

**ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ С
ПОЛИМЕРНОЙ МЕМБРАНОЙ:
МАТЕРИАЛЫ К КУРСУ ПО
ОСНОВАМ ТОПЛИВНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ**

М. О. Галлямов, А. Р. Хохлов



**МОСКВА
2014**

УДК 621.352

ББК 31.252

Г 15

*Одобрено Ученым Советом физического факультета МГУ
имени М. В. Ломоносова*

Галлямов М.О., Хохлов А.Р.

Топливные элементы с полимерной мембраной: Материалы к курсу по основам топливных элементов. — М.: Физический факультет МГУ, 2014. — 72 с.

ISBN 978-5-600-00346-0

Аннотация:

В настоящем пособии изложены основные принципы устройства и работы топливных элементов с полимерными мембранами — как на базе твердополимерных электролитов (Нафийон и его аналоги, углеводородные полимерные сульфокислоты), так и полибензимидазольных матриц с жидким электролитом — фосфорной кислотой. Изложена роль полимерной мембраны, а также способы улучшения ее функциональности переходом к композитным материалам. Рассмотрены основные подходы к дизайну активных слоев, а также разработка материалов катализаторов для них. Кратко очерчены перспективы создания энергоустановок на базе данного класса топливных элементов. Пособие ориентировано в помощь студентам и аспирантам, слушающим курсы по топливным элементам.

Рецензенты:

— Профессор химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, зав. лабораторией электрохимической энергетики, докт. хим. наук

Б. И. Подловченко

— Ведущий научный сотрудник Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, канд. хим. наук

А. Д. Модестов

ISBN 978-5-600-00346-0

ISBN 978-5-600-00346-0

© Галлямов М.О., Хохлов А.Р., 2014

© Физический факультет МГУ, 2014



9 785600 003460



Оглавление

Введение	5
1 Топливные элементы с твердополимерным электролитом	9
1.1 Структура мембранно-электродного блока	10
1.2 Роль полимерной мембраны, характеристики мембран .	15
1.3 Типы полимерных мембран	17
1.3.1 Перфторированные сульфокислоты	17
1.3.2 Углеводородные сульфокислоты	19
1.4 Контроль баланса воды в МЭБ	20
1.5 Тепловой баланс, утилизация тепла	22
1.6 Деградационная устойчивость полимеров мембран ТЭ .	22
1.7 Композитные полимерные мембраны	25
1.7.1 Влияние примесей в реагентах на работу ТЭ . . .	25
1.7.2 Потенциальные преимущества от повышения температуры работы МЭБ	26
1.7.3 Возможности увеличения рабочей температуры МЭБ	26
1.7.4 Концепция “самоувлажнения” Watanabe	27
1.7.5 Регуляторы присутствия воды	27
1.7.6 Твердые и жидкие протон-проводящие допанты .	29
1.8 Сопряжение мембраны и электродов	30
1.8.1 Дизайн активных слоев электродов	30
1.8.2 Носители для каталитического материала	33
1.8.3 Деградационная устойчивость катализаторов в АС	34
1.8.4 Газодиффузионные слои	35
1.9 Сборка батарей и энергоустановок	36

2	Топливные элементы с фосфорнокислым электролитом	41
2.1	Общая характеристика среднетемпературных ФКТЭ . . .	41
2.2	Неорганическая матрица-сепаратор для ФК электролита	42
2.3	Проблемы ФКТЭ с неорганической матрицей	44
2.4	Полимерная матрица-сепаратор для ФК электролита . . .	48
2.4.1	Полибензимидазолы	48
2.4.2	Альтернативные полимерные матрицы	51
2.4.3	Композитные полимерные матрицы	51
2.5	Структура электрода для ФКТЭ	52
2.6	Характеристики МЭБ с полимерной матрицей-сепаратором	54
2.7	Энергоустановки на основе ФКТЭ	56
2.7.1	Энергоустановки PureCell разработки компании UTC Power	56
2.7.2	Энергоустановки FP компании Fuji Electric	60
2.7.3	Текущий статус и перспективы развития ТЭ на основе полимерной матрицы	61
	Литература	63

Введение

Топливные элементы, в том числе на полимерных мембранах, потенциально могут стать ключевым компонентом водородной энергетики, при этом играя роль средств запасания и доставки энергии непосредственно потребителю. В рамках данной концепции роль топливных элементов не будет непосредственно связана с переходом к альтернативным источникам энергии. Действительно, для водородо-воздушных топливных элементов топливом является водород, который в чистом виде отсутствует на планете Земля. Топливные элементы будут включены в общую схему данной энергетики таким образом, что водород, полученный с затратами энергии из других источников (здесь возможно сочетание альтернативных и традиционных топлив), должен быть непосредственно доступен потребителю, оснащенной соответствующей энергоустановкой. Например, потребитель получает природный газ (обычное, не альтернативное топливо) по магистральному трубопроводу. Далее, в границах поселка или индивидуального домовладения функционирует энергоустановка на топливных элементах, оснащенная реформером природного газа для конверсии его в водород. Этот водород (после циклов очистки от соединений серы и монооксида углерода) конвертируется в электроэнергию. Тем самым, отдаленные газифицированные поселки не требуют подключения к линиям электропередач. Потери, неизбежные при работе такой системы, в холодное время года могут быть утилизированы в качестве со-генерируемого тепла. С другой стороны, потребитель, оснащенный емким ресивером водорода, может генерировать энергию из альтернативных источников (солнце, ветер) при благоприятных условиях для накопления водорода, чтобы затем его использовать для получения электроэнергии при неблагоприятных условиях (безветренная, пасмурная погода). Важной нишей применения таких энергоустановок являются резервные системы там, где бесперебойность подачи электроэнергии особенно важна

(больницы, удаленные стационарные посты и командные пункты, установки связи).

Топливные элементы, и в первую очередь на полимерных мембранах, могут стать широко востребованными также и в самых различных транспортных приложениях в качестве источника энергии движителя. Уже сейчас они используются в этом качестве в подводном флоте (например, Германии, ряда других стран, эксплуатирующих подводные лодки немецкого производства) в силу бесшумности работы, а также в беспилотных летательных аппаратах. Идут активные разработки по использованию топливных элементов в качестве систем обеспечения электроэнергией авиалайнеров на этапе до взлета и после посадки, когда основные двигатели судна выключены, но при этом водород можно получать реформингом авиационного топлива. Широкое применение в автотранспорте пока сдерживается невысокой энергетической емкостью сжатого газообразного водорода. Также требуют улучшения надежность, срок службы и общая производительность данных систем.

При обсуждении перспектив топливных элементов в качестве их важного преимущества в сравнении с батарейками (элементами) и аккумуляторами часто упоминают возможность непрерывной подачи топлива и отъема электричества в течение потенциально неограниченного времени. Конечно, это важное преимущество, если бы удалось его в полной мере раскрыть. Действительно, батарейки необходимо менять, а аккумуляторы — регулярно перезаряжать. Однако раскрытие этого преимущества топливных элементов наталкивается на принципиальные трудности, связанные с неизбежными и интенсивными деградационными процессами во всех основных компонентах данных устройств. Выработка подходов к замедлению ухудшения рабочих характеристик полимерных мембран и электродов топливных элементов — одна из важнейших задач, стоящих перед исследователями, как будет пояснено в настоящем пособии.

Нетривиален вопрос о потенциальной эффективности топливных элементов. Часто упоминают, что они не ограничены циклом Карно, в отличие от тепловых машин, поэтому для теоретической оценки их эффективности используют отношение изменения свободной энергии (доступной для конверсии в электрическую) к изменению энтальпии в реакции окисления водорода. Эти величины отличаются энтропийным фактором, растущим с увеличением температуры. При окислении водорода общее количество молекул в ходе реакции уменьшается, поэтому, в целом, мы теряем в энтропии и изменение свободной энергии всегда будет меньше изменения энтальпии (особенно при больших тем-

пературах). Поэтому определенный таким образом параметр, характеризующий теоретическую эффективность, для данной реакции всегда будет меньше единицы, что разумно, и позволяет предположить, что введенное определение оправдано. Тем не менее, тут есть элемент лукавства. Во-первых, достижимая практическая эффективность, измеренная для реальных устройств на топливных элементах разных типов при фиксированном виде топлива (водород), напротив, демонстрирует рост с увеличением рабочей температуры, несмотря на рост энтропийного фактора. Во-вторых, существуют другие типы топлив, окисление которых проходит без изменения или даже с увеличением в ходе реакции полного числа молекул, и для таких реакций энтропийный фактор будет равен нулю или иметь другой знак, в результате чего формально определенная теоретическая эффективность может быть близкой единице или даже превзойти ее. Все это указывает на то, что подобный критерий эффективности не слишком показателен. Достижимую производительность топливных элементов на сегодняшний день, в первую очередь, определяют потери, которые и необходимо принимать во внимание. Именно потери приводят к тому, что реальная эффективность утилизации топлива в топливных элементах все еще остается недостаточной для успешной конкуренции с тепловыми машинами, конструкция которых совершенствовалась очень долго. Говорить о полной эффективности топливного элемента с учетом возможной утилизации генерируемого в результате потерь тепла опять же является неким лукавством, поскольку во многих приложениях это тепло и не нужно, или, по крайней мере, не нужно в теплое время года. Совокупность всех возможных механизмов потерь в топливном элементе обширна, часть из них относится только к мембранам, другая — только к электродам. Эти вопросы будут затронуты в настоящем пособии.

В целом, можно констатировать, что, несмотря на почти двухвековую историю с момента формулирования идеи и практического воплощения первых прототипов топливных элементов (с работ У. Р. Грува и К. Ф. Шёнбайна в 1838–1839 гг.), а также многие десятилетия интенсивных прикладных исследований (в том числе в рамках национальных космических лунных программ и программ космических челноков СССР и США), топливные элементы и энергоустановки на их основе по-прежнему далеки от широкой коммерциализации. Для преодоления этой ситуации в последние годы исследователи делают ставку на развитие “прорывных технологий”, которые позволили бы достичь качественного скачка в улучшении характеристик этих устройств, что сделало бы их конкурентоспособными. Одним из возможных путей до-

стижения такого “прорыва” часто указывают широкое применение наноструктурированных материалов в составе как мембран, так и активных слоев электродов топливных элементов, причем наноструктурированность должна характеризовать как каталитические, так и иные функциональные компоненты, в частности, ответственные за протонный транспорт. Подобным вопросам применения нанотехнологий для оптимизации компонентов топливных элементов также будет уделено определенное внимание в настоящем пособии.

Глава 1

Топливные элементы с твердым полимерным электролитом

В настоящей главе рассматриваются общее устройство и принцип действия мембранно-электродного блока топливного элемента на основе твердополимерного электролита, включающего полимерную мембрану и каталитические электроды. Приведены типичные разрядные и ресурсные характеристики. Описана функциональная роль полимерной мембраны в составе мембранно-электродного блока. Анализируются основные характеристики полимерной мембраны: протонная проводимость, газонепроницаемость, механические свойства, деградационная устойчивость. Дан обзор основных типов полимерных мембран, используемых в составе мембранно-электродного блока, включая фторсодержащие и углеводородные полимерные материалы. Сопоставлены композитные полимерные мембраны с различными включениями. Проведен дифференцирующий анализ влияния добавок различной природы на функциональные свойства полимерной мембраны: механические характеристики, протонную проводимость, кроссовер. Рассмотрен дизайн активных слоев электродов и проблема оптимальной реализации трехфазной границы. Проанализирована взаимосвязь структуры и функциональности каталитических и полимерных материалов в составе активных слоев. Изложены основные аспекты сборки батареи

на основе мембранно-электродных блоков с твердополимерным электролитом, а также создания на их основе энергоустановок.

1.1 Структура мембранно-электродного блока

Топливные элементы (ТЭ) с твердым полимерным электролитом (водный механизм проводимости) работоспособны при температурах до 80°C (с некоторыми типами электролитов — до 120°C), характеризуются быстрым запуском и динамичностью отклика, поэтому первоочередными приложениями, где они могут быть востребованы для производства электроэнергии, являются:

- транспортные приложения,
- стационарные энергоустановки/резервные системы,
- портативные приложения.

Общая схема мембранно-электродного блока (МЭБ) топливного элемента с полимерной мембраной представлена на Рис. 1.1.

МЭБ состоит из двух электродов: анода и катода, разделенных мембраной. На электродах, содержащих катализатор на основе платины, идут электрохимические реакции: окисления подаваемого топлива (анод) и восстановления поступающего с воздухом кислорода (катод). В качестве топлива может выступать водород, а также метанол, муравьиная кислота и т.п. Пространственный перенос образующихся на аноде и поглощаемых на катоде в ходе полуреакций положительных зарядов — протонов — осуществляется через мембрану. Равный по величине тока перенос отрицательных зарядов — электронов — идет через внешнюю цепь, в которую включена полезная нагрузка. ЭДС элемента определяется изменением свободной энергии в химической реакции окисления водорода до воды, отнесенным к величине участвующего в такой полной реакции переносимого в пространстве заряда (положительного или отрицательного) и составляет при комнатной температуре 1,23 В.

Одним из преимуществ ТЭ указывают высокий КПД конверсии энергии топлива в полезную энергию в сравнении с сегодняшними альтернативными системами на основе тепловых машин, чья эффективность ограничена циклом Карно. Однако на практике эффективность

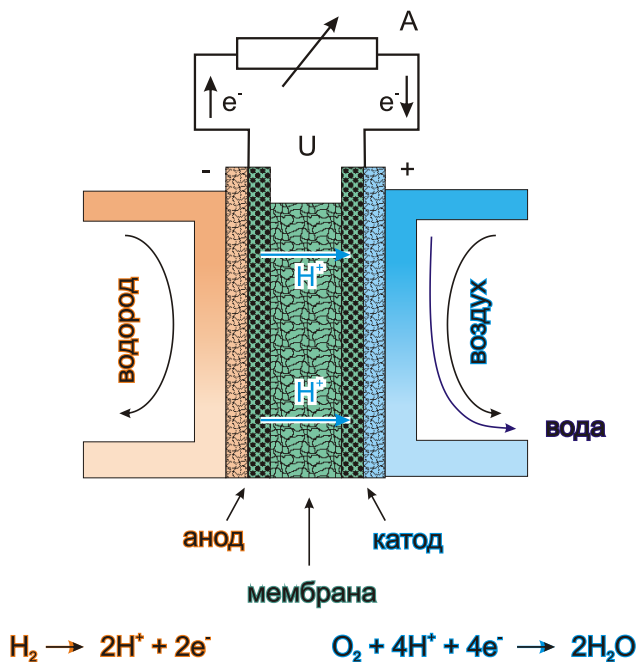


Рис. 1.1. Структура мембранно-электродного блока ТЭ с полимерной мембраной.

ТЭ с полимерной мембраной составляет около 50%, поскольку существенно снижена потерями, всю совокупность которых характеризует вольтамперная кривая: зависимость напряжения на обкладках ТЭ от отнимаемого тока. Таким образом, вольтамперные характеристики конкретного ТЭ позволяют сделать вывод об эффективности его работы по конверсии энергии топлива в полезную электрическую энергию. В случае дополнительной утилизации также и генерируемого тепла эффективность конверсии энергии топлива в полезные формы энергии может быть увеличена. Типичные вольтамперные характеристики МЭБ с полимерной мембраной приведены на Рис. 1.2.

Основным отличием топливных элементов от других химических источников тока [1] является возможность непрерывной подачи топлива и непрерывного отъема тока в течение, потенциально, неограниченного промежутка времени. На практике, однако, имеет место выраженная деградация всех компонентов МЭБ, что приводит к монотонному

Изображение, приведенное на этом месте в печатной версии пособия, не подлежит выкладыванию в открытый онлайн доступ. Заинтересованным читателям рекомендуем ознакомиться с печатной версией. Справки по электронной почте: glm@spm.phys.msu.ru

Рис. 1.2. Типичные вольтамперные характеристики МЭБ с полимерной мембраной. Продукт GORE PRIMEA серия 56 (стационарные энергоустановки) компании W.L. Gore & Associates. Наблюдается некоторый статистический разброс характеристик однотипных ячеек МЭБ. Адаптировано и приводится с разрешения W.L. Gore & Associates, Inc. All rights reserved.

снижению напряжения на обкладках ТЭ (следовательно, и снижению эффективности) для фиксированного отнимаемого тока. Процесс деградации описывает ресурсная кривая ТЭ, типичный пример которой приведен на Рис. 1.3.

Ход кривой ток-напряжение (Рис. 1.2) может быть приближенно описан уравнением [2]:

$$V = E - \Delta V_{\text{ohm}}(i) - \Delta V_{\text{act}}(i) - \Delta V_{\text{transp}}(i), \quad (1.1)$$

где E — равновесное значение потенциала катода относительно водородного электрода (анода), V , i — текущие значения напряжения на ячейке ТЭ и отнимаемого от ТЭ тока¹. Таким образом, ход этой кривой сочетает вклад омических (ΔV_{ohm}), активационных (ΔV_{act}) и транспортных (ΔV_{transp}) потерь. При этом омические потери простым

¹на единицу поверхности электрода, т.о. здесь и далее речь идет о плотности тока

Изображение, приведенное на этом месте в печатной версии пособия, не подлежит выкладыванию в открытый онлайн доступ. Заинтересованным читателям рекомендуем ознакомиться с печатной версией. Справки по электронной почте: glm@spm.phys.msu.ru

Рис. 1.3. Типичные ресурсные характеристики МЭБ с полимерной мембраной. Продукт GORE PRIMEA серия 56 (стационарные энергоустановки) компании W.L. Gore & Associates. Адаптировано и приводится с разрешения W.L. Gore & Associates, Inc. All rights reserved.

линейным образом зависят от тока, $\Delta V_{\text{ohm}} = ir$ (r — суммарное внутреннее сопротивление ячейки²), а выражения зависимости от тока для активационных и транспортных потерь существенно более сложные и нелинейные. Основные закономерности хода кривой ток-напряжение (уравнение (1.1), Рис. 1.2) состоят в следующем [3, 4].

Во-первых, даже при нулевом отнимаемом от ТЭ токе, напряжение разомкнутой цепи существенно меньше равновесного термодинамического значения 1,23 В, определяемого изменением свободной энергии в реакции окисления водорода до воды³. Существенный вклад в это стационарное уменьшение напряжения для водородо-воздушных ТЭ дает потенциал катода, в значительной степени смещенный (поляризованный) от равновесного в сторону менее положительных значений. Такое смещение главным образом обусловлено медленной кинетикой кислородной реакции. В то же время, анод водородо-воздушного ТЭ при малых и нулевых токах можно считать слабо поляризованным. Действительно, ток обмена водородной реакции на несколько порядков превышает ток обмена реакции кислородной, поэтому протекание одного и того же тока реакции через эти два электрода вызовет существенно большую поляризацию катода. Медленная кислородная

²сопротивление в пересчете на единичную площадь поверхности электрода

³при комнатной температуре

реакция и значительное активационное перенапряжение катода проявляются в том, что при малых токах напряжение на МЭБ в большой степени определяется именно активационными потерями. Часто считают, что в таких условиях величина потенциала катода данного типа ТЭ в зависимости от тока может быть приближенно описана эмпирическим уравнением Тафеля, представляемым в следующей форме [5]:

$$\eta = E - b \times \log \left(\frac{i}{i_0} \right), \quad (1.2)$$

где b — тафелевский наклон, i_0 — ток обмена катодного процесса, хотя применимость этого уравнения к данной системе дискуссионна. В частности, типичной осложняющей ситуацией является зависимость эффективного тафелевского наклона и, соответственно, “кажущегося” тока обмена от выбора диапазона отнимаемых токов. Тем не менее, если исходить из применимости уравнения Тафеля и вычесть из хода общей вольтамперной кривой омические потери, напряжение на ТЭ при малых токах представимо в аналогичной форме:

$$V = E - b \times \log \left(\frac{i}{i_0} \right), \quad (1.3)$$

Стоит отметить, что и в отсутствие какого-либо детектируемого тока во внешней цепи ($i = 0$) через катод будет протекать совокупность всевозможных внутренних токов, i_n : прямых и шунтирующих электронных/ионных токов, токов коррозии материалов электродов, токов окисления поступившего из-за кроссовера водорода и т.п., причем для реального катода ТЭ выполняется соотношение: $i_n \gg i_0$. Все эти токи также дадут вклад в индуцируемое общее смещение потенциала катода, поэтому, как следует из уравнения (1.3), при нулевых отнимаемых от ТЭ токах ($i = 0$) напряжение на МЭБ в сравнении с равновесным значением будет занижено на величину $b \times \log(i_n/i_0)$, тем большую, при фиксированном i_n , чем меньше ток обмена i_0 (медленнее катодная реакция). Дополнительно, согласно уравнению Нернста, на устанавливающиеся потенциалы обоих электродов может влиять как прямой кроссовер молекулярных реагентов через мембрану, так и баланс реагентов/продуктов возможных реакций, способных протекать с участием платины, находящейся в окружении воды, полимерных и углеродных материалов каталитического слоя электродов.

Во-вторых, при малых токах на кривой ток-напряжение наблюдается нелинейный участок снижения напряжения с ростом тока, что главным образом определяется активационными потерями.

В-третьих, при промежуточных токах снижение напряжения с ростом тока линейно, как в законе Ома для полной цепи с источником тока, обладающим внутренним сопротивлением r , в роли которого, в данном случае, выступает полная сумма сопротивлений протонному току в мембране и в электродах, а также электронному току в электродах и в токосъемниках.

В-четвертых, нелинейный участок с резким падением напряжения при больших токах обусловлен резко усиливающимися транспортными потерями, связанными с подводом/отводом реагентов и продукта реакции в электродах.

Зависимость мощности от тока из вольтамперной кривой получают умножением значения величины отнимаемого тока на соответствующее ему значение напряжения. Все описанные механизмы потерь снижают отдаваемую мощность ТЭ и, следовательно, снижают эффективность ТЭ.

1.2 Роль полимерной мембраны, характеристики мембран

Роль полимерной мембраны состоит в эффективном разделении электродов с целью предотвращения как прямой химической реакции молекулярных реагентов, так и прямого электрического контакта электродов⁴, при обеспечении беспрепятственного протонного транспорта с анода на катод. Мембрана должна быть устойчива к основному продукту реакции (воде), а также возможным побочным продуктам, в первую очередь – перекиси водорода и, причем, сохранять свои свойства, по возможности, долго. Поэтому, для обеспечения хороших вольтамперных и ресурсных характеристик МЭБ, основные требования к мембране можно сформулировать следующим образом:

- высокая протонная проводимость;
- отсутствие электронной проводимости;
- долговременная механическая стабильность, в том числе, в присутствии воды;
- малая проницаемость для газовых реагентов;
- долговременная химическая стабильность.

⁴ протекания прямых электронных токов, минуя внешнюю цепь

Немаловажным фактором является также стоимость производства мембран.

Основные функциональные характеристики мембран необходимо оптимизировать в комплексе, а не независимо друг от друга, поскольку они принципиально взаимосвязаны. Действительно, не вполне корректно было бы просто улучшать, например, протонную проводимость мембранного материала, без оглядки на механические свойства и стабильность мембраны в целом. Простой путь увеличения протонной проводимости полимерных сульфокислот состоит, например, в увеличении числа сульфогрупп в единице объема (т.е. уменьшении эквивалентного веса), однако следование этим путем неизбежно приводит к получению материала с неудовлетворительными механическими свойствами, избыточно набухающего и даже растворяющегося в воде, которая является продуктом реакции. Аналогично, фосфорилирование или увеличение степени допирования полибензимидазолов фосфорной кислотой приводят к получению мягкого студнеобразного геля, неспособного к эффективному разделению реагентов катода и анода.

С другой стороны, потери в мембране определяются не удельным, а общим сопротивлением. Это означает, что переход к более прочным мембранам, которые могли бы эффективно разделять реагенты, будучи более тонкими, при несильном ухудшении проводимости, мог бы оказаться выигрышным. Однако на практике общий принцип состоит в том, что увеличение механической стабильности мембраны и снижение ее проницаемости по отношению к реагентам — например, за счет дополнительного химического сшивания — всегда приводит к неизбежному падению проводимости.

Из данных рассуждений становится понятно, что оптимизацию протонной проводимости и механических свойств мембран абсолютно бессмысленно проводить независимо друг от друга: эти параметры должны быть оптимизированы совместно и в комплексе. Существуют также определенные проблемы при тестировании данных характеристик мембран. Проводимость часто измеряют на переменном токе. Это не позволяет отделить вклад, собственно, протонов в полную ионную проводимость мембраны. Если мембрана загрязнена катионными примесями, то она может показать высокую проводимость в таких измерениях, однако не сможет эффективно работать на постоянном токе в составе топливного элемента, где роль мембраны — стабильно и стационарно переносить, по возможности, большие в единицу времени количества протонов с их источника (анода) на их поглотитель (катод).

Аналогично, надлежащим образом оценить механические характеристики мембраны не всегда легко. Максимальные достижимые напряжения на разрыв здесь не вполне показательны. Сопротивляемость вдавливанию информативна, однако не в полной мере коррелирует с реальным поведением мембраны в процессе сборки мембранно-электродного блока топливного элемента и его вывода на режим.

Поэтому наиболее показательны тестирования мембран в составе реальных работающих топливных элементов. Здесь (например, с помощью импедансной спектроскопии) можно оценить полное сопротивление мембраны и сопоставить полученную цифру с наклоном линейного участка вольт-амперной зависимости собранного топливного элемента для проверки ее достоверности. Аналогично, либо сразу после сборки и запуска мембранно-электродного блока, либо после дополнительных ресурсных испытаний, становится, в целом, понятно, справляется ли мембрана с задачей эффективного разделения реагентов катода и анода, обеспечивая высокие значения напряжения разомкнутой цепи (в том числе, с течением времени), т.е. достаточно ли велика ее механическая стабильность и мала проницаемость по отношению к реагентам.

1.3 Типы полимерных мембран

1.3.1 Перфторированные сульфокислоты

Наиболее востребованным в качестве полимерной мембраны ТЭ материалом оказался продукт компании DuPont, разработанный в середине 60-х годов прошлого века и выпускаемый под торговой маркой Нафион (Nafion®). По своей природе этот материал является перфторированной полимерной сульфокислотой, см. Рис. 1.4. Известен также ряд аналогов Нафиона — продуктов компаний Asahi Glass (Flemion), Asahi Chemical (Aciplex), Dow Chemical, 3M, FuMA-Tech (Fumapem) и др., отличающихся незначительными вариациями в структуре боковой цепи полимерной молекулы.

Обычно, мембрана Нафиона (Nafion®), поставляемая в форме коммерческого продукта, снабжена трехзначным числовым индексом, например, Nafion 112. Эта маркировка несет информацию об эквивалентном весе полимера и толщине мембраны: для Nafion 112 — эквивалентный вес 1100 г/моль, толщина 2 мила (0,002 дюйма) = $2 \times 25,4 \text{ мкм} \approx 51 \text{ мкм}$. Эквивалентный вес является параметром, характеризующим концентрацию сульфогрупп в объеме полимера — это вес полимера, в

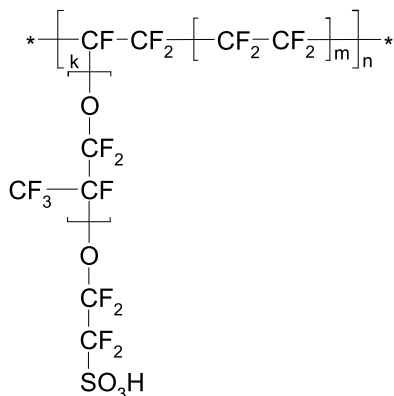


Рис. 1.4. Структура Нафiona (Nafion[®]) и его аналогов. Для Нафiona $k = 1$, $m \sim 6.5$, $100 < n < 1000$.

котором содержится 1 моль (N_A) сульфогрупп — т.о. с уменьшением эквивалентного веса растет концентрация сульфогрупп в полимере.

Мембраны из полимеров типа Нафiona механически стабильны и достаточно газонепроницаемы при эквивалентном весе 1000–1100 г/моль и толщине до ~ 25 мкм. Также, они химически и электрохимически стабильны и инертны. Характеризуются высокой протонной проводимостью (около 0,1 См/см), которая, однако, существенно зависит от степени увлажнения мембраны (сухая мембрана не проводит протоны, поскольку сульфогруппы не диссоциированы). Эта особенность является общим недостатком всех полимерных сульфокислот, поскольку требует специального контроля баланса воды в МЭБ при работе (в англоязычной литературе известна как проблема “water management”). Перфторированные полимерные сульфокислоты, типа Нафiona и его аналогов, характеризуются резко выраженной гидрофобностью, фактически, всех участков макромолекул, кроме сульфогрупп, поэтому резко теряют способность удерживать воду (и, как следствие, проводить протоны) при экспозиции в сухой атмосфере: в условиях ТЭ — в отсутствие увлажнения реагентов (при недостаточном перераспределении в мембране генерируемой на катоде воды), а также и в присутствии увлажнения — при превышении температуры значения 80°C , что ограничивает температурный режим работы МЭБ на их основе.

Серьезным недостатком перфторированных полимерных сульфокислот также является их высокая стоимость. Для приложений, связанных с реализацией ТЭ прямого окисления метанола, важным недостатком мембран типа Нафiona также является их высокая проницаемость по отношению к метанолу.

1.3.2 Углеводородные сульфокислоты

В связи с этим большое внимание в последние годы было уделено различным углеводородным полимерным сульфокислотам, которые, при большей дешевизне производства, могли бы явиться заменой Нафionу. Подробно, конкретные примеры подобных полимерных материалов и систематизация проведенных исследований изложены в ряде обзоров, см., например, [6–9]. Типичными примерами углеводородных полимеров, используемых в качестве мембран ТЭ, являются сульфированные полиэфирэфиркетоны, полиариленэфиры, полисульфоны, полиимиды; структуры молекул некоторых из таких материалов изображены на Рис. 1.5.

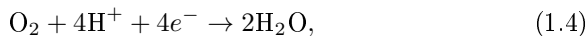
В целом, в сравнении с Нафionом, углеводородные полимеры характеризуются рядом как преимуществ, так и недостатков. Как правило, синтез углеводородных полимеров дешевле, чем синтез полимеров фторсодержащих. Проницаемость углеводородных полимеров по кислороду и метанолу ниже, чем фторполимеров. В силу меньшей гидрофобности макромолекул углеводородных полимеров в целом, чувствительность их протонной проводимости к степени увлажнения реагентов, подаваемых в ТЭ, не столь резко выражена, как у перфторированных сульфокислот. Это упрощает контроль баланса воды (water management) в МЭБ при работе. Менее выраженная гидрофобность молекул углеводородных полимеров позволяет им также лучше удерживать воду при высоких температурах, что повышает возможный температурный диапазон работы ТЭ — в сравнении с ТЭ на основе мембран из Нафiona и его аналогов. Однако баланс проводимости и механических свойств для углеводородных полимеров, в целом, хуже, чем для перфторированных полимерных сульфокислот. Увеличение проводимости за счет увеличения степени сульфирования приводит к потере механической стабильности углеводородных мембран в присутствии воды. При равных степенях сульфирования самоорганизующиеся протон-проводящие каналы в углеводородных мембранах менее выраженные, более извилистые и с меньшей степенью перколяции, см. Рис. 1.6.

Изображение, приведенное на этом месте в печатной версии пособия, не подлежит выкладыванию в открытый онлайн доступ. Заинтересованным читателям рекомендуем ознакомиться с печатной версией. Справки по электронной почте: glm@spm.phys.msu.ru

Рис. 1.5. Примеры сульфированных углеводородных полимеров, используемых в качестве мембран ТЭ. Адаптировано и приводится из работы [10] с разрешения American Chemical Society, copyright American Chemical Society, 2007.

1.4 Контроль баланса воды в МЭБ

Нетривиальность контроля баланса воды в МЭБ при работе (“water management”) обусловлена многообразием влияющих на него факторов: вода образуется на катоде в результате реакции:



(общее ее количество, генерируемое в единицу времени, определяется отнимаемыми токами в соответствии с законом Фарадея); вода поступает на оба электрода с увлажненными газовыми реагентами; излишки воды затопляют катод и блокируют поступление кислорода для реакции; вода электроосмотически увлекается потоком протонов с анода на катод, но, в силу возникающих градиентов концентрации, участвует и в противоположно направленном диффузионном движении. Необходимость увлажнения газовых реагентов является одним из

Изображение, приведенное на этом месте в печатной версии пособия, не подлежит выкладыванию в открытый онлайн доступ. Заинтересованным читателям рекомендуем ознакомиться с печатной версией. Справки по электронной почте: glm@srm.phys.msu.ru

Рис. 1.6. Структура протон-проводящих каналов в матрице Нафiona (слева) и сульфированного полиэфиркетона (справа). Адаптировано и приводится из работы [11] с разрешения Elsevier, copyright Elsevier, 2001.

важных недостатков конструкции ТЭ рассматриваемого типа. Уменьшение толщины мембраны снижает зависимость ее протонной проводимости от увлажнения реагентов, но приводит к проблемам кроссовера и деградации.

1.5 Тепловой баланс, утилизация тепла

Основные механизмы потерь в ТЭ приводят к конверсии определенной доли энергии топлива в тепло. Следствием этого является разогрев батареи ТЭ в целом, что требует реализации системы охлаждения для предотвращения перегрева и, как следствие, потери воды и снижения протонной проводимости мембран каждого МЭБ. Если генерируемое тепло утилизировать, то это увеличит коэффициент полезного использования топлива. Однако для низкотемпературных полимерных ТЭ, рабочая температура которых не превышает $\sim 80^\circ\text{C}$, как реализация системы охлаждения, так утилизация генерируемого тепла осложнены малой эффективностью теплоотвода при невысоких устанавливаемых градиентах температуры.

1.6 Деградационная устойчивость полимеров мембран ТЭ

При выборе материалов мембран для создания ТЭ одним из основных критериев отбора является деградационная устойчивость материала при долговременной работе ТЭ. Для Нафiona срок службы в составе работающего ТЭ составляет, согласно сообщаемым литературным данным [10], от нескольких тысяч до нескольких десятков тысяч часов. Большой разброс объясняется, во-первых, разной толщиной и эквивалентным весом тестируемых мембран (задача улучшения вольтамперных характеристик приводит к тенденции снижения омических потерь за счет уменьшения толщины мембраны и эквивалентного веса). Во-вторых, разброс сообщаемых данных обусловлен различием условий тестирования (температурный режим, величины снимаемых токов, степень динамичности нагрузки, степень увлажнения реагентов и т.п.)

Основные механизмы деградации полимеров мембран ТЭ — это как химическая деградация (в первую очередь, под действием побочного продукта реакции окисления водорода до воды — перекиси водорода), так и физическая деградация, связанная с неупругими деформациями, формированием дефектов и переорганизацией структуры полимера.

Считается, что вероятность формирования перекиси водорода на платине усилена в условиях малых анодных потенциалов, когда на поверхности платины адсорбирован атомарный водород. Поэтому причиной генерации перекиси водорода в МЭБ является кроссовер молекулярного кислорода с катода на анод. Растворение платины с катода

и переосаждение в толще мембраны в форме частиц “платинового пояса” формирует дополнительные центры генерации перекиси водорода [10]. Следовое присутствие примесных катионов (Fe^{2+} , Cu^+) в мембране катализирует распад молекулы перекиси водорода с образованием $\bullet\text{OH}$ -радикала, способного атаковать полимерные цепи. Для оценки интенсивности пероксидной дегградации мембран разных типов широко применяется тест Фентона, который состоит в продолжительной (часы–сутки) экспозиции соответствующих полимерных материалов в водном растворе перекиси водорода (от 3% до 30%), в присутствии катионов Fe^{2+} (2–30 ppm). Для контроля стабильности полимеров в тесте Фентона используют гравиметрию, методы определения количества ионов фтора и серы, перешедших в раствор, анализ механических характеристик полимера после экспозиции. Во многих случаях для формулирования заключения о стабильности материала в тесте Фентона оказывается достаточным прямой визуальный контроль цельности и общей морфологии мембраны.

“Ахиллесовой пятой” перфторированных полимерных сульфокислот являются концевые карбоксильные группы макромолекул — они остаются от инициатора реакции сополимеризации с участием тетрафторэтилена, по которой получают эти полимерные материалы [12]. Применение методов полного фторирования концевых групп макромолекул позволяет существенно улучшить химическую стабильность получаемых перфторированных полимерных материалов под действием $\bullet\text{OH}$ -радикалов, хотя и не приводит к полному решению проблемы. Это свидетельствует о наличии и других дополнительных механизмов пероксидной дегградации, в том числе, разрыва эфирной связи боковой цепи макромолекулы.

Углеводородные полимерные сульфокислоты, в целом, демонстрируют гораздо большие скорости дегградации в реагенте Фентона в сравнении с перфторированными полимерными сульфокислотами. Однако это еще не позволяет делать однозначный вывод об их также существенно большей нестабильности в условиях реального МЭБ, в силу также и меньшей проницаемости по кислороду в сравнении с фторполимерными материалами. Тем не менее, проблема улучшения общей химической стабильности углеводородных полимерных материалов мембран в условиях работы ТЭ остается весьма актуальной задачей и предметом интенсивных исследований ведущих лабораторий мира. Снизить интенсивность пероксидной дегградации мембран можно: уменьшая степень загрязнения МЭБ ионами металлов (Fe^{2+} , Cu^+ , ...), способными катализировать образование $\bullet\text{OH}$ -радикалов), используя

агенты, связывающие радикалы (антиоксиданты), минимизируя кроссовер кислорода (сшивки, присадки, включения).

Одним из механизмов физической (механической) деградации мембран является ползучесть — медленная непрерывная пластическая деформация под нагрузкой, что приводит к утоньшению мембраны и, в конечном итоге, увеличению локального кроссовера реагентов, а также формированию локальных дефектов. Сравнение поведения разных мембран при долговременной механической нагрузке осложнено необходимостью проведения исследований в тождественных условиях, поскольку тестируемые механические характеристики существенно зависят и от температуры, и от степени увлажнения мембран (наихудшим режимом является сочетание высоких температур и высоких степеней увлажнения). В целом, такое сравнение поведения углеводородных и перфторированных полимерных сульфокислот показывает, что некоторые углеводородные полимерные материалы (например, сульфированные полиарилены) могут характеризоваться существенно большей долговременной стабильностью под нагрузкой в сравнении с перфторированными материалами типа Нафiona.

Частой причиной выхода работающего МЭБ из строя является спонтанное формирование в мембране микротрещин и локальных точечных дефектов, что драматически повышает кроссовер газовых реагентов. Данный механизм деградации типичен как для перфторированных, так и для углеводородных полимерных сульфокислот, в частности, сульфированные полиарилены в большой степени подвержены данному механизму, что объясняет их значительно меньшие сроки службы в качестве мембран ТЭ в сравнении с Нафием. Для прогнозирования вероятности формирования микротрещин и точечных локальных дефектов в мембране применяют анализ прочности на разрыв (удлинения при разрыве) соответствующих полимерных пленок, хотя нужно отметить, что в процессе работы МЭБ эти характеристики полимерного материала будут меняться (в силу суммарного влияния других деградационных механизмов).

Иным аспектом проблемы долговременной стабильности мембран в составе МЭБ является их сложная внутренняя структура, морфология которой существенно зависит от условий, в которых находится полимер. Разнообразие форм организации полимерных сульфокислот в объеме обусловлено выраженной амфифильностью их молекул и тенденцией к микрофазовому разделению, зависящему от внешних условий. Для использования в МЭБ мембраны специальным образом кондиционируют, причем при изменении условий кондиционирования

(температурный режим, кислотность среды, в которой проводят предобработку) заметно меняются структура и свойства мембран (баланс проводимости и механических характеристик). Однако, если структура мембраны, созданная в результате предобработки, окажется метастабильной и способной к переорганизации в условиях работающего ТЭ, то это может повлиять на сформированный баланс проводимости/механических свойств, и, как следствие, на интенсивность протекания возможных деградационных процессов в мембране.

1.7 Композитные полимерные мембраны и проблема повышения рабочей температуры ТЭ

В силу отмеченной выше принципиальной взаимосвязанности протонной проводимости и механических свойств мембраны, улучшить баланс этих характеристик не всегда удается, если модифицировать лишь сам полимерный материал. Именно поэтому предметом интенсивных исследований стало создание композитных полимер-неорганических мембран причем, вообще говоря, как с водным, так и с фосфорноокислотным (см. следующую главу) механизмами проводимости. При этом, если говорить о полимерных сульфокислотах, то здесь основной целью является даже не столько улучшение именно баланса проводимости и механических свойств, сколько стремление повысить рабочую температуру до значений, хотя бы, 120 °С, что уже существенно позволит снизить требования по чистоте топлива.

1.7.1 Влияние примесей в реагентах на работу ТЭ

Газовые реагенты — водород и воздух — подаваемые к работающему ТЭ, могут содержать широкий спектр возможных примесей, многие из которых оказывают негативное действие на процесс катализа электрохимических реакций в электродах и, как следствие, на производительность (характеристики) ТЭ. Относительно дешевый водород, получаемый реформингом природного газа, метанола, бензина, и т.п., в числе “опасных” для работы катализатора примесей содержит СО, который при температурах меньших 120 °С достаточно прочно хемосорбируется на платине, блокируя активные для процесса катализа места. Негативное влияние на катализатор может оказать также присутствующий в “дешевом” водороде в качестве примеси сероводород.

Поэтому подготовка топлива для низкотемпературных ТЭ должна включать дорогостоящие фазы удаления соединений серы и СО.

1.7.2 Потенциальные преимущества от повышения температуры работы МЭБ

Повышение рабочей температуры ТЭ до 120–130 °С позволяет снизить требование по чистоте топлива. Так, допустимое содержание СО увеличивается от 10–20 ppm при 80 °С до 1000 ppm при 130 °С. Это существенно удешевляет подготовку топлива. Кроме того, повышение рабочей температуры позволяет более эффективно реализовать тепловод и утилизацию тепла (последнее увеличивает полную эффективность использования топлива). Повышение температуры ТЭ также существенно ускоряет электродные реакции, поэтому можно ожидать уменьшения необходимых для эффективной работы количеств благородного металла в электродах.

1.7.3 Возможности увеличения рабочей температуры МЭБ

Перфторированные полимерные сульфокислоты типа Нафюна, как было отмечено выше, при температурах больших 80 °С теряют воду и перестают проводить протоны. Это связано, в том числе, с выраженной амфифильностью нафюновых молекул, перфторированные участки которых характеризуются очень высокой степенью гидрофобности. Эффект резкого снижения проводимости с ростом температуры в несколько меньшей степени выражен для углеводородных полимерных сульфокислот, в силу меньшей гидрофобности их молекул в целом, однако и они существенно теряют способность к протонному транспорту в области температур около 120 °С. Повышение степени сульфирования позволяет сохранять приемлемую протонную проводимость мембран до больших температур, но негативно влияет на их механические свойства. В связи с этим возможными стратегиями увеличения рабочей температуры ТЭ являются следующие [13]:

- увеличение давления газовых реагентов,
- использование тонких мембран,
- генерация воды в мембране (концепция “самоувлажнения”),
- введение в мембрану регуляторов присутствия воды,

- введение в мембрану жидких или твердых протон-проводящих допантов.

Следует отметить, что чрезмерное увеличение давления газовых реагентов может привести к увеличению интенсивности описанных выше деградационных процессов. Кроме того, с точки зрения создания энергоустановок, увеличение давления требует реализации дополнительной системы компрессоров, на работу которых затрачивается электроэнергия, что снижает эффективность установки. Использование тонких (5–30 мкм) армированных мембран (например, компании W.L. Gore) существенно улучшает баланс воды в мембране (water management) за счет обратной диффузии (от катода к аноду) и, при высоких отнимаемых токах (генерировании больших количеств воды), позволяет поддерживать относительно высокую степень увлажнения в мембране, обеспечивая приемлемую протонную проводимость. Остальные возможности будут рассмотрены ниже.

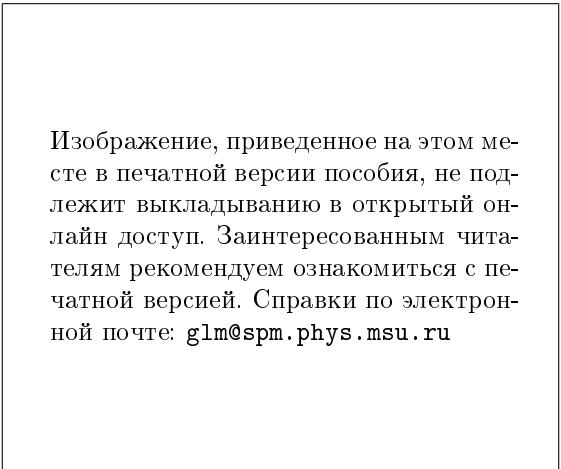
1.7.4 Концепция “самоувлажнения” Watanabe

Концепция “самоувлажнения” Watanabe [14] подразумевает введение непосредственно в толщу мембраны наноразмерных платиновых частиц в сочетании с ультрадисперсными частицами оксидов кремния, титана и т.п., см. Рис. 1.7. Роль частиц платины состоит в улавливании молекулярных реагентов, проникающих через мембрану в результате кроссовера, и их конверсии в воду. Частицы оксидов служат “резервуарами” для генерируемой воды.

Применение такой схемы дизайна структуры мембраны, действительно, позволяет снизить как кроссовер реагентов, так и требования к увлажнению реагентов. За счет подавления кроссовера реагентов оказывается возможным использовать несколько более тонкие мембран. Однако недостатками данного подхода является увеличенное использование благородного металла, а также генерация пероксидных радикалов в толще мембраны.

1.7.5 Регуляторы присутствия воды

Более безопасным с этой точки зрения в плане обеспечения долговременной стабильности матрицы является включение в структуру мембраны лишь высокодисперсных (наноразмерных) гидрофильных частиц без (электро)каталитической активности. В качестве подобных регуляторов присутствия воды в мембране были предложены оксиды



Изображение, приведенное на этом месте в печатной версии пособия, не подлежит выкладыванию в открытый онлайн доступ. Заинтересованным читателям рекомендуем ознакомиться с печатной версией. Справки по электронной почте: glm@spm.phys.msu.ru

Рис. 1.7. Иллюстрация концепции “самоувлажнения”. Адаптировано и приводится из работы [14] с разрешения The Electrochemical Society, copyright The Electrochemical Society, 2003.

кремния, алюминия, циркония, титана. Вводить неорганическую фазу в полимерную матрицу можно либо проводя полив пленок из смеси раствора полимера и дисперсий частиц оксидов, либо вводя в состав пленки элементорганические прекурсоры с последующим отщеплением органического лиганда. Второй подход позволяет получать лучшие результаты в силу большей дисперсности, большей эффективной (удельной) поверхности и большей степени перколяции формируемой в полимерной матрице неорганической фазы. Примером реализации такого подхода является гидролиз и конденсация тетраэтоксисилана (ТЭОС), введенного в нафионоподобные мембраны, например, методом пропитки из спиртовых растворов. Гидролиз ТЭОС катализируется сульфогруппами. Микрофазово-разделенная структура мембраны оказывает трафаретный (template) эффект для генерируемых неорганических цепей, которые, в свою очередь, стабилизируют гидрофильные каналы матрицы. Тем самым удается “оттенить” неоднородность микрофазно-разделенной полимерной мембраны, т.е. зафиксировать и стабилизировать протон-проводящие каналы в полимерных сульфокислотах. Высокорастворимая поверхность получаемых структур оксида кремния обогащена ОН-группами, что обеспечивает хорошую протонную проводимость и при повышенных температурах. Аналогичным способом в матрице получают структуры оксидов циркония, титана.

Однако, излишнее содержание неорганической фазы может привести к хрупкости, хотя механические свойства получаемого композита можно варьировать, используя иные типы силанов с различными боковыми группами, в том числе функциональными — способствующими протонному транспорту (сульфогруппами). Эксперименты показывают, что подобным образом модифицированные мембраны оказываются в значительной степени более работоспособными при повышенных температурах, чем исходные [15]. Очевидно, композитный материал существенно более гидратирован, чем исходный полимер. Однако, маловероятно, чтобы слабокислотные Si-OH поверхностные группы были лучше гидратированы, чем сильнокислотные — SO_3H . Скорее, большая гидратация и лучшее удержание воды (что проявляется в заметном увеличении проводимости в композите) объясняются положительными структурными изменениями самой полимерной матрицы в целом. Сформированная неорганическая фаза “фиксирует” протонпроводящие каналы, не позволяя им исчезнуть при уменьшении количества воды.

1.7.6 Твердые и жидкие протон-проводящие допанты

Другим подходом является направленное придание мембране новой функциональности: улучшенной протонной проводимости, за счет внедрения протон-проводящих твердых или жидких добавок. Методы, идейно близкие вышеизложенным, позволяют, с применением разных прекурсоров, формировать в полимерной матрице также и структуры кислых фосфатов циркония [16], которые, в отличие от ранее рассмотренных инертных оксидов, являются активными присадками — в том плане, что могут сами участвовать в протонном транспорте (протонная проводимость до 50 мСм/см при 100°C и 95% относительной влажности).

Другим типом используемых протон-проводящих допантов являются гетерополикислоты: кремнийвольфрамовая, молибденвольфрамовая, фосфорновольфрамовая, фосфорномолибденовая и др. Молекулы этих кислот, содержащие несколько десятков атомов, столь велики, что могут рассматриваться как одномолекулярные наночастицы. Сильная кислотность молекул гетерополикислот способствует протонному транспорту в получаемом композите [17]. Также отмечены лучшие механические свойства полимерного композита с такими нанораз-

мерными включениями, а также и большая степень гидратации — в сравнении с исходным полимером.

В качестве иного примера допанта можно упомянуть низкомолекулярные перфторированные сульфокислоты, вводимые в полимерную матрицу полибензимидазольного типа [18]. Полученный композитный материал показал хорошую работоспособность в составе ТЭ: достигнутые вольтамперные характеристики при 110 °С были сопоставимы с вольтамперными характеристиками ТЭ на основе полибензимидазольной матрицы, пропитанной фосфорной кислотой (такие системы ориентированы на температуры 150–180 °С и получили в последние годы широкое развитие; подробнее см. следующую главу, посвященную фосфорнокислотным ТЭ с полимерной матрицей).

1.8 Сопряжение мембраны и электродов

1.8.1 Дизайн активных слоев электродов

Первым типом активных слоев (АС) электродов для ТЭ с полимерным электролитом стали адаптированные АС “классического” ТЭ с фосфорнокислотным электролитом, состоящие из дисперсных частиц углеродного носителя с нанесенными платиновыми наночастицами, скрепленных расплавленными (при отжиге) и спеченными частицами ПТФЭ [19], см. Рис. 1.8, слева.

Этот подход был адаптирован для МЭБ с полимерным электролитом посредством использования процедуры пропитки уже готовых (спеченных) АС электродов Нафионом — для расширения области трехфазной границы (трехфазная граница — область эффективно-го гетерогенного катализа, удовлетворяющая условию эффективного подвода/отвода к/от поверхности катализатора реагентов и продуктов реакции, включая носители заряда обоих знаков). Недостатком такого дизайна является неоднородность присутствия импрегнированного Нафиона в структуре АС электродов, что не позволяет эффективно использовать введенную в состав АС платину. Еще большее увеличение эффективности использования платины было достигнуто при переходе к “тонкопленочному” дизайну, согласно которому связующим материалом в активных слоях выступает тонкая пленка Нафиона, а частицы ПТФЭ можно вообще не вводить в АС, см. Рис. 1.8, справа. Этот дизайн расширяет эффективную область трехфазной границы на весь объем АС: транспорт электронов идет по перколированным частицам сажи, транспорт протонов — по тонкой пленке иономера,

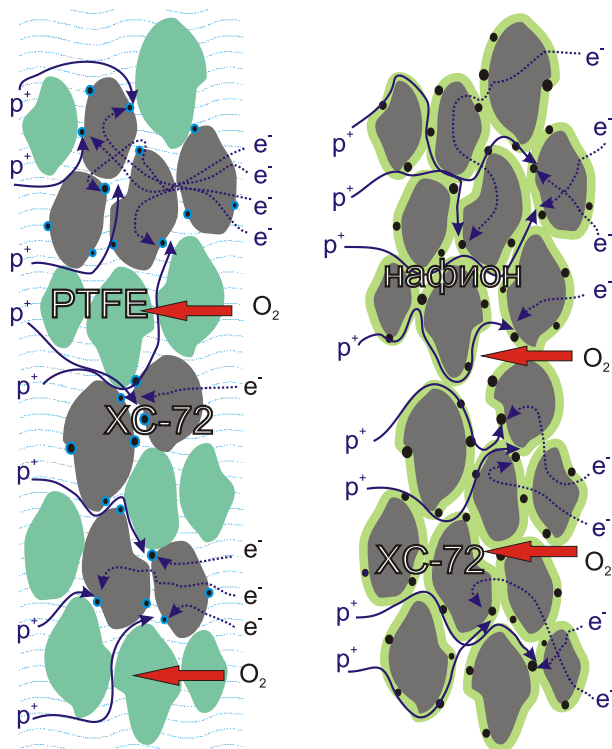


Рис. 1.8. Структура активных слоев “классического” электрода фосфорно-кислотного ТЭ со спеченными частицами ПТФЭ в качестве связующего (слева), и “тонкопленочного” электрода, содержащего в качестве связующего тонкую пленку Нафиона (справа). На рисунке показаны: дисперсные частицы сажи (серым) с нанесенными платиновыми наночастицами (черным), фторполимерные частицы ПТФЭ и покрытие Нафиона. Схематично указаны пути транспорта кислорода, протонов и электронов.

транспорт газового реагента — по оставшимся свободным порам и иономеру, поскольку, в силу достаточной проницаемости ультратонкой пленки иономера для газового реагента, его доступ к платиновым центрам сохраняется.

Типичные схемы получения электродов с АС “тонкопленочного” дизайна основаны на том, что одним из этапов формирования каталитических “чернил” или “паст” является стадия смешения дисперсий

частиц катализатора (сажи с нанесенными платиновыми частицами) с растворами Нафиона в смесях воды и низших алифатических спиртов. Дополнительно в состав “чернил” или “паст” вводят воду, спирты и глицерин (последний увеличивает вязкость и улучшает однородность нанесения АС). Известны также примеры добавления определенных количеств ПТФЭ — для предотвращения затопления пористой структуры АС при больших отнимаемых токах [20]. Нанесение проводят либо на газодиффузионный слой (ГДС), либо на мембрану, либо на инертную подложку — с последующим переносом на мембрану. Наилучшее сопряжение мембраны и АС, по-видимому, происходит в варианте нанесения на мембрану, однако при этом ее предварительно переводят в солевую форму (используя при этом в “чернилах” иономер аналогичной природы), а затем, после формирования АС — трансформируют весь иономер в составе МЭБ опять в кислотную форму. Методами нанесения “чернил” или “паст” могут быть напыление аэрографом, трафаретная печать, намазывание, нанесение кистью, нанесение с помощью распределяющего ракеля и т.п.

Оптимальные количества иономера, вводимого в АС, зависят от загрузки платинового катализатора на саже, от природы и от площади поверхности сажи, от возможного количества дополнительно вводимого ПТФЭ, а также возможного дополнительного присутствия поробразователя (подробнее см. [19]).

Альтернативой тонкопленочному дизайну АС является коллоидный дизайн, который подразумевает, что на стадии подготовки дисперсий “паст” или “чернил” Нафион, растворимый в водно-спиртовых смесях, переводят в несколько более коагулированную форму — в смесях с уменьшенной диэлектрической постоянной. Было отмечено, что, в сравнении с тонкопленочным, коллоидный дизайн АС позволяет при прочих равных условиях достигать лучших вольтамперных характеристик ТЭ [19]. Это было объяснено с позиции формирования Нафионом в процессе коагуляции хорошо перколированной полимерной сетки, без блокировки поверхности платины тонкой пленкой иономера. Также, больший размер формирующихся агрегатов, включающих частицы сажи с нанесенной платиной, по-видимому, обеспечивает большую или лучше организованную пористость получаемого АС.

Среди иных способов формирования АС следует упомянуть метод регулярной организации высокоориентированных углеродных структур с нанесенной платиной, что должно обеспечивать высокую эффективность ее использования [21]. Известны методы вакуумного нанесения, включая методы химического и физического осаждения из газо-

вой фазы, а также вакуумного напыления. Перспективным представляется метод осаждения металлоорганических прекурсоров из растворов в сверхкритических средах с последующей конверсией прекурсора в металл. Эти “сухие” методы нанесения обеспечивают высокую степень однородности, за счет чего удается существенно снизить загрузку платины без потери производительности. Подобные методы нанесения удобно применять для формирования мультислойных или градиентных активных слоев, что позволяет дополнительно улучшить эффективность использования вводимого в АС катализатора.

Также достаточно перспективным является электрохимический метод формирования АС. Важным достоинством этого метода является то, что при нанесении каталитического материала восстанавливается именно в тех участках АС, где эффективно реализована трехфазная граница. Поэтому и при последующей работе МЭБ эффективность использования катализатора высока, что позволяет снижать загрузку платины.

1.8.2 Носители для каталитического материала

Наиболее широко используемыми носителями для металлического катализатора являются сажи: печные сажи — Vulcan XC 72 (Cabot), Black Pearls 2000 (Cabot), Ketjen и ацетиленовые — Shawinigan (Chevron), Denka. Хотя площадь поверхности ацетиленовых саж, как правило, ниже, но эта характеристика материала, влияющая на степень “связывания” Pt с углеродом и на скорость деградации катализатора, может быть существенно изменена при применении того или иного способа дополнительной модификации. Платину наносят на поверхность дисперсных углеродных частиц либо путем импрегнации носителя платиносодержащими прекурсорами с последующим восстановлением, либо коллоидным методом, включающим стадию формирования платиносодержащего коллоида с последующим осаждением на носитель [22]. Известны также другие подходы — ионообменный метод, газофазное осаждение, применение микроэмульсий. Возможно использование металлоорганических прекурсоров, что может быть удобно, если ставится задача создания мульти- (би-, три-) металлических катализаторов.

1.8.3 Деградационная устойчивость катализаторов в АС

Важным механизмом деградации катализатора в АС, ограничивающим срок службы ТЭ, является процесс растворения платины. Благоприятными условиями для растворения платины являются повышенные потенциалы (устанавливающиеся, например, на катоде в режиме разомкнутой цепи), а также циклическое изменение потенциала (динамическая нагрузка). Растворившаяся платина может переосаждаться либо в толще мемbrane, либо на поверхности уже существующих платиновых частиц, что приводит к их укрупнению (потеря электрохимически активной поверхности), либо в участках АС с неэффективно реализованной трехфазной границей, что исключает такую переосадившуюся платину из процесса катализа [23]. Известно, что, несмотря на содержание неблагородного металла, некоторые сплавы платины показывают повышенную стабильность к растворению — что, впрочем, не является универсальным правилом. Так, с другой стороны, например, Pt-Ru катализатор, широко используемый в анодах ТЭ, работающих на метаноле, а также на реформате (применение Pt-Ru катализатора позволяет существенно снизить требования по чистоте топлива в плане содержания СО), при стандартных условиях работы МЭБ оказывается, к сожалению, мало стабильным к растворению рутения (следствием которого является кроссовер рутения на катод, его переосаждение на катодном катализаторе и замедление кислородной реакции) [10].

Кроме растворения-переосаждения, другим механизмом укрупнения каталитических частиц (приводящего к потере электрохимически активной поверхности) является их миграция-спекание. И тот, и другой механизмы приводят к уширению кривых распределения каталитических частиц по размерам и сдвигу их максимумов в область более крупных частиц, однако при доминировании механизма миграции-спекания кривая распределения характеризуется отсутствием “хвоста”, соответствующего частицам маленького размера, а при доминировании механизма растворения-переосаждения — отсутствием “хвоста”, соответствующего частицам большого размера. На практике, однако, кривая распределения, как правило, в процессе деградации приобретает оба выраженных хвоста, что свидетельствует о комплементарном вкладе обоих механизмов деградации.

Проблема деградации углеродного носителя стоит особенно остро для фосфорнокислотных ТЭ, см. следующую главу, в силу чего для ФК-электролита приходится использовать высокоструктурированные сажи с повышенной степенью графитизации. Несмотря на то, что усло-

вия в ТЭ с твердым полимерным электролитом мягче (меньше рабочие температуры, ограничен контакт с твердым электролитом), углеродный носитель также может претерпевать деградацию, особенно в области контакта с осажденной платиновой частицей. Этот процесс нежелателен, поскольку может привести к потере электрического контакта между носителем и катализатором, что исключит платиновую частицу из процесса катализа.

В последнее время появилось много сообщений об успешном использовании альтернативных типов носителей, характеризующихся улучшенными характеристиками, в том числе повышенной стабильностью. Так, с разной степенью успешности были протестированы в качестве носителей: углеродные нанотрубки, электропроводящие оксиды металлов (например, оксиды титана — материал Evonex), электропроводящие полимеры, электропроводящие допированные алмазы, ориентированные нитевидные и фибриллярные структуры (непроводящие по своей природе), покрытые ультратонким проводящим слоем платины [10].

Ввиду продолжающегося в последние годы резкого роста цен на платину, особую актуальность приобретают исследования по использованию в качестве катализаторов ТЭ с полимерной мембраной неплатиновых материалов: карбидов, оксидов, оксонитридов, карбонитридов, элементоорганических соединений. Однако по активности и долговременной работоспособности эти материалы пока не могут конкурировать с катализаторами на основе платины [10].

1.8.4 Газодиффузионные слои

Газодиффузионные слои являются компонентами электродов и их функциональность сводится к беспрепятственному транспорту газовых реагентов, а также электронов, к каталитическим центрам АС, в сочетании с эффективным отводом генерирующейся в ходе реакции на катоде воды — без блокировки пористой структуры для газового транспорта. Стандартные материалы ГДС — углеродные ткани (например, компании Saati) и углеродные бумаги (Toray, Kureha, Spectracarb), как правило, подвергнутые гидрофобизации пропиткой дисперсиями ПТФЭ или FEP^5 с последующим отжигом. Типичное содержание вводимого гидрофобизатора — 20–40% по весу. Целью гид-

⁵сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом, известен также как Ф-4МД

рофобизации является сохранение пор углеродного материала незаполненными жидкой водой при работе МЭБ.

Было отмечено, что достигаемые характеристики МЭБ улучшаются, если на ГДС наносить дополнительно микропористый диффузионный слой, содержащий смесь сажи и гидрофобизатора (последнего — также в количестве 20–30% по массе). В составе МЭБ такой микропористый слой локализован между активным слоем и ГДС, и обеспечивает более однородную и стабильную подачу газового реагента в сочетании с эффективным отводом воды. При использовании в качестве ГДС тканого материала, лучшие характеристики удается получать, если наносить два микропористых слоя — на обе поверхности ГДС, т.е., в том числе, и на ту, которая контактирует с токосъемниками — биполярными пластинами [20].

Несколько неожиданным механизмом деградации характеристик ГДС является описанная в литературе потеря гидрофобности поверхности ПТФЭ при долговременной работе ТЭ (возможно, в силу деградационно-окислительных процессов на поверхности фторполимера), что имеет прямое отношение к функционированию электродов в целом, а также и АС, в частности, в состав которых также может входить ПТФЭ [24]. Дополнительные проблемы работы электродов могут возникать в связи с тем, что механический отклик ГДС на долговременное внешнее воздействие может приводить к деформации и блокировке газовых каналов.

1.9 Сборка батарей и энергоустановок

При переходе от единичных МЭБ к стекам и батареям требуют решения многочисленные технологические проблемы: необходимо обеспечить плотную упаковку отдельных ячеек (МЭБ с биполярными пластинами) в стек, минимизировать транспортные потери в каналах подачи воздуха, топлива и охлаждающего агента, минимизировать шунтирующие токи, минимизировать омические потери в токосъемниках, устранить утечки топлива, обеспечить совместимость материалов и удобство сборки [25]. Также необходимо реализовать однородный отвод тепла от каждого МЭБ и одинаковый подвод газов к каждому МЭБ стека. Это достигается выполнением структуры каналов для подачи газа и прокачки охлаждающего агента в биполярных пластинах, разграничивающих отдельные МЭБы в стеке, однако правильная реализация геометрии каналов является нетривиально решаемой задачей. Действительно, наиболее ярко проявляющейся и специфичной про-

блемой работы МЭБ в составе батареи является возможный режим нехватки топлива для единичного МЭБ — в условиях, когда доступ газа к одному из МЭБ последовательно набранного стека оказался по каким-либо причинам заблокированным или уменьшенным [10]. При последовательном подключении ячеек в стеке, протекающий через все мембраны протонный ток одинаков и равен отнимаемому от батареи в целом электронному току (набор отнимаемой мощности идет за счет прироста напряжения на каждой ячейке). В такой ситуации, при возникновении затруднения транспорта топлива к одной из ячеек, сопряженные с ней ячейки будут играть роль “протонного насоса”, принудительно прокачивающего через мембрану данной конкретной ячейки (с затрудненной подачей топлива) поток протонов, определяемый величиной отнимаемого от батареи электронного тока. В этих условиях возрастают потенциалы электродов до достижения уровня окисления углеродного носителя, что приводит к быстрой и необратимой деградации последнего, в результате чего данная ячейка перестает функционировать. Сходные проблемы могут возникать, если неоптимальным оказывается транспорт топлива по газоподающему каналу в биполярной пластине [10].

Эффективность энергоустановки по электроэнергии определяется отношением выработанной электроэнергии к энергии, исходно запасенной в затраченном топливе. Кроме описанных выше механизмов потерь в МЭБ, для работающей энергоустановки в целом к дополнительным потерям энергии следует отнести энергозатраты на работу систем подготовки и подачи топлива, воздуха, системы охлаждения, системы, контролирующей баланс воды в МЭБ, электронной системы контроля (включая контроль утечек, подачи реагентов, температур и т.п.). Согласно оценкам, эффективность по электроэнергии энергоустановок на полимерных ТЭ, имеющих на рынке (пока весьма ограниченном), составляет от 30 до 50%. При дополнительной утилизации тепла, полная эффективность может быть существенно увеличена (до 70% и более).

Основная нишевая ориентация энергоустановок на полимерных ТЭ в настоящее время — резервные системы (3–5 кВт), вспомогательные энергоустановки (3–10 кВт), энергоблоки (3–10 кВт), тяговые транспортные установки (20–25 кВт), стационарные энергоустановки (от 15 кВт и более). Основные компании-производители энергоустановок различной нишевой ориентации — Ballard (Канада), Toyota (Япония), Nedstack (Нидерланды), Plug Power (США), Hydrogenics (Герма-

ния), Proton Motor (Германия), UTC Power (США), ClearEdge Power (США).

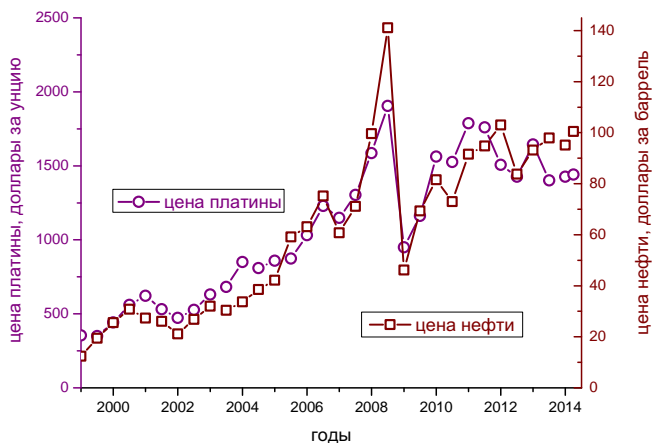


Рис. 1.9. Сравнение динамики цен на платину и на нефть за последние годы (составлено по биржевым материалам).

Согласно известным аналитическим обзорам [26] основными препятствиями на пути широкой коммерциализации энергоустановок на базе ТЭ являются их высокая удельная стоимость (стоимость в пересчете на кВт производимой электроэнергии) на фоне пока недостаточно длительного ресурса работы. На текущий момент, одним из важных ценообразующих факторов для энергоустановок на ТЭ являются мировые цены на платину, см. Рис. 1.9. Интересно сопоставить динамику цен на платину и энергоносители, см. Рис. 1.9. На представленном графике прослеживается близкая корреляция цен на платину и нефть, что неудивительно, поскольку и то⁶, и другое является сырьем для мировой экономики, чье общее состояние оказывает определяющее влияние на эти цены. С точки зрения конкурентоспособности полимерных топливных элементов (с содержащими платину электродами) благоприятной была бы такая ситуация, при которой цена на платину оказалась бы сравнительно невысокой, на фоне стабильно высокой цены на нефть, но при ощутимо меньшем уровне стоимости природного

⁶ с экономической точки зрения платина, в значительной степени, не столько драгоценный металл, как золото, сколько, именно, сырье, в силу ее широкой востребованности в промышленности

газа⁷ (динамика цены на который, в принципе, также в значительной степени скоррелирована с кривыми на графике Рис. 1.9). Такая ситуация вполне реально может возникнуть в случае открытия новых месторождений платины или усовершенствования способов ее добычи, в сочетании с аналогичной ситуацией с природным газом (например, в результате расширения добычи сланцевого газа) на фоне истощения общемировых запасов нефти.

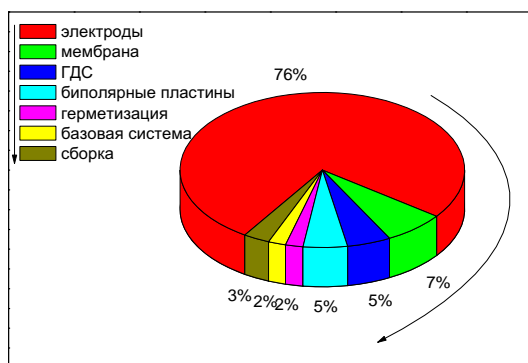


Рис. 1.10. Стоимость компонентов батареи ТЭ (использованы данные из работы [26]).

Тем не менее, на текущий момент именно стоимость МЭБ (содержащих платину) является определяющей в структуре цены батареи ТЭ, см. Рис. 1.10. При этом стоимость батареи является определяющей в структуре цены энергоустановки, см. Рис. 1.11. Для того, чтобы энергоустановки на базе ТЭ смогли начать заметное проникновение на рынок необходим существенный прогресс в области их удешевления при обеспечении высокого ресурса работы. Необходимо также разработать промышленные методы эффективного извлечения и регенерации платины из отработавших блоков топливных элементов.

Поиск путей снижения удельной стоимости энергоустановок при повышении ресурса их непрерывной работы подразумевает необходимость доработки всех компонентов МЭБ в силу того, что стоимость именно МЭБ является основным ценообразующим фактором для энергоустановок. Наиболее актуальным является поиск путей снижения

⁷ на текущий момент наиболее экономично получать водород, пусть и невысокой чистоты, именно из природного газа

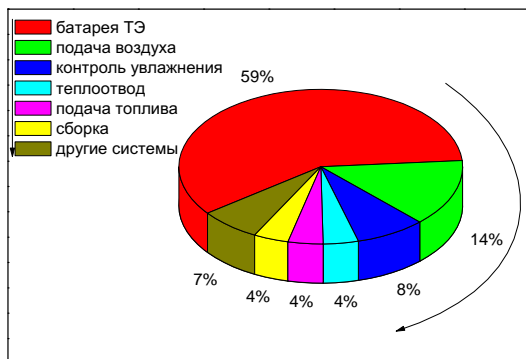


Рис. 1.11. Стоимость основных систем энергоустановки на ТЭ (использованы данные из работы [26]).

загрузки платины, увеличения стабильности катализатора при работе, увеличения удельной активности каталитического материала, снижения чувствительности катализа к примесям (в топливе, воздухе и системе ТЭ в целом). Также желательны дополнительные исследования в области снижения коррозии носителя катализатора, удешевления его стоимости, оптимизации дизайна электродов и их сопряжения с мембраной при сборке МЭБ. Относительно мембран, требует снижения стоимость их производства, включая стоимость исходных материалов. Желательно повысить проводимость и расширить температурный диапазон долговременной работоспособности до уровня 120°C , а также существенно повысить механическую и химическую стабильность полимера во всем рабочем диапазоне температур. Относительно ГДС, следует оптимизировать морфологию пористой структуры и улучшить физико-механические свойства. Представляется перспективной возможность улучшения методов гидрофобизации путем снижения количества вводимого гидрофобизатора за счет повышения однородности и стабильности индуцируемой гидрофобности. Относительно энергоустановок в целом, требуют доработки системы подачи реагентов и охладителя, включая компрессоры и подающие каналы.

Глава 2

Топливные элементы с фосфорнокислым электролитом

В настоящей главе анализируется принцип работы и специфика устройства мембранно-электродного блока топливного элемента на основе жидкого фосфорнокислотного электролита. Приведены типичные разрядные и ресурсные характеристики. Описано применение неорганической матрицы-сепаратора для удержания жидкого электролита. Дан анализ современных тенденций разработки полимерных матриц-сепараторов для фосфорнокислотного электролита. Рассмотрена специфика выбора каталитического материала и структуры активных слоев для мембранно-электродных блоков с фосфорнокислотным электролитом. Дан обзор дизайна промышленных энергоустановок на основе топливных элементов с фосфорнокислотным электролитом.

2.1 Общая характеристика среднетемпературных фосфорнокислотных ТЭ

В целом, принципы работы и структура мембранно-электродного блока (МЭБ) с жидким фосфорнокислотным (ФК) электролитом в матрице-сепараторе подобны таковым для МЭБ с полимерным электролитом, см. предыдущую главу. Здесь также имеются два электро-

да, разделенные протон-проводящим сепаратором. В активных слоях (АС) электродов должна быть эффективно реализована трехфазная граница: обеспечен транспорт к катализатору (на основе платины) газовых реагентов, носителей заряда обоих знаков и отвод воды (на катоде). Роль сепаратора состоит в эффективном разделении электродов, блокировке сквозного транспорта молекулярных реагентов и обеспечении транспорта протонов. Поскольку протонная проводимость фосфорной кислоты достигает требуемого уровня лишь при температурах $> 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, для минимизации омических потерь в электролите рабочим температурным диапазоном приходится выбирать область $150\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Принципиальным преимуществом повышения рабочей температуры до указанного диапазона является снижение ограничений по чистоте топлива: в первую очередь, содержанию CO . Это существенно удешевляет процедуру предподготовки водорода, получаемого реформингом природного газа, метанола и т.п.: не требуется глубокая очистка от CO (допустимо наличие от 1 до 3% CO в топливе). Повышенные температуры работы МЭБ упрощают процесс утилизации генерируемого тепла и реализацию системы охлаждения в энергоустановке (ее более простая конструкция означает большую надежность и меньшую стоимость). Безводный механизм протонного транспорта фосфорной кислоты исключает необходимость увлажнения газовых реагентов. Однако использование жидкого фосфорнокислотного электролита вызывает ряд специфических проблем, в первую очередь, связанных с коррозией всех компонентов МЭБ, а также с негативным влиянием ФК-электролита на кинетику кислородной реакции [27], что требует более высокой загрузки платины в электродах — в сравнении с ранее рассмотренными системами на основе твердополимерного электролита.

2.2 Неорганическая матрица-сепаратор для ФК электролита

Разработка “классических” фосфорнокислотных топливных элементов (ФКТЭ) с неорганической матрицей для жидкого ФК-электролита, выполненной из карбида кремния, служила предметом интенсивных научных исследований в 60–80 гг. прошлого века [28]. Среди основных проблем, над которыми работали исследователи в тот период, наиболее актуальным являлось увеличение стабильности — как неорганического

материала сепаратора, так и материалов активных слоев, содержащих катализатор — в среде горячей фосфорной кислоты.

Оказалось, что требуемой стабильностью в фосфорной кислоте при температурах около 200 °С обладает весьма ограниченный круг материалов, в том числе карбид кремния, дисперсные частицы которого и были выбраны в качестве материала тонкого протонпроводящего разделительного слоя между электродами ФКТЭ. Для обеспечения большей газонепроницаемости сепаратора в условиях возможного перепада давления между газовыми реагентами требуется меньший характерный диаметр пористой структуры, который определяется размером частиц. Однако переход от микронных частиц (3–5 мкм) к субмикронным (0,5 мкм) выявил проблему увеличения доли примесей в материале — в первую очередь, диоксида кремния, который химически нестабилен в горячей фосфорной кислоте. Формирование комплексов фосфатов кремния в процессе растворения примесного диоксида кремния блокирует как протонный транспорт в сепараторе, так и доступность платиновых частиц в активных слоях, что существенно снижает характеристики ТЭ. Очистка высокодисперсных частиц карбида кремния от примеси диоксида кремния возможна с применением фторводородной кислоты, однако удорожает стоимость технологического процесса. Таким образом, одной из серьезных проблем “классических” фосфорнокислотных ТЭ является необходимость поиска компромисса между достаточной газонепроницаемостью сепаратора и достаточной чистотой неорганического материала. Дополнительными критериями при поиске указанного компромисса являются механическая стабильность, однородность по толщине, минимизация омических потерь, что, как правило, определяет толщину мембраны на уровне 50–250 мкм, при пористости около 50%.

Важной проблемой является также адекватный выбор связующего для дисперсных неорганических частиц с целью их объединения в цельную мембрану. На первом этапе исследований в качестве такового использовали политетрафторэтилен, в силу его высокой химической и температурной стабильности. Однако последующие исследования продемонстрировали взаимосвязь между снижением вольтамперных характеристик МЭБ, газонепроницаемости сепаратора и процессами накопления пузырьков азота вблизи центров локализации связующего ПТФЭ. Источником азота является окислитель (воздух), а причиной его накопления вблизи центров ПТФЭ является существенно гидрофобный характер последнего. Переход к более гидрофильному полимерному полиэфирсульфоновому связующему позволил решить эту

проблему. Таким образом, реализованный в “классических” фосфорнокислотных ТЭ сепаратор имел композитную полимер-неорганическую природу, включая полимерный материал — в качестве связующего и дисперсные частицы карбида кремния — в качестве функционального материала, обеспечивающего заполнение пористой структуры матрицы жидким электролитом — фосфорной кислотой. С этой точки зрения, разработанные позднее композитные полимер-неорганические мембраны на основе полибензимидазолов (ПБИ) являются продуктом дальнейшей эволюции, целью которой является снижение “мертвого объема” (недоступного для протонного транспорта) крупных неорганических частиц, что достигается значительным увеличением доли полимерного компонента в композите.

2.3 Основные проблемы реализации ФКТЭ с неорганической матрицей; возможные преимущества использования полимерных матриц

Увеличение доли полимерной составляющей в МЭБ с ФК-электролитом: использование полимерных матриц и введение функциональных полимеров в состав активных слоев электродов, может позволить решить некоторые из проблем реализации ТЭ на основе ФК.

Так, серьезной проблемой фосфорнокислотных топливных элементов является деградация материалов активных слоев: платиновых частиц и частиц углеродной подложки в условиях контакта с горячей фосфорной кислотой. Наиболее типичными углеродными материалами для использования в качестве носителя электрокатализатора являются: Vulcan XC 72, ацетиленовая сажа (например, Shawinigan), печная сажа (Monarch 800) и т.п. Однако, все эти материалы характеризуются выраженной деградацией в условиях работающего фосфорнокислотного ТЭ. Для улучшения стабильности таких слабо структурированных материалов, как Vulcan XC 72, применяют графитизацию (температурная обработка до 2500 °С в инертной атмосфере), что увеличивает упорядоченность структуры. Однако, при долговременной работе в присутствии фосфорной кислоты может наблюдаться деградация более аморфных сердцевин частиц модифицированных углеродных носителей и их трансформация в полые оболочечные структуры в условиях контакта с жидким электролитом при повышенном потен-

циале ($\sim 0.8 \text{ В}$) [10]. Введение полибензимидазольного компонента в состав активных слоев электродов может способствовать иммобилизации электролита за счет связывания с полимером и приводить к меньшей степени деградации частиц носителя.

Типичные механизмы деградации платиновых каталитических частиц обусловлены: миграцией частиц или отдельных атомов платины по поверхности носителя и их слиянием в кластеры большего размера, растворением в фосфорной кислоте и переосаждением (с этим связан эффект Оствальдовского созревания), а также потерей контакта с углеродной подложкой. Различные способы модификации поверхности углеродного носителя используются для улучшения адгезии платиновых частиц к углеродному материалу и их иммобилизации на поверхности подложки. Широко известным способом увеличения стабильности каталитических частиц является использование вместо чистой платины ее биметаллических или триметаллических сплавов, в том числе с неблагородными металлами. В 80-х годах прошлого века в обширной серии патентов [28] заявлялось использование различных сплавов платины, таких, как PtV, PtCr, PtGa, PtCrCo, PtRhFe, PtCu, PtFeCo, PtGaCo/Ni/Cr, PtGaCr/Co, PtIrFe/Cr, для увеличения как стабильности, так и каталитической активности металлических частиц в среде горячей фосфорной кислоты. В силу того, что срок действия патентов этой серии истек, предложенные в них композитные каталитические материалы могут быть широко востребованы при создании новых коммерческих продуктов — фосфорнокислотных ТЭ на основе полимерной матрицы. Эффект введения полибензимидазолов в состав АС электродов на процессы деградации платины остается до конца невыясненным. С одной стороны, связывание молекул ФК полимером, возможно, затрудняет образование комплексов платины с фосфатными анионами и, в таком случае, замедляет данный механизм деградации. С другой стороны, формирование иных комплексов, включающих полимерные молекулы или фрагменты их возможной деструкции, будет способствовать, напротив, ускорению деградационных процессов.

Важной технологической проблемой “классических” фосфорнокислотных ТЭ является изменение объема электролита в условиях работающего элемента. Во-первых, давление насыщенных паров фосфорной кислоты, определяющее скорость испарения (“в вакуум”), хотя и очень мало, но конечно. Это означает наличие определенных потерь электролита испарением при долговременной работе ТЭ при температурах близких 200°C , особенно, в условиях генерации воды на катоде.

Однако, наиболее критичными с точки зрения сохранения электролита являются процедуры запуска-остановки. Это связано, в частности, с тем, что в рабочем режиме (температура около 200 °С) в неорганической матрице находится концентрированная фосфорная кислота (90–100%), которая замерзает при нормальных температурах (30–40 °С). Для предотвращения возможной деструкции пористой матрицы в процессе замерзания электролита в порах при выключении ФКТЭ необходимо принудительное разбавление электролита водой с целью уменьшения концентрации фосфорной кислоты до 70–80%. Это приводит к увеличению объема электролита в МЭБ в интервалах между запусками и до выхода его на рабочий режим. Для компенсации изменений объема электролита и восполнения потерь необходимо применять систему пористого резервуара, содержащего запас фосфорной кислоты и, при необходимости, принимающего излишки увеличившегося в объеме электролита. Такой пористый резервуар должен находиться в капиллярном контакте и с мембраной, и с активным слоем. Таким образом, процедуры запуска и остановки батареи ТЭ на основе фосфорной кислоты в неорганической матрице требуют специальных технологических решений и специальных регламентов запуска-остановки для предотвращения замерзания электролита при выключении и охлаждении, а также предотвращения потерь изменяющегося в объеме электролита. При этом, в ходе данных процедур, управляемый переменной нагрузкой потенциал на катоде не должен превышать 0.8 В (относительного неполяризованного водородного электрода), для предотвращения электрохимической дегградации материалов активного слоя. Все это ухудшает, в конечном итоге, эксплуатационные характеристики батареи ТЭ. Кроме того, даже при следовании регламентам, количество возможных циклов остановки-запуска остается ограниченным.

В “классическом” ТЭ на основе фосфорной кислоты в неорганической матрице активный слой состоит из смеси частиц угольного носителя (с нанесенным катализатором) и спеченных частиц политетрафторэтилена, причем пористая углеродная структура частично затоплена фосфорной кислотой, хорошо смачивающей угольные материалы. В таком активном слое транспорт электронов осуществляется по частицам угольного носителя, транспорт кислорода — по пористым спеченным частицам политетрафторэтилена, а транспорт протонов — по фосфорной кислоте, заполняющей поры. Таким образом, по своей природе активный слой ФКТЭ, как и мембрана, является полимер-неорганическим композитом. Естественной эволюцией данного композита является замена относительно крупных (200–500 нм)

дисперсных частиц ПТФЭ более функциональными полимерными материалами, занимающими меньший объем (точнее, характеризующимися большей удельной поверхностью) и сочетающими высокую проницаемость по кислороду со способностью к протонному транспорту. Примерами подобных функциональных материалов могут служить сополимеры, объединяющие в составе одной молекулы фторуглеродные или силоксановые группы, характеризующиеся высокой проницаемостью по кислороду, а также иономерные группы (например, фосфорилированные) или группы, способные связываться с низкомолекулярными иономерами (например, фосфорной кислотой). Реализация такого подхода позволит уменьшить толщину активного слоя (тем самым уменьшив омические потери в нем), а также контролировать и ограничивать содержание жидкой фосфорной кислоты вблизи активных центров, что позволит уменьшить потери фосфорной кислоты и снизить кинетические потери реакций. Действительно, литературные данные свидетельствуют, что, например, присутствие полибензимидазолов в активном слое ускоряет кислородную реакцию фосфорнокислотного элемента за счет увеличения растворимости кислорода в композитном материале АС и подавления адсорбции фосфатных анионов на платине [29].

Ряд проблем использования ФК в качестве электролита является общим для фосфорнокислотных топливных элементов в целом, независимо от типа матрицы: полимерная она, неорганическая или композитная (смешанная). Это в значительной степени относится к проблемам деградации всех компонентов МЭБ в условиях присутствия фосфорной кислоты и высоких температур. Однако, другие проблемы могут быть решены использованием полимерных матриц. В частности, в полимерной матрице при охлаждении не возникает эффекта замерзания электролита, нет необходимости принудительного увлажнения при выключении ТЭ, следовательно, отсутствует проблема изменения объема электролита в циклах запуска/остановки. В силу наличия прочной связи между молекулами полибензимидазолов и фосфорной кислоты эффект удержания электролита в полимерной матрице выше и потери электролита испарением в рабочем режиме меньше. Проблема примесей существует и для материала полимерной матрицы, однако технологически очистить полимерный материал от примесей значительно проще, чем керамический — такой, как карбид кремния. В силу того, что и материал мембраны, и материал активного слоя являются, строго говоря, полимер-неорганическими композитами, надлежащим

подбором полимерных материалов можно обеспечить лучшее сопряжение активных слоев и мембраны.

2.4 Полимерная матрица-сепаратор для ФК электролита

2.4.1 Полибензимидазолы

Полибензимидазолы — наиболее широко используемые в качестве полимерных матриц для ФК материалы — представляют собой большой класс гетероциклических полимеров, характеризующихся содержанием в структуре молекулы бензимидазольного звена. Типичные примеры полибензимидазолов, используемых в фосфорнокислотных топливных элементах, представлены на Рис. 2.1.

Коммерческий продукт ПБИ “Celazole”, см. Рис. 2.2, выпускаемый на протяжении многих лет для широкого спектра приложений, известен высокой термостабильностью (до $\sim 420^\circ\text{C}$), механической прочностью и химической стойкостью. Он нашел применение в тех областях, где требуется функционирование полимерного материала при высоких температурах в жестких внешних условиях. Одним из способов получения такого полибензимидазола является поликонденсация в полифосфорной кислоте с использованием в качестве мономеров 3,3',4,4'-тетрааминодифенила и изофталевой кислоты, см. Рис. 2.2. Другой полимер, также применяемый в качестве матриц-сепараторов — АБПБИ, см. Рис. 2.1 — получают поликонденсацией единственного мономера: 3,4-диаминобензойной кислоты. Известны и иные типы используемых в ФКТЭ полибензимидазолов, которые получают, например, поликонденсацией тетрааминовых эфиров и дикарбоновых кислот, как полимер ПБИ-О-ФТ, см. Рис. 2.1.

Для трансформации полученных полимеров в допированные фосфорной кислотой матрицы-сепараторы можно использовать схему полива пленки из какого-либо растворителя для данного полимера (например, для ПБИ “Celazole” — из диметилацетамида) с последующим допированием в фосфорной кислоте. Однако известен и другой подход, позволяющий получать “автодопированные” матрицы, когда полив производится из золя полимера в полифосфорной кислоте, с последующим ее гидролизом и трансформацией золя в полимерный гель с высоким содержанием фосфорной кислоты. Установлено, что матрицы, полученные по золь-гель технологии, в сравнении с традиционной

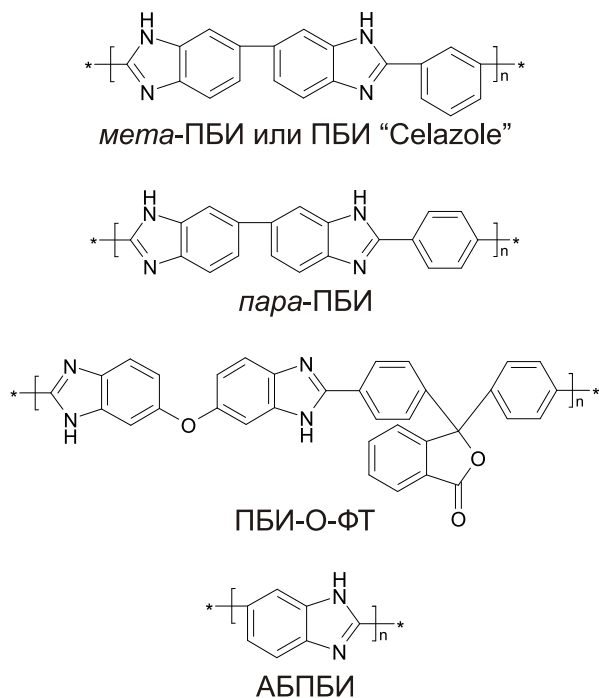


Рис. 2.1. Некоторые полибензимидазолы, используемые в качестве матриц-сепараторов ФКТЭ.

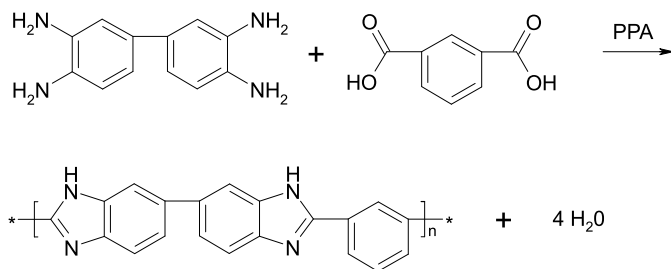


Рис. 2.2. Схема поликонденсации полибензимидазола "Celazole".

схемой полива пленок с последующим допированием, характеризуются следующими преимуществами: отсутствует остаточный органический растворитель, получаемое высокое содержание фосфорной кислоты обеспечивает высокую протонную проводимость в течение длительного периода работы МЭБ, распределение допанта оказывается более однородным, отсутствуют возможные механизмы деструкции полимера, связанные с процессом набухания пленки в ФК. Однако недостатком такого подхода является невозможность реализации дополнительного сшивания уже набухшего геля, что могло бы улучшить механические свойства и увеличить долговременную стабильность полимерных матриц в составе МЭБ [30].

Удержание фосфорной кислоты в матрице обеспечивается прочным связыванием части молекул фосфорной кислоты с полибензимидазольными группами, обладающими свойствами оснований. Остальные молекулы фосфорной кислоты удерживаются в матрице благодаря межмолекулярной ассоциации. Транспорт протонов с, фактически, нулевым электроосмотическим увлечением обеспечивают молекулы фосфорной кислоты, при этом сам полимер, если и участвует в протонном транспорте, то в несопоставимо меньшей степени, поэтому такие материалы, в отличие от полимерных сульфокислот (см. предыдущую главу), возможно, не в полной мере оправданно называть полимерными электролитами. Для полибензимидазольных матриц известно, что их проводимость достигает достаточно высокого уровня, близкого 0,1 См/см, при высоких степенях допирования: до уровня около десяти молекул ФК на мономерное звено. Однако, при таких степенях допирования существенно снижаются механические характеристики мембран, что подразумевает необходимость поиска в каждом конкретном случае компромисса между протонной проводимостью и механическими свойствами матрицы, включая способность выдерживать возможный дисбаланс давлений реагентов на электродах с минимальным их кроссовером [30]. Требуемый уровень протонной проводимости достигается в допированной полимерной матрице при превышении температуры 150 °С. При температурах менее 120 °С вода, образующаяся в ходе реакции, может вымывать кислоту из матрицы. Для обеспечения долговременной механической стабильности полибензимидазольной матрицы в процессе работы ТЭ, рабочая температура не должна превышать 180 °С. Таким образом, ФКТЭ с полибензимидазольными матрицами ориентированы на температурный диапазон 150–180 °С, а рабочая температура ФКТЭ с неорганической матрицей может быть повышена до 200 °С, что дополнительно улучшает протонную проводи-

мость электролита. В связи с этим очень перспективен поиск полимерных матриц, способных, как и их неорганические аналоги, стабильно работать в условиях температур $\sim 200^\circ\text{C}$ и даже несколько выше.

2.4.2 Альтернативные полимерные матрицы

Кроме полибензимидазолов в качестве матриц для фосфорной кислоты могут быть использованы и иные гетероциклические азотсодержащие полимеры, например, пиридин-содержащие полиэфирсульфоны [31]. Некоторые из подобных альтернативных материалов характеризуются высокой термической и окислительной стабильностью, и при допировании ФК позволяют достигать приемлемых уровней протонной проводимости. Несколько неожиданно, что определенную работоспособность в ТЭ при высоких температурах показали высокопористые матрицы из полиолефинов, модифицированных кремнийорганическим прекурсором [32].

2.4.3 Композитные полимерные матрицы

Все типичные подходы, изначально предложенные и отработанные для мембран с водным механизмом проводимости (Нафийон, его аналоги, углеводородные сульфокислоты, см. предыдущую главу), могут быть адаптированы и интенсивно адаптируются для мембран, служащих матрицей жидкого электролита — фосфорной кислоты. Требования здесь, в принципе, близки: матрица с жидким электролитом должна характеризоваться, по возможности, высокой протонной проводимостью, отсутствием электронной проводимости, механической стабильностью и малой проницаемостью для газовых реагентов. Таким образом, необходим комплекс хороших механических характеристик матриц (прочность, эластичность, низкая газопроницаемость), что может обеспечить неорганическая фаза, формирующая, например, армирующий каркас. С другой стороны, требуется увеличение протонной проводимости. В связи с этим представляется перспективным вводить в такую матрицу соединения циркония [33], поскольку в условиях избытка фосфорной кислоты в момент допирования композитных полимерных пленок будут формироваться кислые фосфаты циркония, способные потенциально дать заметный вклад в общую протонную проводимость композита. Помимо этого, как и в случае решения проблемы удержания воды, присутствие гидрофильных включений может способствовать удержанию в матрице фосфорной кислоты, что минимизирует ее потери. Особенно это важно в критичных циклах запуска-

остановки энергоустановки на топливных элементах, когда кислота может интенсивно разбавляться водой (продуктом реакции) и покидать границы мембранно-электродных блоков, что исключает ее дальнейшее участие в процессах протонной проводимости.

2.5 Структура электрода для ФКТЭ

Роль активного слоя электродов мембранно-электродных блоков ФКТЭ состоит в каталитическом окислении водорода на аноде и восстановлении кислорода на катоде, а также в подводе/отводе газовых реагентов, продукта реакции (воды) на катоде, электронов и протонов. Подвод (отвод) газовых реагентов, продукта реакции, электронов и протонов должен осуществляться до (от) поверхности катализатора. В качестве катализатора используют наноразмерные платиновые частицы, вводимые в состав каталитического активного слоя электрода. Как правило, для введения в состав активного слоя, платиновые наночастицы используют не непосредственно, а дополнительно наносят на поверхность дисперсных частиц электропроводящего углеродного носителя (сажа, нанотрубки, другой электропроводящий углеродный материал). Дисперсные частицы углеродного носителя с нанесенными платиновыми наночастицами вводят в состав каталитического активного слоя электрода. Для эффективной работы топливного элемента необходимо обеспечить оптимальный транспортный баланс потоков электронов, протонов, газовых реагентов и воды по всей толще активного слоя электродов. Активные слои наносят по стандартным методикам, как правило, на ГДС, требования к которым типичны для материалов ФКТЭ — высокая стабильность в присутствии фосфорной кислоты, в рабочем диапазоне температур.

“Классическим” дизайном электрода для мембранно-электродного блока с допированной кислотой матрицей-сепаратором является электрод, активный слой которого имеет пористую структуру, состоит из спеченных дисперсных частиц политетрафторэтилена и частиц углеродного электропроводящего носителя с нанесенными платиновыми частицами [34]. Схема такого активного слоя приведена на Рис. 2.3, слева. Недостатком “классического” дизайна является то, что, в силу плохой проницаемости фосфорной кислоты по кислороду (что критично для работы катода), в катализе эффективно участвуют только те частицы платины, которые расположены вблизи интерфейса поверхности частиц ПТФЭ (откуда идет транспорт кислорода). Однако степень дисперсности частиц ПТФЭ невелика и это ограничивает

эффективную область трехфазной границы (исходно размер частиц ПТФЭ 100–500 нм и более, при отжиге электродов в диапазоне температур 320–360 °С на заключительной стадии приготовления степень дисперсности и удельная поверхность фазы ПТФЭ несколько увеличиваются — по мере растекания ПТФЭ в пористой структуре АС).

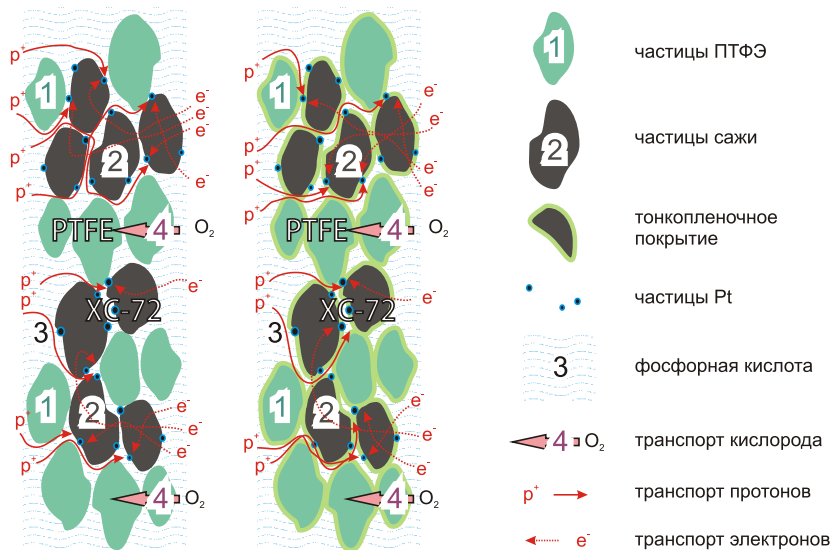


Рис. 2.3. Структура активных слоев электродов ФКТЭ: слева — “классический” дизайн, справа — сочетание “классического” и “тонкопленочного” дизайна. Цифрами указаны: 1 — частицы ПТФЭ, 2 — дисперсные частицы сажи с нанесенными платиновыми наночастицами, 3 — ФК электролит, 4 — пути транспорта кислорода. Также показано тонкопленочное покрытие и пути транспорта носителей заряда.

Поэтому более удачным подходом является сочетание “классического” и “тонкопленочного” дизайна АС, когда, наряду с введением в АС дисперсных частиц ПТФЭ, дополнительно реализуют нанесение на всю поверхность пористой структуры АС тонкой пленки материала с хорошими транспортными свойствами по кислороду (Рис. 2.3, справа). При этом такая тонкая пленка должна быть нанометровой толщины и может либо быть сплошной, либо, предпочтительнее, формировать несплошную (островковую или лоскутную покрытие), но хорошо перколированную газотранспортную сетку с нанометровым размером ка-

налов. Известны многочисленные способы реализации подобных тонких пленок, дополняющих в структуре АС газотранспортные функции введенных дисперсных частиц ПТФЭ: осаждение в АС тонкой пленки полиэтилена с последующим полным фторированием (обработка фтором) [35], пропитка АС растворами полимеров — Нафиона [36] или ПБИ [37], а также введение низкомолекулярных самоорганизующихся добавок — бензоксазинового мономера [38] или перфторированной олигомерной сульфокислоты [39]. Во-видимому, еще более выигрышным является чисто “тонкопленочный” дизайн АС, аналогичный проиллюстрированному ранее на Рис. 1.8, справа. Поэтому весьма интересны позволяющие реализовать такую структуру способы нанесения пленок фторполимеров из растворов на частицы углеродной сажи с последующем формированием из них композитного активного слоя электрода: в том числе с нанесением Нафиона [40] из водно-спиртовых смесей, поливинилиденфторида [41] или полиуретана [42] из их растворов в N-метилпирролидоне, а также аморфного перфторированного сополимера Тefлон АФ из растворов в сверхкритическом диоксиде углерода [43].

2.6 Типичные характеристики МЭБ с полимерной матрицей-сепаратором

Компанией Pemeas (куплена компанией BASF в 2006 г.) в результате проведенных исследований были разработаны и выпускались серийно мембранно-электродные блоки Celtec-P 1000 MEA на основе допированной фосфорной кислотой мембраны из полимерного материала ПБИ Celazole с рекордными вольтамперными (см. Рис. 2.4) и ресурсными (см. Рис. 2.5) характеристиками, которые долгое время служили определенным эталоном сравнения. Позднее компанией BASF были представлены усовершенствованные мембранно-электродные блоки Celtec-P 1100W с несколько улучшенными характеристиками, см. Рис. 2.4 и Рис. 2.5.

Сопоставление скоростей снижения производительности коммерческих МЭБ Celtec в непрерывных и циклических режимах деградационных испытаний (Рис. 2.5, ресурсные характеристики) показывает, что циклы запуска-остановки остаются весьма критичными этапами работы топливного элемента и для систем с полимерной матрицей, однако в МЭБ Celtec-P 1100W достигнута повышенная стабильность работы в таких неблагоприятных условиях.

Изображение, приведенное на этом месте в печатной версии пособия, не подлежит выкладыванию в открытый онлайн доступ. Заинтересованным читателям рекомендуем ознакомиться с печатной версией. Справки по электронной почте: glm@spm.phys.msu.ru

Рис. 2.4. Сопоставление вольтамперных характеристик МЭБ Celtec-P 1000 разработки компании Remeas (теперь принадлежит компании BASF) и МЭБ Celtec-P 1100W производства компании BASF: при 160 °C и подаче водорода/воздуха (слева), а также при 180 °C и подаче реформата/воздуха (справа). Активная область 45 см², стехиометрия реагентов: 1,2 (анод)/2,0 (катод) при подаче водорода/воздуха и 1,4 (анод)/5,0 (катод) при подаче реформата/воздуха, атмосферное давление, без увлажнения. Состав реформата: 71% H₂, 27% CO₂, 2% CO. Адаптировано и приводится с разрешения компании BASF. All rights reserved.

Изображение, приведенное на этом месте в печатной версии пособия, не подлежит выкладыванию в открытый онлайн доступ. Заинтересованным читателям рекомендуем ознакомиться с печатной версией. Справки по электронной почте: glm@spm.phys.msu.ru

Рис. 2.5. Ресурсные характеристики МЭБ Celtec-P 1000 при непрерывном тестировании (слева), а также сопоставление с ресурсными характеристиками МЭБ Celtec-P 1100W в 100 циклах запуска-остановки (справа). Активная область 45 см², температура 160 °C, стехиометрия подачи реагентов: 1,2 (анод), 2,0 (катод), атмосферное давление. Для Celtec-P 1000: падение напряжения в долговременных непрерывных испытаниях менее 6 мкВ/час, около 20 тыс. часов непрерывной работы (слева). При циклических испытаниях (справа): каждый цикл составляет 2 часа работы и 2 часа простоя с продувкой азотом после выключения. Адаптировано и приводится с разрешения компании BASF. All rights reserved.

Примеры достижения сравнимых вольтамперных характеристик (Рис. 2.4) на основе других типов полимерных мембран — матриц для

фосфорной кислоты — в научно-технической литературе не слишком многочисленны. Можно отметить лишь ограниченное количество работ, в которых на основе сходных или альтернативных типов мембран достигнуты приближающиеся к уровню MЭB Remeas/BASF вольтамперные характеристики — некоторые такие результаты суммированы в Табл. 2.1.

Значения, приведенные в таблице, получены при тестировании при подаче водорода и чистого кислорода, поскольку именно в таком виде чаще всего представлены результаты в научных статьях по данному направлению. Для удобства сравнения с данными Remeas/BASF в таблице приводятся также опубликованные в литературе значения для производительности MЭB Remeas/BASF, полученные при тестировании на водороде и чистом кислороде.

В целом, характеристики ФКТЭ на основе полимерных матриц вполне сопоставимы и вплотную приближаются к уровню ФКТЭ на основе неорганических матриц [72].

2.7 Энергоустановки на основе ФКТЭ

Интенсивные исследования материалов и разработка технологических решений для “классических” фосфорнокислотных ТЭ на основе неорганической матрицы карбида кремния позволили наладить промышленное производство стационарных энергоустановок мощностью 100–400 кВт на основе таких систем — например, компаниями UTC Power (куплена компанией ClearEdge Power в 2013 г.) и Fuji Electric.

2.7.1 Энергоустановки PureCell разработки компании UTC Power

Внешний вид силового блока энергоустановки PureCell[®] 400 (разработка компании UTC Power, куплена компанией ClearEdge Power) изображен на Рис. 2.6. Модель PureCell[®] 400 с выходной мощностью производства электроэнергии более 400 кВт в значительной степени превосходит по характеристикам предыдущие модели компании UTC Power с мощностями 200 кВт: PureCell 200 и PC25C.

Эти энергоустановки, в целом, состоят из следующих модулей:

- блок подготовки газа,
- силовой блок,

Таблица 2.1. Опубликованные в научной литературе вольтамперные характеристики среднетемпературных МЭБ, сопоставимые с уровнем МЭБ Pemeas/BASF (тестирование при подаче водорода и чистого кислорода, 160 °С, без избыточного давления реагентов).

Источник	Характеристики мембраны	НРЦ	U @ j = 0.2 А/см ²	U @ j = 0.4 А/см ²
Kongstein <i>et al.</i> [44]	40 мкм, ПБИ производство Техн. Унив. Дании	0.83 В	0.67 В	0.62 В
Liu <i>et al.</i> [45]	35 мкм, ПБИ	–	0.73 В	0.68 В
Zhai <i>et al.</i> [46, 47]	36 мкм, ПБИ согласно патенту US 5 525 436	0.91 В	0.71– 0.73 В	0.67– 0.70 В
Zhai <i>et al.</i> [48]	32 мкм, композит ПБИ : Нафион (80% : 20%)	–	0.71 В	0.66 В
Pan <i>et al.</i> [49]	ПБИ, полив из ДМАА	0.90 В	0.67 В	0.65 В
Li <i>et al.</i> [50]	30 мкм, композит ПБИ : C ₈ S _{2.5} H _{0.5} PMo ₁₂ O ₄₀	0.93 В	0.69 В	0.63 В
Choi <i>et al.</i> [51]	Поливинилимидазол с фторполимерами, композит <i>para</i> -ПБИ	0.90 В	0.67 В	0.63 В
Yu <i>et al.</i> [52]	Сульфированный ПБИ	0.94 В	0.72 В	0.66 В
Mader <i>et al.</i> [53]	50 мкм, ПБИ + цезиевые соли гетерополикислот	0.82 В	0.72 В	0.67 В
Xu <i>et al.</i> [54]	50 мкм, ПБИ + сульфированный оксид графита	0.99 В	0.69 В	0.62 В
Xu <i>et al.</i> [55]	50 мкм, ПБИ + сульфированный оксид графита	0.93 В	0.67 В	0.60 В
Lobato <i>et al.</i> [56, 57]	60 мкм, композит ПБИ + TiO ₂	0.83 В	0.67 В	0.63 В
Mader & Benicewicz [58, 59]	Сополимеры сульфированного ПБИ и <i>para</i> -ПБИ	0.95 В	0.74 В	0.68 В
Wu <i>et al.</i> [60]	40 мкм, композит ПБИ + Sb _{0.2} Sn _{0.8} P ₂ O ₇	0.93 В	0.73 В	0.66 В
Geormezi <i>et al.</i> [61]	80 мкм, <i>co</i> -полиэферы	0.96 В	0.73 В	0.64 В
Gulledge <i>et al.</i> [62]	Изомер АБПБИ	0.94 В	0.71 В	0.65 В
Kondratenko <i>et al.</i> [63]	ПБИ-О-ФТ и АБПБИ	0.90 В	0.69 В	0.61 В
Suryani <i>et al.</i> [64]	50 мкм, комп. ПБИ + SiO ₂	0.91 В	0.68 В	0.60 В
Seel & Benicewicz [65]	Сополимер <i>para</i> -ПБИ и полифенилхиноксалина	0.99 В	0.68 В	0.62 В
Zeng <i>et al.</i> [66, 67]	Мезопористый кремнезем, функционализирован ФК	0.97 В	0.74 В	0.69 В
Li <i>et al.</i> [68]	Фторсодержащий ПБИ	1.03 В	0.80 В	0.70 В
Xiao <i>et al.</i> [69]	Аналог Pemeas	0.81 В	0.73 В	0.68 В
Schmidt & Baurmeister [70]	50–75 мкм, Pemeas	0.91 В	0.74 В	0.68 В
Neyerlin <i>et al.</i> [71]	~ 100 мкм коммерческая	–	0.76 В ^a	0.73 В ^a
		–	0.73 В ^a	0.7 В ^a

^a с вычетом омических потерь ячейки

Изображение, приведенное на этом месте в печатной версии пособия, не подлежит выкладыванию в открытый онлайн доступ. Заинтересованным читателям рекомендуем ознакомиться с печатной версией. Справки по электронной почте: glm@spm.phys.msu.ru

Рис. 2.6. Силовой блок стационарной установки PureCell[®] 400 (мощность производства электроэнергии 400 кВт) разработки компании UTC Power (теперь принадлежит компании ClearEdge Power). Габариты: 3 м × 3 м × 9 м. Масса: 28 т. Фотография предоставлена компанией ClearEdge Power, LLC и приводится с ее любезного разрешения. All rights reserved.

- контур охлаждения.

Основная функция *блока подготовки газа* — удаление из подаваемого природного газа или биогаза примесей сероводорода и других соединений серы, которые опасны для работы катализатора на основе платины. Блок подготовки газа состоит из компрессора, коалесцирующего фильтра и слоев активированного угля. Коалесцирующий фильтр удаляет захваченные потоком газа твердые примесные частицы. Слои активированного угля удерживают сероводород, другие соединения серы, а также многие иные возможные примеси. Энергоустановки снабжены системой контроля присутствия сероводорода в подготовленном газе. Периодические проверки уровня сероводорода необходимы для принятия решения о смене активированного угля — частота его смены зависит от качества газа и может составлять один раз в шесть месяцев [73]. Наличие двух слоев активированного угля

позволяет проводить замену одного из них без остановки работы энергоустановки в целом.

Силовой блок содержит:

- реформер топлива,
- батарею ТЭ,
- стабилизатор напряжения.

В реформере идет процесс каталитического парового реформинга природного газа или биогаза в водород. В батарее ТЭ, которая содержит стек из нескольких сотен последовательно соединенных ячеек, расходуется водород и вырабатывается электрическая мощность. Неистраченный водород, прошедший батарею, дожигается в реформере. Стабилизатор напряжения содержит инвертор, преобразующий выработанный батареей постоянный ток — в переменный (частотой 50 или 60 Гц)

Задача *контура охлаждения* состоит в принудительном рассеивании тепла в случае его неполного использования с помощью реализованной отдельно системой утилизации тепла.

В независимых тестированиях отмечена высокая экологичность данных энергоустановок [73, 74]: выбросы NO_x , CO, CO_2 , CH_4 незначительны и удовлетворяют весьма жестким критериям FC-1 и CARB 2007 (Californian Air Resources Board — Калифорнийского департамента воздушных ресурсов). Невысок уровень шумов работающих установок — 60–65 дБ(А) на 30–33 футах (9–10 м). Продемонстрированный ресурс работы энергоустановок PureCell 200 составляет более 40 000 часов, см. [74], для новых энергоустановок PureCell[®] 400 производитель заявляет 10-летний ресурс работы.

Также производитель заявляет для своих энергоустановок эффективность по электроэнергии на уровне 41% (новая модель PureCell[®] 400), а при дополнительной утилизации тепла в режиме когенерационной установки — полную эффективность на уровне 90% (плюс ~50% от использования тепла). Независимые тестирования, как правило, показывают близкие значения. В работе [73] для предыдущей модели PureCell[®] 200 приведены значения 37–38% для эффективности по производству электроэнергии. В источнике [74] отмечено, что эффективность по электроэнергии данной энергоустановки снизилась от начальной 43% до 35% за 40 000 часов работы энергоустановки. В работе [75] приводятся цифры: 30–33% для эффективности такой энергоустановки по производству электроэнергии и 80–83% — для полной эффективности, включая энергию утилизованного тепла.

Объем продаж энергоустановок PC400, PC200 и PC25 разработки компании UTC Power за последние более двух десятилетий был весьма ограничен и составил лишь немногим более 300 штук. Одним из основных недостатков данных энергоустановок можно считать их высокую стоимость: в США цена оборудования новой модели PureCell® 400, включая установку, составляет около 3 млн. долларов, плюс около 1 млн. долларов — стоимость сервисного обслуживания в течение последующих 10 лет. Основными конкурентами энергоустановок на ФКТЭ разработки компании UTC Power в сегменте когенерационных установок являются, в том же диапазоне электрических мощностей, уже закрепившиеся на рынке системы на основе газопоршневых двигателей, а также на основе микротурбин. При сопоставимой эффективности производства электроэнергии, оба типа систем выгодно отличаются от энергоустановок разработки UTC Power как меньшей ценой, так и существенно меньшей стоимостью сопровождения. Электростанции на основе нескольких энергоустановок из ФКТЭ превосходят по электроэнергетической эффективности своего конкурента в сегменте когенерационных мини-электростанций (мощностью в несколько МВт) — системы на основе газовых турбин, однако также уступают им как в начальной стоимости, так и в стоимости получаемого электричества [76]. Одной из причин высокой стоимости получаемого электричества является также высокая цена энергоустановки ФКТЭ при ограниченном ресурсе работы. Поэтому для успешности широкой коммерциализации систем на основе ФКТЭ необходимы: снижение стоимости энергоустановки, повышение безотказности и увеличение ресурса работы.

2.7.2 Энергоустановки FP компании Fuji Electric

В Японии несколько компаний занимались разработкой и производством энергоустановок на основе ФКТЭ, среди которых наиболее успешной можно признать компанию Fuji Electric. Ее основной продукт в этой области — энергоустановки FP-100i, FP-100H, FP-100E и FP-100F — в целом, по дизайну и характеристикам подобны установкам компании UTC Power, отличаясь меньшей мощностью: 100 кВт и меньшими габаритами: $\sim 2,2 \text{ м} \times 3,2 \text{ м} \times 5,6 \text{ м}$ для FP-100i при также меньшей массе: 15 тонн. Заявленная максимальная полная эффективность в режиме когенерации составляет 91%: 42% электроэнергии + 49% тепло. В реальных испытаниях в среднем показаны несколько меньшие значения полной эффективности ($\sim 70\%$) из-за неполной утилизации тепла. Новые модели (FP-100i, FP-100H) позиционируют-

ся как энергоустановки с ресурсом работы 60 000 часов (7,5 лет). В планах компании — дальнейшее снижение цены энергоустановок и повышение ресурса работы.

2.7.3 Текущий статус и перспективы развития ТЭ на основе полимерной матрицы

Именно высокая стоимость промышленных энергоустановок на основе ФКТЭ (см. выше), в первую очередь, ограничивает их широкую коммерциализацию. Значительный вклад в указанную высокую стоимость дают общие проблемы реализации систем с жидким электролитом в неорганической матрице, рассмотренные выше, а также необходимость использовать высокие загрузки платины.

Эта ситуация обратила внимание многих ведущих игроков на формирующемся рынке топливных элементов на системы с полимерной матрицей для фосфорной кислоты, в первую очередь — на основе полибензимидазолов. Лидером в области разработки коммерческих мембранно-электронных блоков на базе полимерной матрицы и фосфорнокислотного электролита является компания BASF (ранее — Pemeas, в конце 2006 г. BASF приобрела компанию Pemeas), в течение ряда лет поставлявшая на рынок МЭБ Celtec с полимерной мембраной на основе ПБИ (энергоустановки на основе МЭБ Celtec разрабатывала, в частности, компания Plug Power). Возможно, в ближайшем будущем реальную конкуренцию продукту BASF/Pemeas сможет составить ряд других производителей, опытные образцы фосфорнокислотно-полимерных МЭБ которых, представленные на выставках, по своим вольтамперным характеристикам вплотную приближаются к эталонному уровню BASF/Pemeas. Однако важной проблемой, еще требующей решения, является обеспечение ресурса работы, сопоставимого с цифрой 20 000 часов — это продемонстрированный на сегодняшний день ресурс работы МЭБов BASF/Pemeas. Основной вклад в деградацию фосфорнокислотных МЭБ с полимерной матрицей, что ограничивает достижимый ресурс работы ТЭ на их основе, дают следующие процессы, проявляющиеся при длительной работе ТЭ:

- деградация материала мембраны (в том числе, под действием пероксидных радикалов, являющихся побочными продуктами реакции [77]) и снижение ее протонной проводимости (в результате потерь ФК [47]);

- уменьшение области эффективной трехфазной границы в АС (за счет потерь фосфорнокислотного электролита из АС [47], а также в результате деградации углеродных и полимерных компонентов АС);
- снижение удельной поверхности катализатора (за счет процессов роста/коагуляции платиновых частиц на фоне деградации углеродного носителя) [45].

Согласно существующим представлениям решением указанных проблем могут быть, соответственно:

- разработка и использование сшитых и высокомолекулярных полимерных материалов; реализация в составе МЭБ резервуара для электролита; использование альтернативных допирующих, в том числе твердых, протон-проводящих материалов;
- минимизация доступа жидкого ФК электролита в АС, использование альтернативных протон-проводящих материалов или добавок к ФК электролиту в АС; поиск стабильных компонентов АС;
- разработка и использование стабильных электропроводящих носителей для катализатора (например, углеродных носителей с высокой степенью упорядоченности структуры или проводящих оксидов металлов), а также высокоактивных и стабильных композитных би- и три-металлических катализаторов [28].

Также, ввиду значительного роста цен на платину (см. предыдущую главу) актуальной и требующей решения является проблема минимизации загрузки платины в активных слоях электродов МЭБ. Эта проблема, в том числе, связана с необходимостью реализации такого дизайна активных слоев, при котором повышена эффективность использования катализатора, но при этом минимизировано известное негативное влияние фосфорнокислотного электролита на катализ, в первую очередь, кислородной реакции [71]. Решению проблемы снижения загрузки платины в электродах также может способствовать использование высокоэффективных (для кислородной реакции) сплавных мультиметаллических катализаторов [28, 72, 78].

Литература

- [1] В. Багоцкий, А. Скундин, *Химические источники тока*. — М.: Энергоиздат, 1981. — 360 с.
- [2] J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*. — Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2003. — 418 p.
- [3] T. R. Ralph and M. P. Hogarth, Catalysis for low temperature fuel cells. Part I: The cathode challenges // *Platinum Metals Rev.*, — 2002, — v. 46, — No 1, — pp. 3–14.
- [4] S. M. Haile, Fuel cell materials and components // *Acta Mater.*, — 2003, — v. 51, — pp. 5981–6000.
- [5] Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина, *Электрохимия*. — М.: Химия, КолосС, 2006. — 672 с.
- [6] B. Smitha, S. Sridhar, and A. A. Khan, Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications – a review // *J. Membrane Sci.*, — 2005, — v. 259, — pp. 10–26.
- [7] J. Jagur-Grodzinski, Polymeric materials for fuel cells: concise review of recent studies // *Polym. Adv. Technol.*, — 2007, — v. 18, — pp. 785–799.
- [8] S. J. Hamrock and M. A. Yandrasits, Proton exchange membranes for fuel cell applications // *J. Macromol. Sci. C: Polym. Rev.*, — 2006, — v. 46, — pp. 219–244.
- [9] Ю. А. Добровольский, П. Джаннаш, Б. Лафитт, Н. М. Беломойна, А. Л. Русанов, Д. Ю. Лихачев, Успехи в области протонпроводящих полимерных электролитных мембран // *Электрохимия*, — 2007, — т. 43, — No 5, — сс. 515–527.

- [10] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J. E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K.-i. Kimijima, and N. Iwashita, Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation // *Chem. Rev.*, —2007, —v. 107, —pp. 3904–3951.
- [11] K. D. Kreuer, On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells // *J. Membrane Sci.*, —2001, —v. 185, —pp. 29–39.
- [12] D. A. Schiraldi, Perfluorinated polymer electrolyte membrane durability // *J. Macromol. Sci. C: Polym. Rev.*, —2006, —v. 46, —pp. 315–327.
- [13] Q. Li, R. He, J. O. Jensen, and N. J. Bjerrum, Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100 °C // *Chem. Mater.*, —2003, —v. 15, —pp. 4896–4915.
- [14] H. Uchida, Y. Ueno, H. Hagihara, and M. Watanabe, Self-humidifying electrolyte membranes for fuel cells preparation of highly dispersed TiO₂ particles in Nafion 112 // *J. Electrochem. Soc.*, —2003, —v. 150, — No 1, —pp. A57–A62.
- [15] K. T. Adjemian, S. J. Lee, S. Srinivasan, J. Benziger, and A. B. Bocarsly, Silicon oxide Nafion composite membranes for proton-exchange membrane fuel cell operation at 80–140 °C // *J. Electrochem. Soc.*, —2002, —v. 149, — No 3, —pp. A256–A261.
- [16] A. M. Herring, Inorganic–polymer composite membranes for proton exchange membrane fuel cells // *J. Macromol. Sci. C: Polym. Rev.*, —2006, —v. 46, —pp. 245–296.
- [17] B. Tazi and O. Savadogo, Parameters of PEM fuel-cells based on new membranes fabricated from Nafion, silicotungstic acid and thiophene // *Electrochim. Acta*, —2000, —v. 45, —pp. 4329–4339.
- [18] J. M. Larson, S. J. Hamrock, G. M. Haugen, P. Pham, W. M. Lamanna, and A. B. Moss, Membranes based on basic polymers and perfluorinated acids for hotter and drier fuel cell operating conditions // *J. Power Sources*, —2007, —v. 172, —pp. 108–114.

- [19] S. Litster and G. McLean, PEM fuel cell electrodes // *J. Power Sources*, —2004, — v. 130, — pp. 61–76.
- [20] E. Antolini, Recent developments in polymer electrolyte fuel cell electrodes // *J. Appl. Electrochem.*, —2004, — v. 34, — pp. 563–576.
- [21] E. Middelman, Improved PEM fuel cell electrodes by controlled self-assembly // *Fuel Cells Bulletin*, —2002, — No Nov, — pp. 9–12.
- [22] X. Yu and S. Ye, Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC Part I. Physico-chemical and electronic interaction between Pt and carbon support, and activity enhancement of Pt/C catalyst // *J. Power Sources*, —2007, — v. 172, — pp. 133–144.
- [23] X. Yu and S. Ye, Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC Part II. Degradation mechanism and durability enhancement of carbon supported platinum catalyst // *J. Power Sources*, —2007, — v. 172, — pp. 145–154.
- [24] M. Schulze, N. Wagner, T. Kaz, and K. Friedrich, Combined electrochemical and surface analysis investigation of degradation processes in polymer electrolyte membrane fuel cells // *Electrochim. Acta*, —2007, — v. 52, — pp. 2328–2336.
- [25] Y. Shao, G. Yin, Z. Wang, and Y. Gao, Proton exchange membrane fuel cell from low temperature to high temperature: Material challenges // *J. Power Sources*, —2007, — v. 167, — pp. 235–242.
- [26] J. Garche, *PEM Fuel Cells / Study for NIC NEP company*. —Ulm: NIC NEP, 2008. — 81 p.
- [27] Z. Liu, J. S. Wainright, M. H. Litt, and R. F. Savinell, Study of the oxygen reduction reaction (ORR) at Pt interfaced with phosphoric acid doped polybenzimidazole at elevated temperature and low relative humidity // *Electrochim. Acta*, —2006, — v. 51, — No 19, — pp. 3914–3923.
- [28] P. Stonehart and D. Wheeler, Phosphoric acid fuel cells (PAFCs) for utilities: Electrocatalyst crystallite design, carbon support, and matrix materials challenges // in *Modern Aspects of Electrochemistry* (B. E. Conway, C. G. Vayenas, R. E. White, and M. E. Gamboa-Adelco, eds.), — v. 38 of *Modern Aspects of Electrochemistry*, — pp. 373–424, —New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2005.

- [29] L. Qingfeng, H. A. Hjuler, and N. J. Bjerrum, Oxygen reduction on carbon supported platinum catalysts in high temperature polymer electrolytes // *Electrochim. Acta*, —2000, —v. 45, — pp. 4219–4226.
- [30] Q. Li, R. He, J. O. Jensen, and N. Bjerrum, PBI-based polymer membranes for high temperature fuel cells – preparation, characterization and fuel cell demonstration // *Fuel Cells*, —2004, —v. 4, — No 3, — pp. 147–159.
- [31] E. Pefkianakis, V. Deimede, M. Daletou, N. Gourdoupi, and J. Kallitisis, Novel polymer electrolyte membrane, based on pyridine containing poly(ether sulfone), for application in high-temperature fuel cells // *Macromol. Rapid Commun.*, —2005, —v. 26, — pp. 1724–1728.
- [32] A. S. Gruzd, E. S. Trofimchuk, N. I. Nikonorova, E. A. Nesterova, I. B. Meshkov, M. O. Gallyamov, and A. R. Khokhlov, Novel polyolefin/silicon dioxide/H₃PO₄ composite membranes with spatially heterogeneous structure for phosphoric acid fuel cell // *Int. J. Hydrogen Energy*, —2013, —v. 38, — No 10, — pp. 4132–4143.
- [33] M. S. Kondratenko, I. I. Ponomarev, M. O. Gallyamov, D. Y. Razorenov, Y. A. Volkova, E. P. Kharitonova, and A. R. Khokhlov, Novel composite Zr/PBI-O-PhT membranes for HT-PEFC applications // *Beilstein J. Nanotechnol.*, —2013, —v. 4, — pp. 481–492.
- [34] D. Sopchak, J. Morse, R. Upadhye, J. Kotovsky, and R. Graff, “Micro-electro-mechanical systems phosphoric acid fuel cell”. Patent US 7855018, 12 2010. IPC: H01M 8/08.
- [35] M. Watanabe, K. Tsurumi, and N. Hara, “Gas diffusion electrode for electrochemical cell and process of preparing same”. Patent US 5846670, 12 1998. IPC: H01M 4/29.
- [36] D. Chu, O₂ reduction at the Pt/Nafion interface in 85% concentrated H₃PO₄ // *Electrochim. Acta*, —1998, —v. 43, — pp. 3711–3718.
- [37] J.-h. Won, Y.-s. Park, C.-k. Shin, J.-h. Chang, B.-k. Lee, and D. Henkensmeier, “Branched multiblock polybenzimidazole-benzamide copolymer and method for preparing the same, electrolyte membrane and paste/gel prepared there from”. Patent US 7632591, 05 2007. IPC: H01M 8/10, C08G 73/00, C08G 73/06.
- [38] H.-y. Sun, S.-W. Choi, and T.-Y. Kim, “Electrode for fuel cell and fuel cell employing the electrode”. Patent Appl US20080020264, 01 2008. IPC: H01M 4/94, H01M 4/84, H01M 8/02, H01M 4/88.

- [39] X. Gang, H. Hjuler, C. Olsen, R. Berg, and N. J. Bjerrum, Electrolyte additives for phosphoric acid fuel cells // *J. Electrochem. Soc.*, — 1993, — v. 140, — No 4, — pp. 896–902.
- [40] A. D. Modestov, M. R. Tarasevich, V. Y. Filimonov, and A. Y. Leykin, Influence of catalyst layer binder on catalyst utilization and performance of fuel cell with polybenzimidazole- H_3PO_4 membrane // *J. Electrochem. Soc.*, — 2009, — v. 156, — No 5, — pp. B650–B656.
- [41] Y. Oono, A. Sounai, and M. Hori, Influence of the phosphoric acid-doping level in a polybenzimidazole membrane on the cell performance of high-temperature proton exchange membrane fuel cells // *J. Power Sources*, — 2009, — v. 189, — No 2, — pp. 943–949.
- [42] J. O. Park, K. Kwon, M. D. Cho, S.-G. Hong, T. Y. Kim, and D. Y. Yoo, Role of binders in high temperature PEMFC electrode // *J. Electrochem. Soc.*, — 2011, — v. 158, — No 6, — pp. B675–B681.
- [43] I. V. Elmanovich, M. S. Kondratenko, D. O. Kolomytkin, M. O. Gallyamov, and A. R. Khokhlov, Active layer materials coated with Teflon AF nano-films deposited from solutions in supercritical CO_2 for fuel cell applications // *Int. J. Hydrogen Energy*, — 2013, — v. 38, — No 25, — pp. 10592–10601.
- [44] O. Kongstein, T. Berning, B. Børresen, F. Seland, and R. Tunold, Polymer electrolyte fuel cells based on phosphoric acid doped polybenzimidazole (PBI) membranes // *Energy*, — 2007, — v. 32, — pp. 418–422.
- [45] G. Liu, H. Zhang, Y. Zhai, Y. Zhang, D. Xu, and Z. g. Shao, $\text{Pt}_4\text{ZrO}_2/\text{C}$ cathode catalyst for improved durability in high temperature PEMFC based on H_3PO_4 doped PBI // *Electrochem. Commun.*, — 2007, — v. 9, — pp. 135–141.
- [46] Y. Zhai, H. Zhang, D. Xing, and Z. G. Shao, The stability of Pt/C catalyst in $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{PBI}$ PEMFC during high temperature life test // *J. Power Sources*, — 2007, — v. 164, — pp. 126–133.
- [47] Y. Zhai, H. Zhang, G. Liu, J. Hu, and B. Yia, Degradation study on MEA in $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{PBI}$ high-temperature PEMFC life test // *J. Electrochem. Soc.*, — 2007, — v. 154, — No 1, — pp. B72–B76.
- [48] Y. Zhai, H. Zhang, Y. Zhang, and D. Xing, A novel $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Nafion}$ -PBI composite membrane for enhanced durability of high temperature PEM fuel cells // *J. Power Sources*, — 2007, — v. 169, — pp. 259–264.

- [49] C. Pan, Q. Li, J. Jensen, R. Heb, L. Cleemann, M. Nilsson, N. Bjerum, and Q. Zeng, Preparation and operation of gas diffusion electrodes for high-temperature proton exchange membrane fuel cells // *J. Power Sources*, —2007, — v. 172, — pp. 278–286.
- [50] M.-Q. Li, Z.-G. Shao, and K. Scott, A high conductivity $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ /polybenzimidazole (PBI)/ H_3PO_4 composite membrane for proton-exchange membrane fuel cells operating at high temperature // *J. Power Sources*, —2008, —v. 183, — No 1, — pp. 69–75.
- [51] D. H. Choi, J. Lee, O. Kwon, J.-Y. Kim, and K. Kim, Sulfonated poly(fluorinated arylene ether)s/poly(N-vinylimidazole) blend polymer and PTFE layered membrane for operating PEMFC at high temperature // *J. Power Sources*, —2008, —v. 178, — No 2, — pp. 677–682.
- [52] S. Yu, H. Zhang, L. Xiao, E.-W. Choe, and B.C. Benicewicz, Synthesis of poly (2,2'-(1,4-phenylene) 5,5'-bibenzimidazole) (*para*-PBI) and phosphoric acid doped membrane for fuel cells // *Fuel Cells*, —2009, —v. 9, — No 4, — pp. 318–324.
- [53] J. A. Mader and B. C. Benicewicz, Sulfonated polybenzimidazoles for high temperature PEM fuel cells // *Macromolecules*, —2010, — v. 43, — No 16, — pp. 6706–6715.
- [54] C. Xu, X. Wu, X. Wang, M. Mamlouk, and K. Scott, Composite membranes of polybenzimidazole and caesium-salts-of-heteropolyacids for intermediate temperature fuel cells // *J. Mater. Chem.*, —2011, — v. 21, — No 16, — pp. 6014–6019.
- [55] C. Xu, Y. Cao, R. Kumar, X. Wu, X. Wang, and K. Scott, A polybenzimidazole/sulfonated graphite oxide composite membrane for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells // *J. Mater. Chem.*, —2011, — v. 21, — No 30, — pp. 11359–11364.
- [56] J. Lobato, P. Cañizares, M. A. Rodrigo, D. Úbeda, and F. J. Pinar, A novel titanium PBI-based composite membrane for high temperature PEMFCs // *J. Membrane Sci.*, —2011, —v. 369, — No 1-2, — pp. 105–111.
- [57] J. Lobato, P. Cañizares, M. A. Rodrigo, D. Úbeda, and F. J. Pinar, Enhancement of the fuel cell performance of a high temperature proton exchange membrane fuel cell running with titanium composite

- polybenzimidazole-based membranes // *J. Power Sources*, — 2011, — v. 196, — No 20, — pp. 8265–8271.
- [58] J. A. Mader and B. C. Benicewicz, Synthesis and properties of random copolymers of functionalised polybenzimidazoles for high temperature fuel cells // *Fuel Cells*, — 2011, — v. 11, — No 2, — pp. 212–221.
- [59] J. A. Mader and B. C. Benicewicz, Synthesis and properties of segmented block copolymers of functionalised polybenzimidazoles for high-temperature PEM fuel cells // *Fuel Cells*, — 2011, — v. 11, — No 2, — pp. 222–237.
- [60] X. Wu, M. Mamlouk, and K. Scott, A PBI-Sb_{0.2}Sn_{0.8}P₂O₇-H₃PO₄ composite membrane for intermediate temperature fuel cells // *Fuel Cells*, — 2011, — v. 11, — No 5, — pp. 620–625.
- [61] M. Geormezi, C. Chochos, N. Gourdoupi, S. Neophytides, and J. Kallitsis, High performance polymer electrolytes based on main and side chain pyridine aromatic polyethers for high and medium temperature proton exchange membrane fuel cells // *J. Power Sources*, — 2011, — v. 196, — No 22, — pp. 9382–9390.
- [62] A. L. Gullidge, B. Gu, and B. C. Benicewicz, A new sequence isomer of AB-polybenzimidazole for high-temperature PEM fuel cells // *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, — 2012, — v. 50, — No 2, — pp. 306–313.
- [63] M. S. Kondratenko, M. O. Gallyamov, and A. R. Khokhlov, Performance of high temperature fuel cells with different types of PBI membranes as analysed by impedance spectroscopy // *Int. J. Hydrogen Energy*, — 2012, — v. 37, — No 3, — pp. 2596–2602.
- [64] Suryani, Y.-N. Chang, J.-Y. Lai, and Y.-L. Liu, Polybenzimidazole (PBI)-functionalized silica nanoparticles modified PBI nanocomposite membranes for proton exchange membranes fuel cells // *J. Membrane Sci.*, — 2012, — v. 403–404, — pp. 1–7.
- [65] D. C. Seel and B. C. Benicewicz, Polyphenylquinoxaline-based proton exchange membranes synthesized via the PPA process for high temperature fuel cell systems // *J. Membrane Sci.*, — 2012, — v. 405–406, — pp. 57–67.

- [66] J. Zeng, B. He, K. Lamb, R. D. Marco, P. K. Shenc, and S. P. Jiang, Phosphoric acid functionalized pre-sintered meso-silica for high temperature proton exchange membrane fuel cells // *Chem. Commun.*, —2013, — v. 49, — No 41, — pp. 4655–4657.
- [67] J. Zeng, B. He, K. Lamb, R. D. Marco, P. K. Shen, and S. P. Jiang, Anhydrous phosphoric acid functionalized sintered mesoporous silica nanocomposite proton exchange membranes for fuel cells // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, —2013, —v. 5, — No 21, — pp. 11240–11248.
- [68] X. Li, G. Qian, X. Chen, and B. C. Benicewicz, Synthesis and characterization of a new fluorine-containing polybenzimidazole (PBI) for proton-conducting membranes in fuel cells // *Fuel Cells*, —2013, — v. 13, — No 5, —pp. 832–842.
- [69] L. Xiao, H. Zhang, E. Scanlon, L. S. Ramanathan, E. W. Choe, D. Rogers, T. Apple, and B. Benicewicz, High-temperature polybenzimidazole fuel cell membranes via a sol-gel process // *Chem. Mater.*, —2005, — v. 17, —pp. 5328–5333.
- [70] T. Schmidt and J. Baurmeister, Properties of high-temperature PEFC Celtec[®]-P 1000 MEAs in start/stop operation mode // *J. Power Sources*, —2008, — v. 176, —pp. 428–434.
- [71] K. Neyerlin, A. Singh, and D. Chu, Kinetic characterization of a Pt-Ni/C catalyst with a phosphoric acid doped PBI membrane in a proton exchange membrane fuel cell // *J. Power Sources*, —2008, —v. 176, —pp. 112–117.
- [72] J. Yang, Y. Park, S. Seo, H. Lee, and J. Hoh, Development of a 50 kW PAFC power generation system // *J. Power Sources*, —2002, — v. 106, —pp. 68–75.
- [73] Environmental technology verification report: Electric power and heat generation using UTC Fuel Cells' PC25C power plant and anaerobic digester gas // tech. rep., Greenhouse Gas Technology Center, Southern Research Institute, 2004. 54 p.
- [74] UTC Power Fuel Cell operation at the Mohegan Sun Casino and Resort // tech. rep., The Mohegan Tribe and UTC Power Corporation, Connecticut Department of Environmental Protection, 2007. 41 p.

- [75] R. Camparin, L. Meleiro, and R. Jorge, Avaliação da Eficiência de Uma Célula a Combustível Estacionária de Ácido Fosfórico // *Quim. Nova*, —2007, —v. 30, — No 7, — pp. 1523–1528.
- [76] H.-Y. Kwak, H.-S. Lee, J.-Y. Jung, J.-S. Jeon, and D.-R. Park, Exergetic and thermoeconomic analysis of a 200-kW phosphoric acid fuel cell plant // *Fuel*, —2004, —v. 83, — pp. 2087–2094.
- [77] Q. Li, C. Pan, J. Jensen, P. Noyé, and N. Bjerrum, Cross-linked polybenzimidazole membranes for fuel cells // *Chem. Mater.*, —2007, —v. 19, — pp. 350–352.
- [78] T. Fuller, M. Perry, and C. Reiser, Applying the lessons learned from PAFC to PEM fuel cells // *ECS Transactions*, —2006, —v. 1, — No 8, — pp. 337–344.

Научное издание

ГАЛЛЯМОВ Марат Олегович,
ХОХЛОВ Алексей Ремович

ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ
С ПОЛИМЕРНОЙ МЕМБРАНОЙ:
МАТЕРИАЛЫ К КУРСУ
ПО ОСНОВАМ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Подписано в печать 18.04.2014.
Формат А5. Объем 4,5 п.л. Тираж 100 экз.

Физический факультет МГУ
имени М.В. Ломоносова
119991 Москва ГСП-1, Ленинские горы, д.1 к. 2.

Отпечатано в отделе оперативной печати
физического факультета МГУ

ISBN 978-5-600-00346-0



9 785600 003460