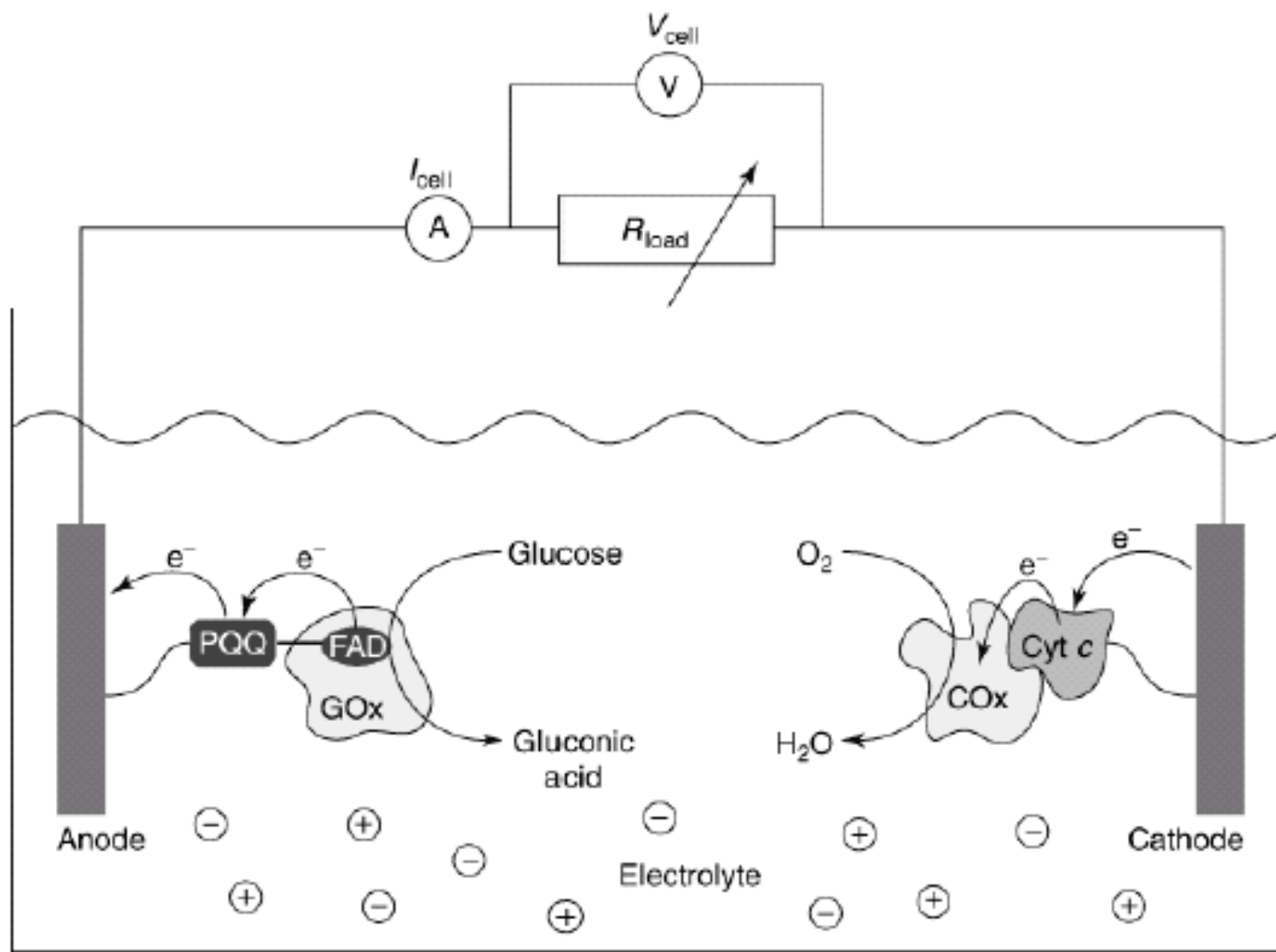
- KMnO_4
- Многослойные углеродные нанотрубки (функц-ные)
- Графит + витамин B_{12} (комплекс Co(III))
- Cu_5FeS_4 (природный минерал)
- $\text{Co}_{94.6}\text{-P}_{5.4}$ (аморфный сплав)
- Пассивированное Fe
- Антрахинон, привитый на стеклоуглероде
- $[(\text{V}=\text{O})_{10}(\mu_2\text{-O})_9(\mu_3\text{-O})_3(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_6)_6]$
- Пиролизированные макроциклические соединения
 CoTMPP , $\text{CoCO}_3\text{+TMPP}$, FeTPP ,
 CoTPP , FePc , CoPc , FePcTc ,
 CoPcTc , FeTAA , CoTAA , Co+зеленая
чернь, ионообменные смолы

AFC

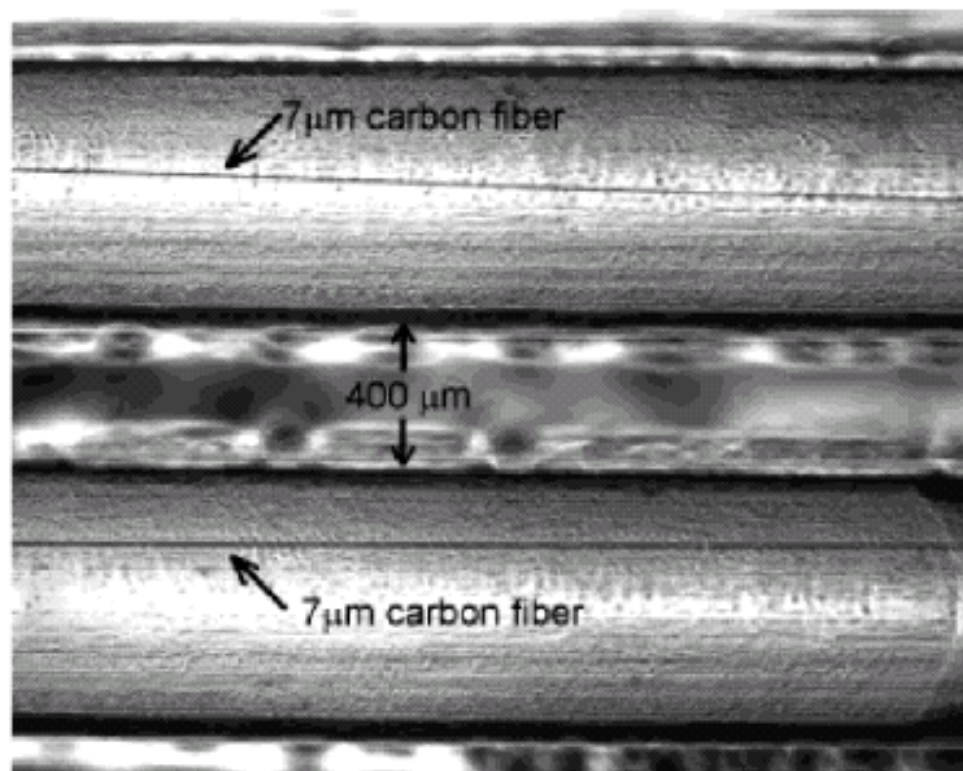
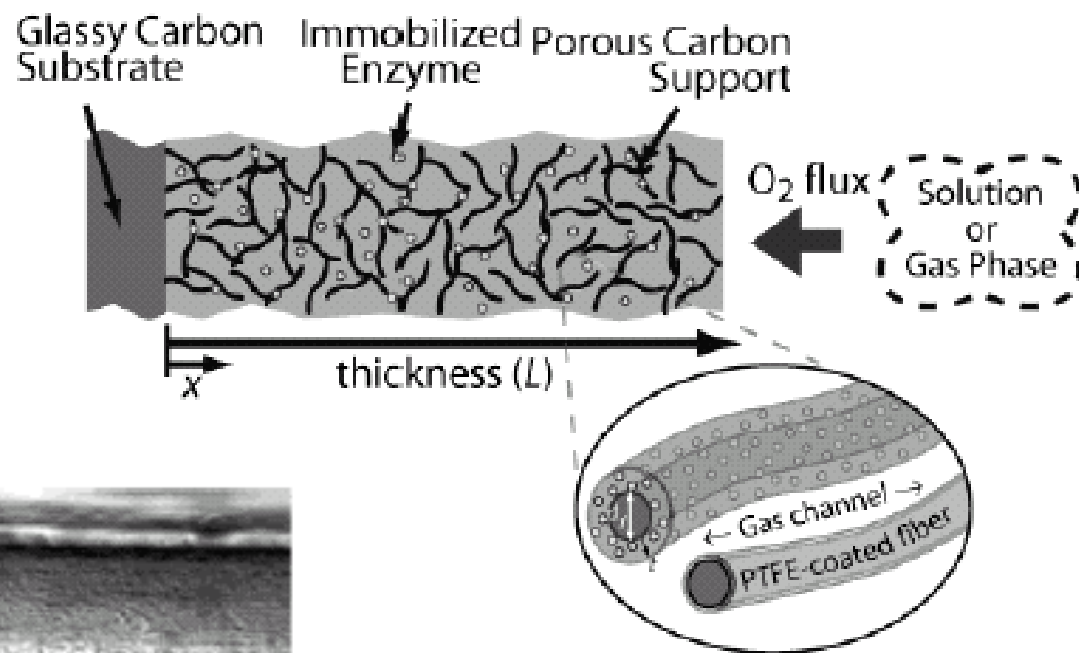
Электроды-катализаторы окисления H₂

- **Интерметаллические соединения типа AB₂**
(Ti_{0.8}Zr_{0.2})(V_{0.53}Mn_{0.107}Cr_{0.16}Ni_{0.2})₂
ZrNi_{1.2}Mn_{0.48}Cr_{0.28}V_{0.13}
- **Интерметаллические соединения типа AB₅**
MmNi_{3.88}Co_{0.85}Mn_{0.39}Al_{0.4}
- **Прочие**
Ni Ренея (+примеси Cr и Fe)
сплавы металлов (Co-Mo, Ni-Co)
Au, Ag

Биотопливные элементы



Миниатюризация



SOFC

КЛТР

Химические взаимодействия

А все остальное —
- то же самое...

Table 1. Standard Cell Potential, E° , for Various Fuels at 973 and 1073 K (Reprinted with permission from ref 164. Copyright 2004 The Electrochemical Society, Inc.)

fuel	E° , 973 K (V)	E° , 1073 K (V)
hydrogen	1.01	0.98
carbon monoxide	0.99	0.98
methane	1.05	1.04
<i>n</i> -butane	1.13	1.12
toluene	1.13	1.12
<i>n</i> -decane	1.14	1.13

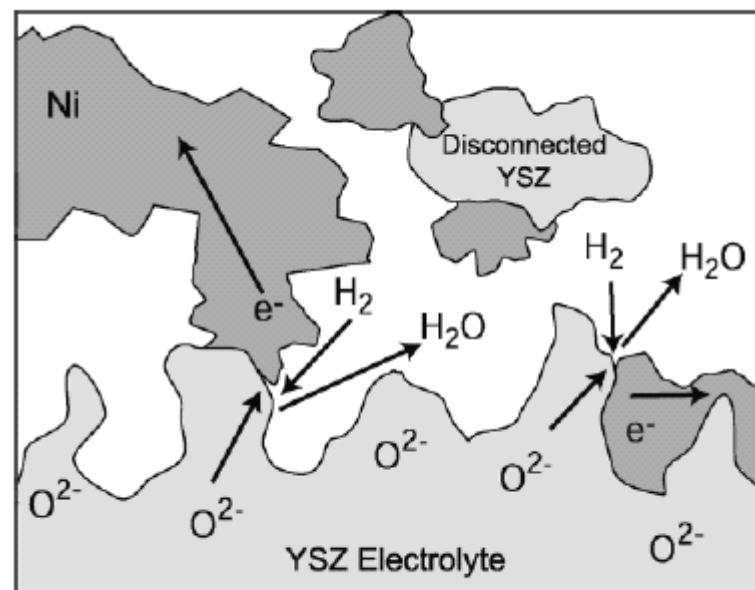
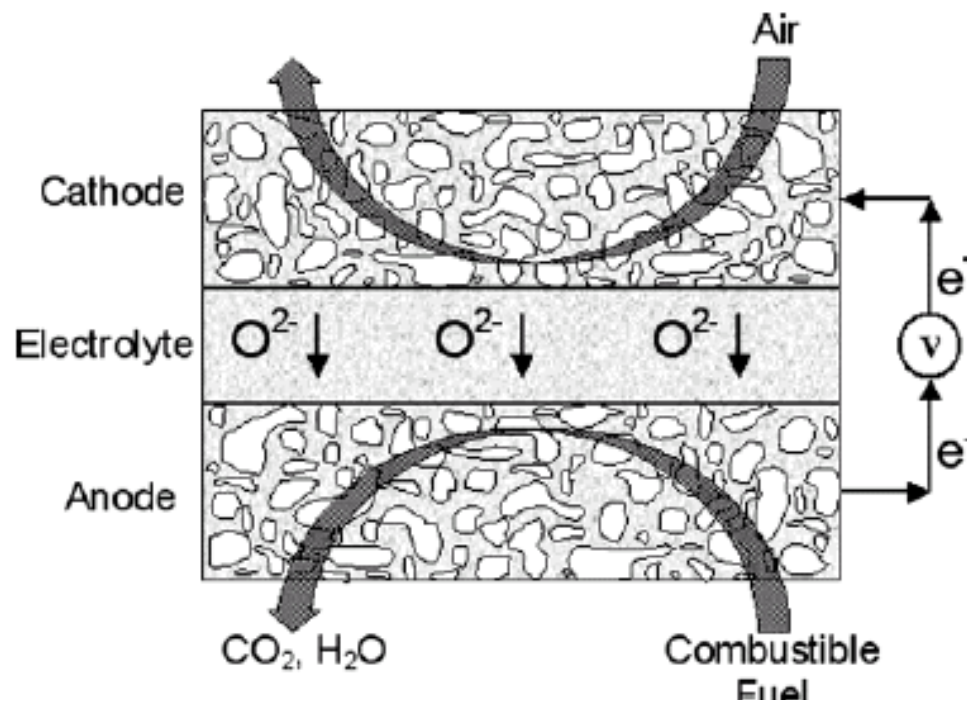


Figure 2. Schematic of Ni/YSZ anode three-phase boundary.

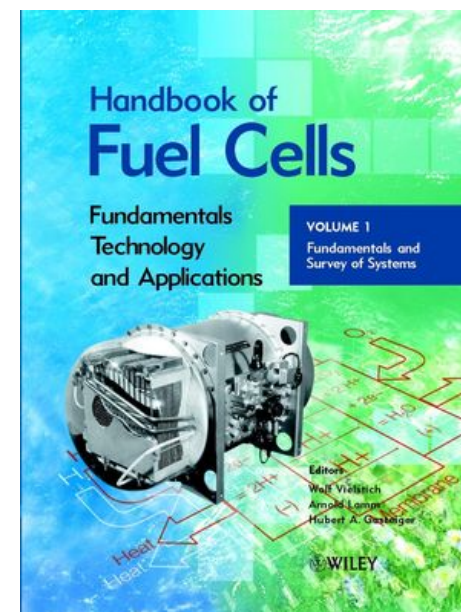
Полезные ссылки

2003, Wiley, W.Vielstich, A.Lamm, H.A.Gasteiger (Editors)

Volume 1: "Fundamentals and Survey of Systems"

Volume 2: "Fuel Cell Electrocatalysis"

Volumes 3 and 4: "Fuel Cell Technology and Applications"



Special issue of the Chemical Reviews, 104 (2004) N10.

B.Wang, Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction, J. Power Sources, 152 (2005) 1–15.

E.H.Yu et al., Principles and materials aspects of direct alkaline alcohol fuel cells, Energies, 3 (2010) 1499-1528.

G.Merle et al., Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review, J. Membr. Sci. 377 (2011) 1– 35.

Ю.М.Вольфкович, В.Е.Сосенкин, Пористая структура и смачиваемость компонентов топливных элементов как факторы, определяющие их электрохимические характеристики, Успехи Химии 81 (2012) 936-959.

Y. Holade et al., Advances in Electrocatalysis for Energy Conversion and Synthesis of Organic Molecules, ChemPhysChem, 18 (2017) 2573 – 2605.