



# Ионопроводящие материалы для водородной энергетики

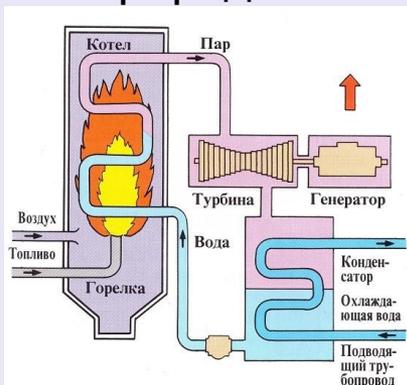
д.ф.-м.н. Синицын В.В.

*Факультет физики НИУ ВШЭ*

*Научно-учебная группа «Функциональные материалы для  
водородной энергетики»*

# Преобразование химической энергии водород-кислород в электричество

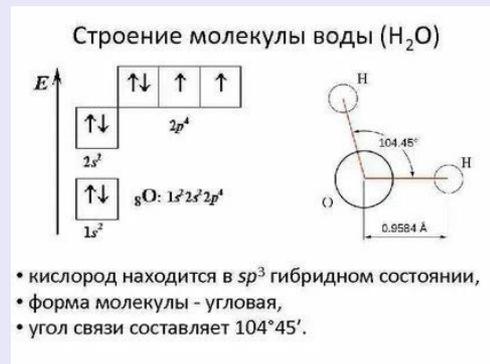
## Газовая турбина (используется ~20% водорода, подмешанного в природный газ)



В результате химической реакции  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$  выделяется тепло  $\Delta H=286\text{кДж/моль}$

Пар, образующийся в паровом котле, под высоким давлением, поступает на лопатки турбины. Турбина совершает обороты и вырабатывает механическую энергию, используемую генератором. Генератор производит электричество (электромагнитная индукция).

Тепло → пар → механическая работа →  
электричество  
КПД=30-35%



## Водород-кислородные топливные элементы

**Топливные элементы** осуществляют прямое превращение химической энергии в электрическую, минуя малоэффективные, идущие с большими потерями, процессы горения. Это электрохимическое устройство, которое непосредственно вырабатывает электроэнергию.

Максимальное КПД такого устройства:

$$\eta = \frac{\Delta G_{\text{реакции}}}{\Delta H_{\text{реакции}}} \approx 84\%$$

(Для химреакции  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ )

**Топливные элементы классифицируются по типу электролита и виду топлива.**

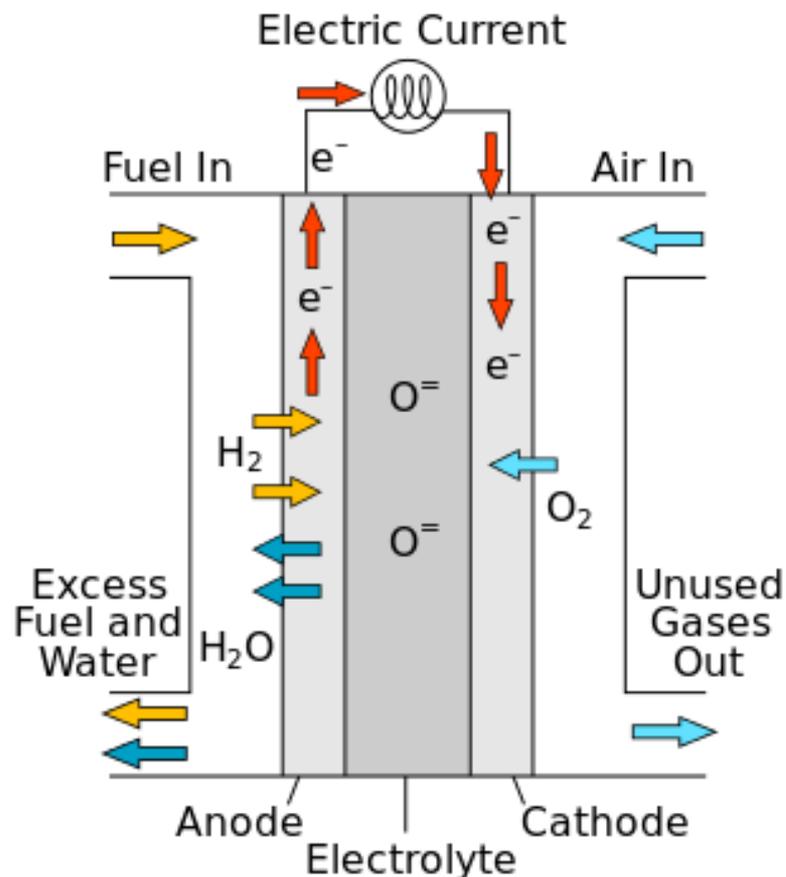
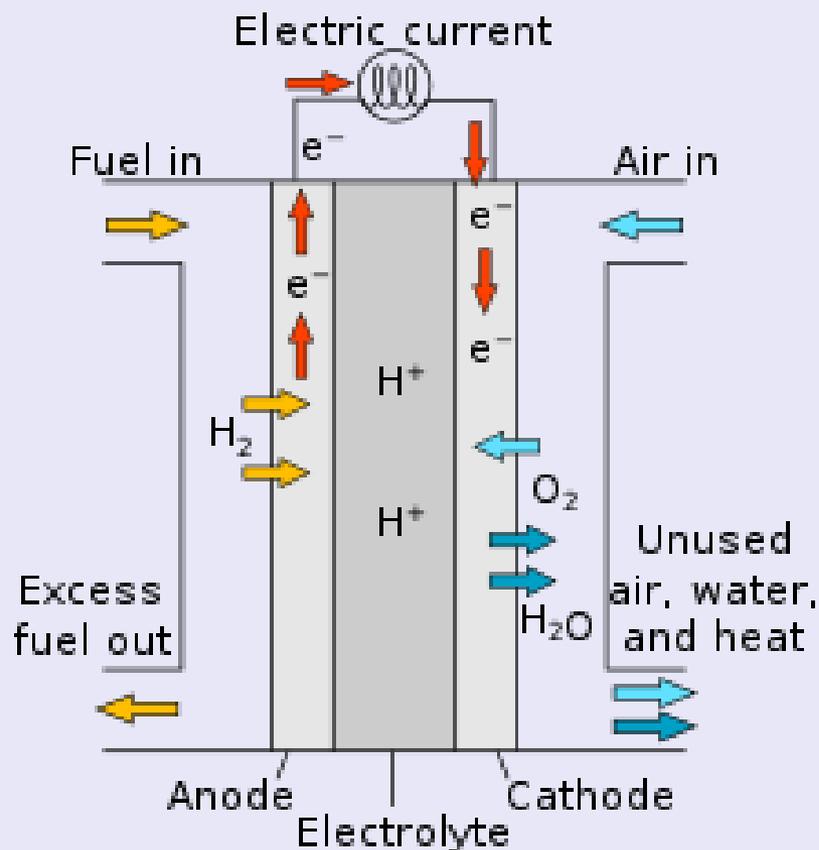
1. **Твердополимерные водородно-воздушные топливные элементы (протонно-обменная мембрана).**
2. Твердополимерные метанольные топливные элементы.
3. Элементы на щелочном электролите.
4. Фосфорно-кислотные топливные элементы.
5. Топливные элементы на расплавленных карбонатах.
6. **Твердооксидные топливные элементы (анионпроводящая  $\text{O}^{2-}$  мембрана).**

## Твердополимерные топливные элементы (ПОМТЭ) (PEMFC proton-exchange membrane fuel cell)

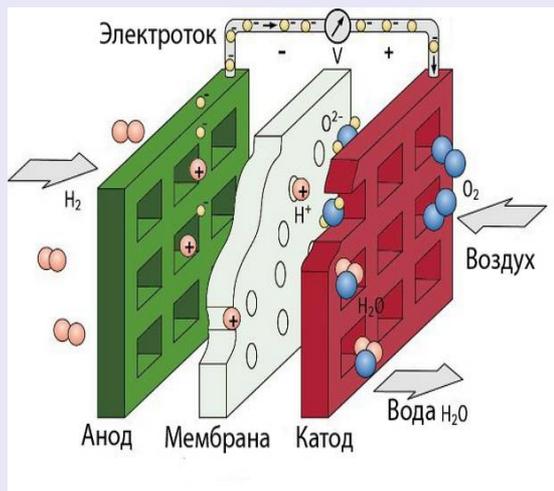
Эти элементы работают при относительно низкой температуре (менее 90°C).

## Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) (SOFC-solid oxide fuel cell)

Эти элементы работают при высокой температуре (600 °C — 900 °C) и электролитом в служит керамический материал, проницаемый для ионов кислорода.

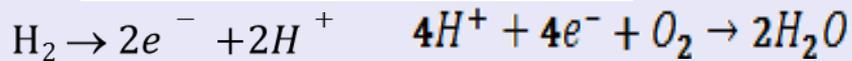


# ПРИНЦИП РАБОТЫ ВОДОРОД-ВОЗДУШНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ПРОТОН-ОБМЕННОЙ МЕМБРАНЕ (PEMFC)



В анодной области на катализаторе водород разлагается на протоны и электроны.

Электроны поступают во внешнюю цепь, создавая тем самым электрический ток. Протоны же проходят сквозь электролит – полимерную мембрану – в катодную область, где соединяются с кислородом и электронами из внешней цепи, образуя воду.

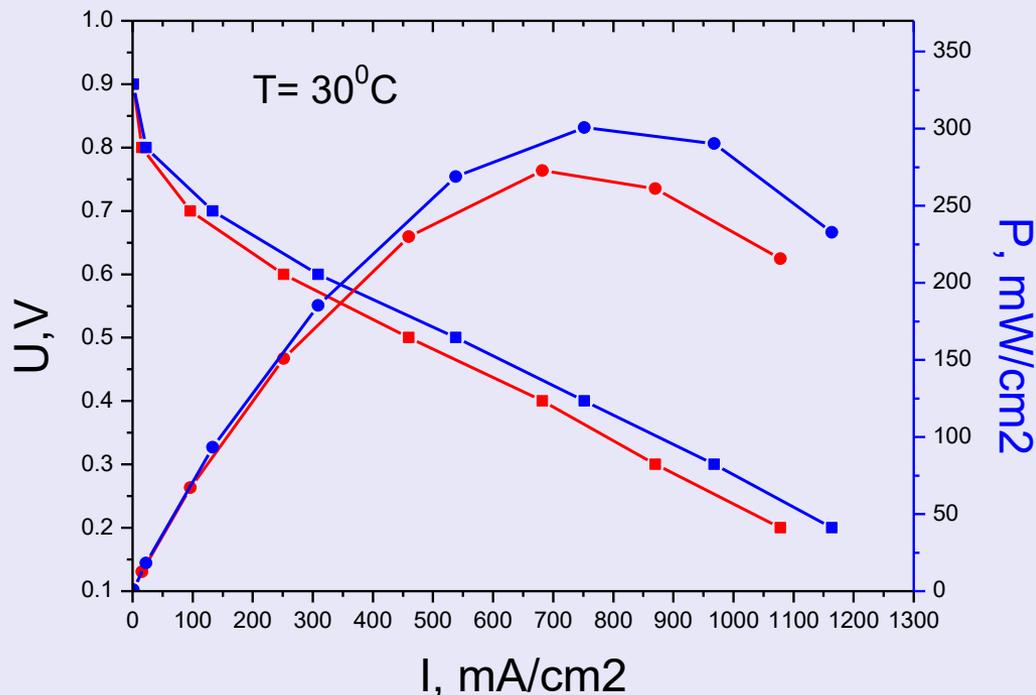


$$U_{op} = \Delta G/nF \approx 1.23\text{V}$$

Снимаемая мощность:

$$W \approx U \times I,$$

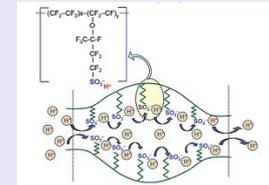
$$R_{PEMFC} = R_{memb} + R_{inter} + R_{gas} + R_{el}$$



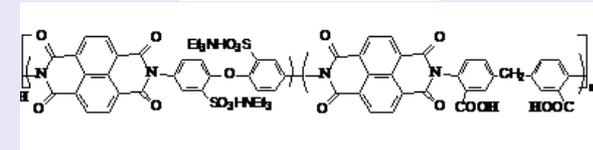
# ПРОТОННЫЕ ПРОВОДНИКИ

## Протон-проводящие полимеры

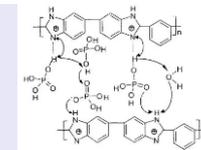
Перфторированные сульфополимеры (Нафион)



Углеводородные ароматические полимеры

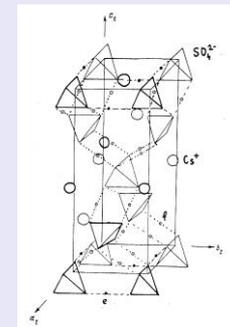


Полибензимидазольные полимеры (ПБИ)



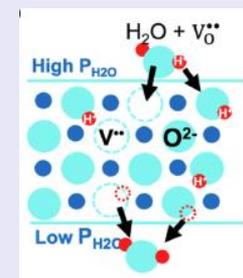
Кристаллы кислых солей (гидросульфаты (селенаты), гидрофосфаты (арсенаты))

$\text{CsHSO}_4$ ,  $\text{CsHSeO}_4$ ,  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{RbH}_2\text{AsO}_4$ ,  $\text{CsH}_2\text{AsO}_4$ ,  $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$



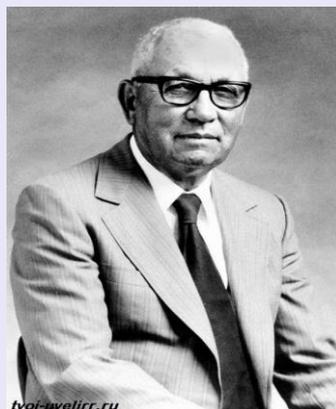
Протонпроводящие оксиды

$\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{BaZr}_{1-x-y}\text{Ce}_y\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ , в  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ,  
е  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{YO}_{3-\delta}$



# ТЕФЛОН

Материал тефлон (фторопласт) родился 6-го апреля 1938-го года в ходе опытов Роя Планкетта. (DuPont), который случайно обнаружил, что закачанный им в баллоны под давлением газообразный тетрафторэтилен (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> газ) спонтанно полимеризовался в белый парафиноподобный порошок (политетрафторэтилен C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>).

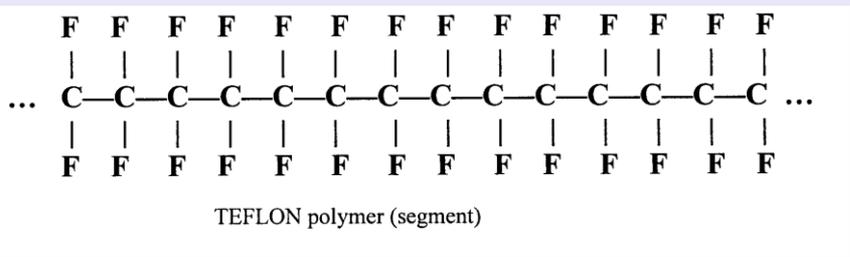
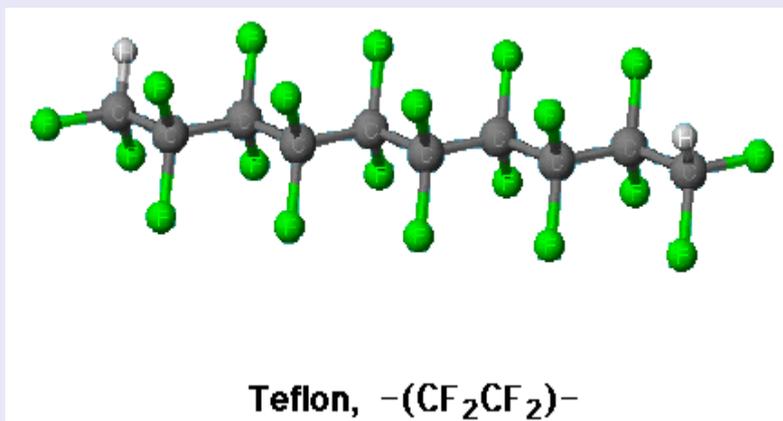


[tvoi-uvellir.ru](http://tvoi-uvellir.ru)

## Физические свойства

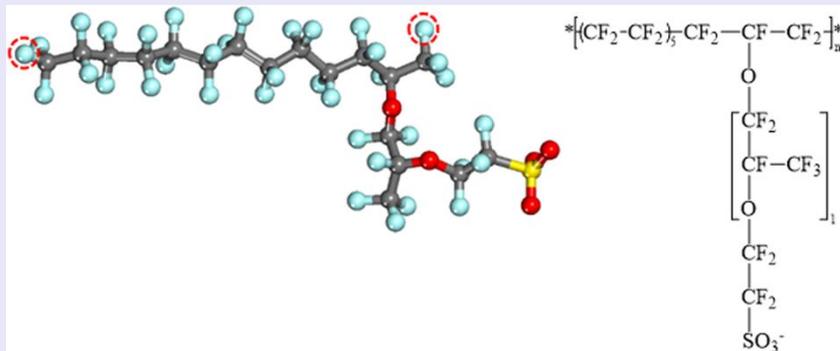
Тефлон:

- Твёрдое вещество белого цвета;
- Превосходный диэлектрик;
- Устойчив к окислителям, щелочам, кислотам, растворителям;
- Обладает термостойкостью;
- Имеет антипригарные свойства.



# Полимерные протонно-обменные мембраны

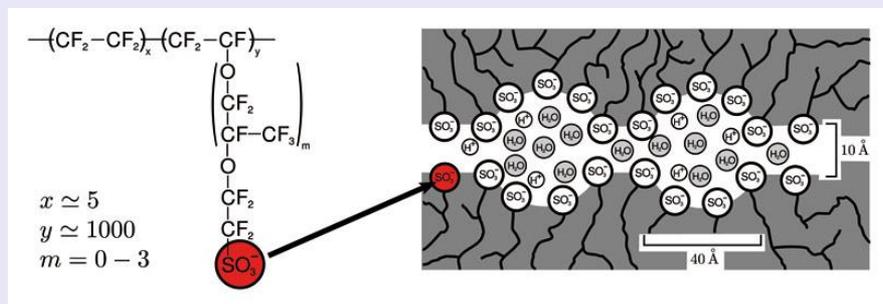
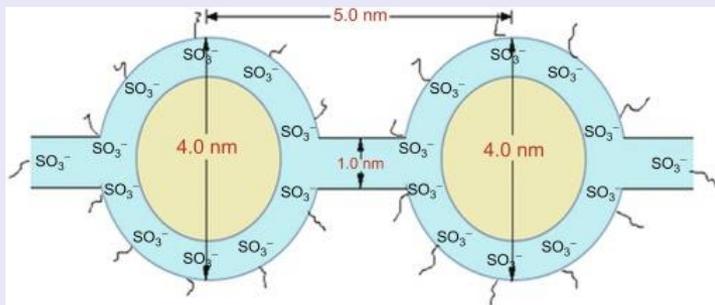
- Перфторированный сульфополимер Nafion впервые был синтезирован в 1960s Уолтером Гротом (Walther Grot) компания DuPont.

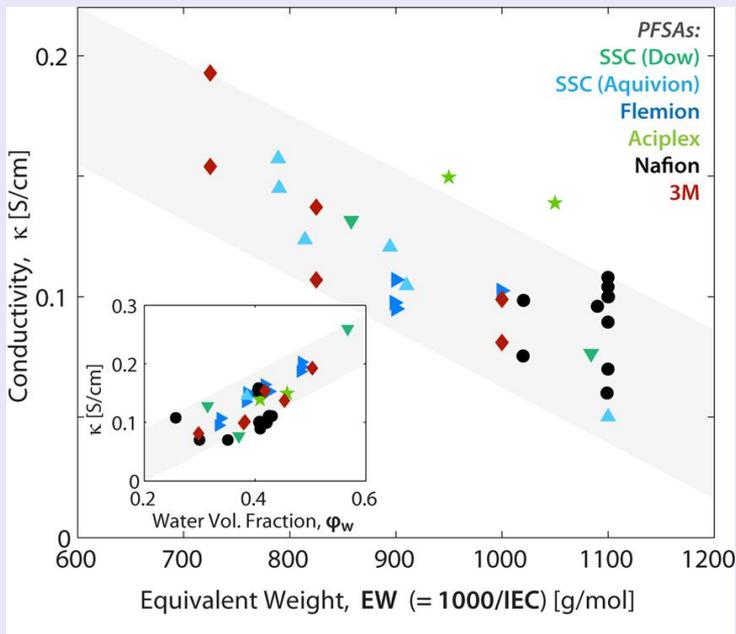


Структура полимера предполагает наличие водных ионосодержащих кластеров сферической формы диаметром 4 нм, помещенных в паракристаллическую решетку с расстоянием кластеров 5 нм. Эти кластеры связаны узкими каналами диаметром 1 нм, которые имеют решающее значение для протонной проводимости мембран Nafion.

Протонная проводимость ( $T=25^{\circ}\text{C}$ )  
 воды:  $\sigma = 10^{-5} \text{ S/cm}$ ; Nafion:  $\sigma \approx 10^{-1} \text{ S/cm}$

$$(\sigma = 1/\rho \quad 1 \text{ S/cm} = 1 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1})$$

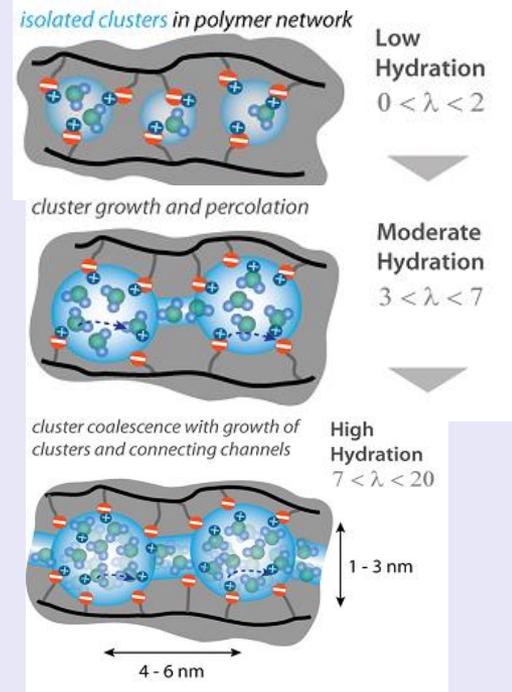
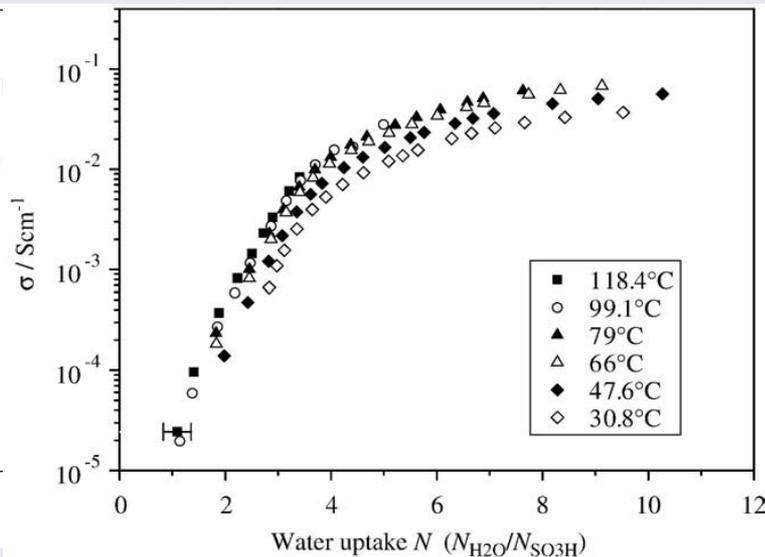
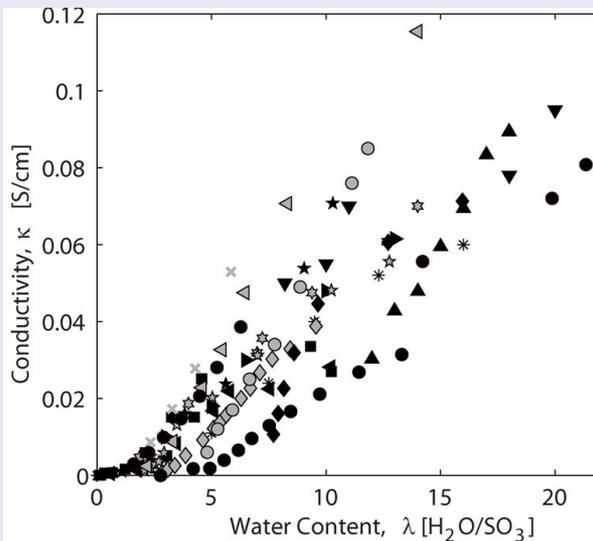




Эквивалентный вес (EW) является параметром, характеризующим концентрацию сульфогрупп в объеме полимера — это вес полимера, в котором содержится 1 моль сульфогрупп — т.о. с уменьшением эквивалентного веса растет концентрация сульфогрупп в полимере.

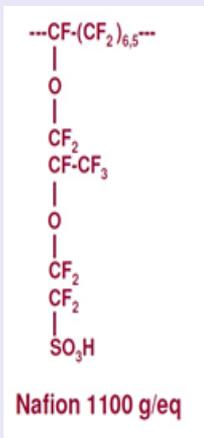
$$\lambda = \frac{N_{H_2O}}{N_{SO_3}}$$

$$\lambda = \frac{\Delta m_{H_2O}}{m_0} \times \frac{EW}{\mu_{H_2O}}$$

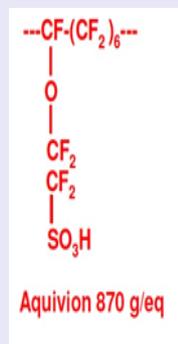


# ПРОТОН-ОБМЕННАЯ МЕМБРАНА

## Nafion



## Aquivion



1. «Самоувлажняющиеся» (гидрофильные частицы, например, Pt+SiO<sub>2</sub>)

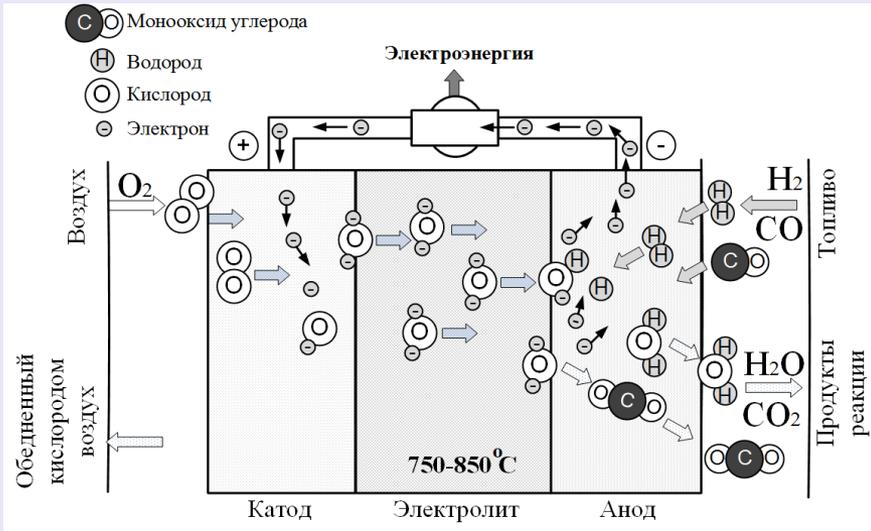
2. Твердые и жидкие протон-проводящие допанты.

3. Композитные (армированные) мембраны

Толщина	55 мкм
ЭМ	1100
σ	0.05 См/см
Диапазон температур	до 90С
Стоимость	от 350 \$ за м <sup>2</sup>

Толщина	50 мкм
ЭМ	870
σ	0.1 См/см
Диапазон температур	до 130С
Стоимость	от 1500 \$ за м <sup>2</sup>

# Твердооксидные топливные элементы

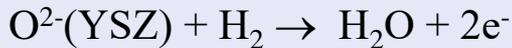


1. Твердооксидные топливные элементы могут работать на [метане](#), [пропане](#), [бутане](#), [биогазе](#)
2. Высокая эффективность преобразования химической энергии топлива в электрическую (более 65%)
2. Модульная конструкция энергоустановок на ТОТЭ, позволяющая собирать установки требуемой мощности.
3. Возможность использования ТОТЭ в комбинированных установках совместно с газовыми турбинами, с суммарным КПД более 76%.

Реакция на катоде



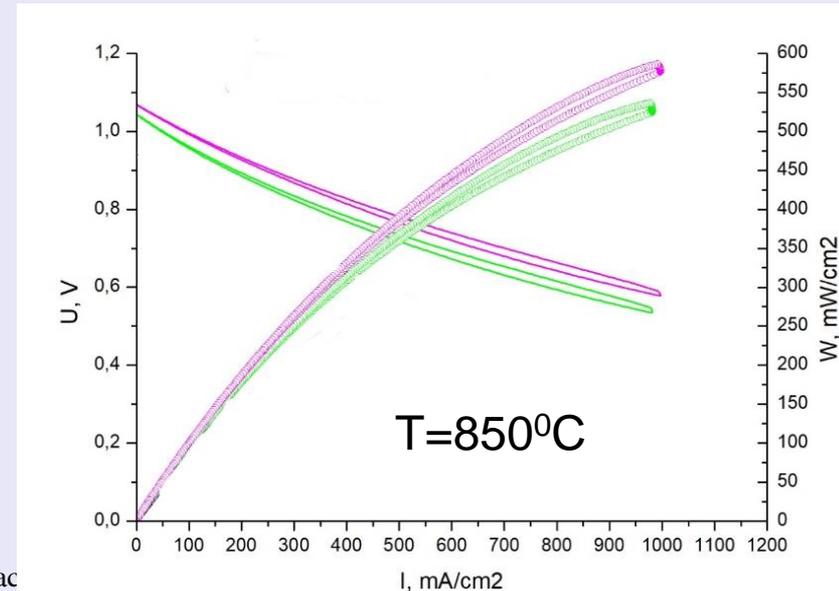
Реакции на аноде



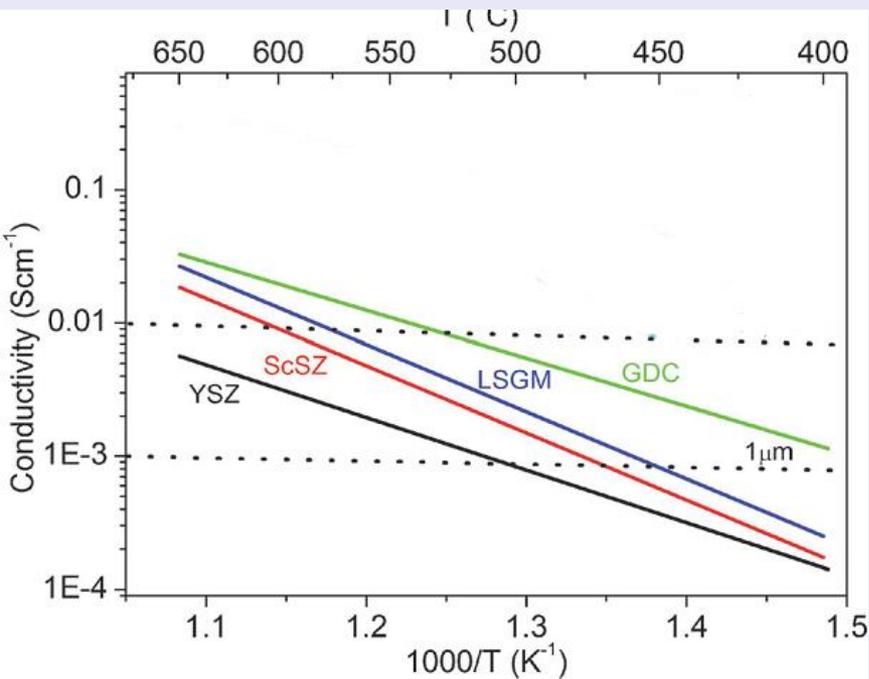
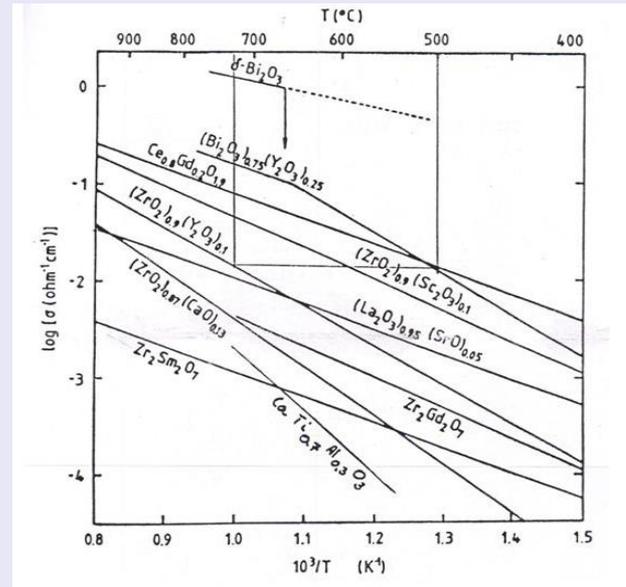
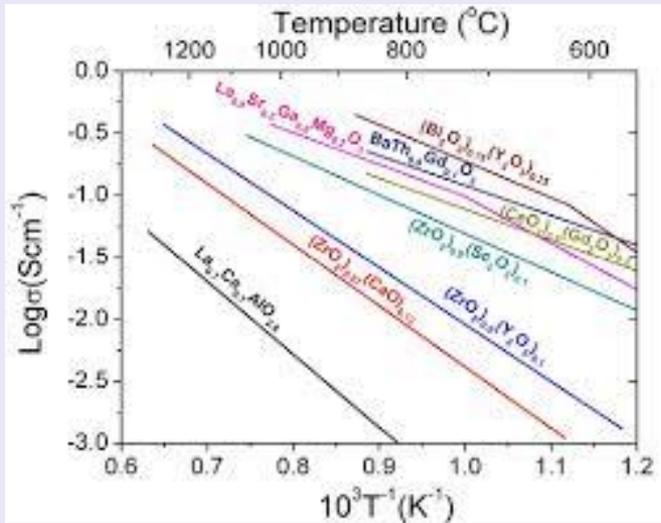
$$U_{\text{Nernst}} = \frac{kT}{4e} \ln\left(\frac{P_{\text{O}_{cathode}}}{P_{\text{O}_{anode}}}\right) \approx 1.1\text{V}(1100\text{K})$$

$$W \approx \frac{U_{\text{Nernst}}^2}{R_{\text{ТОТЭ}}}$$

$$R_{\text{ТОТЭ}} = R_{\text{electrolyte}} + (R_{\text{el}} + R_{\text{O}^{2-}} + R_{\text{gas}} + R_{\text{reaction}})_{\text{interfac}}$$



# Анионпроводящие электролиты



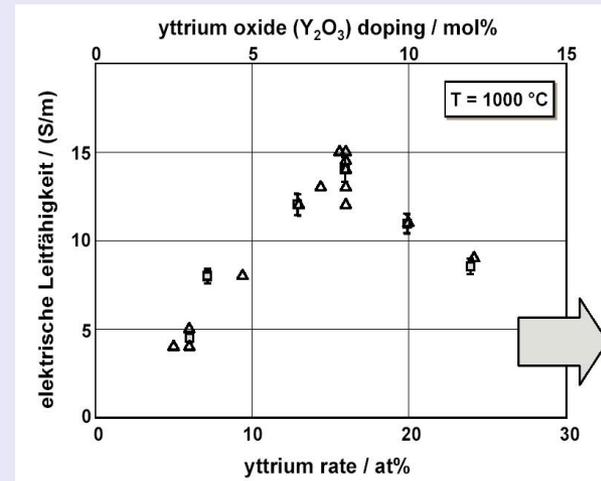
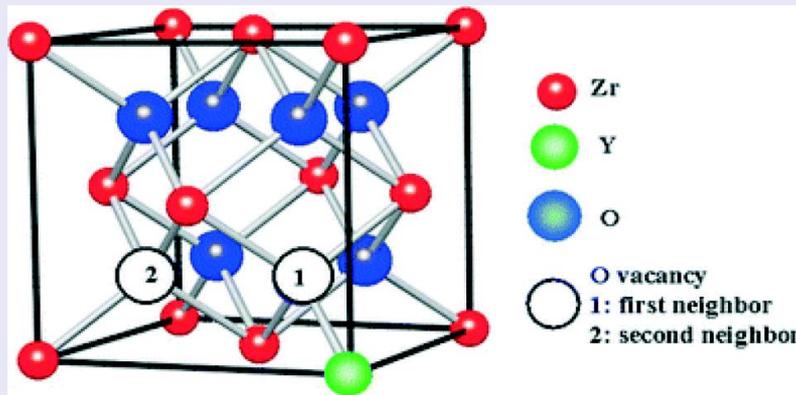
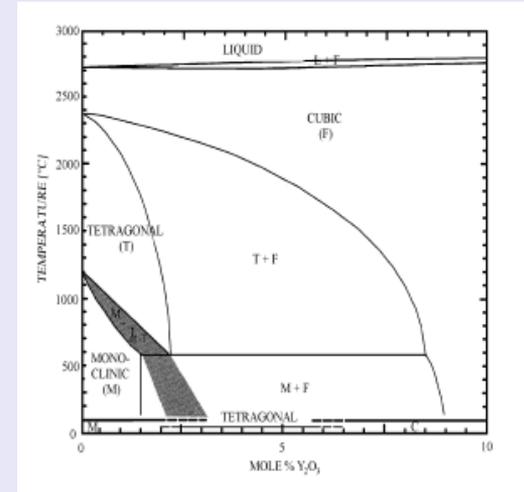
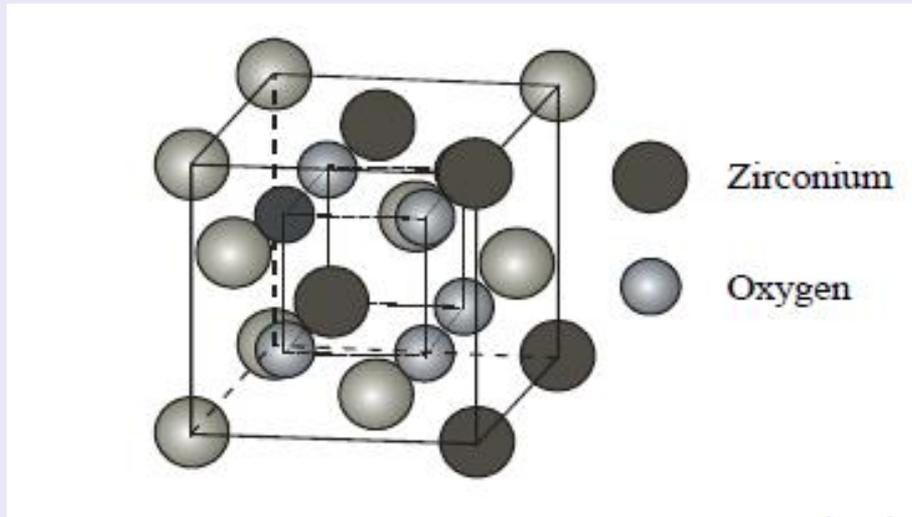
$\text{ZrO}_2 + (8-10)\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$  - YSZ  
(yttria stabilized zirconia oxide)

$\text{ZrO}_2 + 10\text{mol}\% \text{Sc}_2\text{O}_3 + 1\text{mol}\% \text{CeO}_2$  - ScSZ

$\text{CeO}_2 + (5-10)\% \text{Gd}_2\text{O}_3$  - GDC  
(gadolinium-doped cerium oxide)

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  - LSGM  
(strontium and magnesium doped lanthanum gallate oxide)

# ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ $ZrO_2$

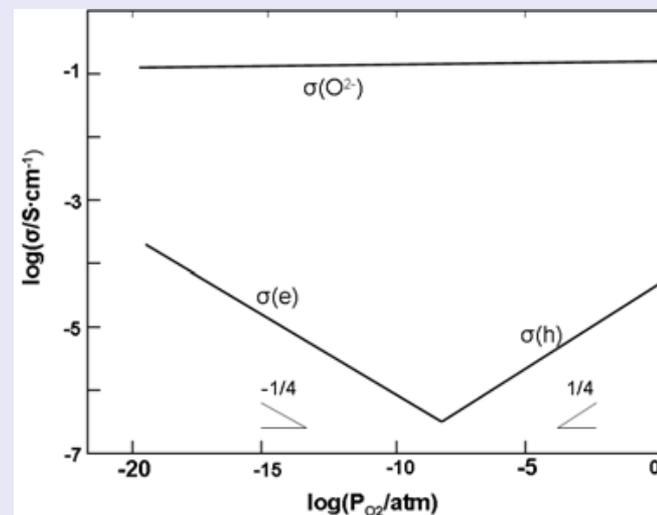
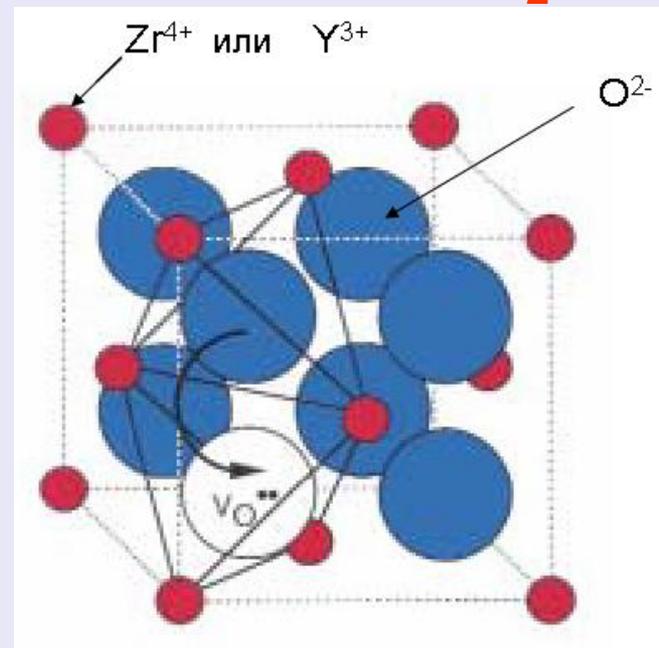
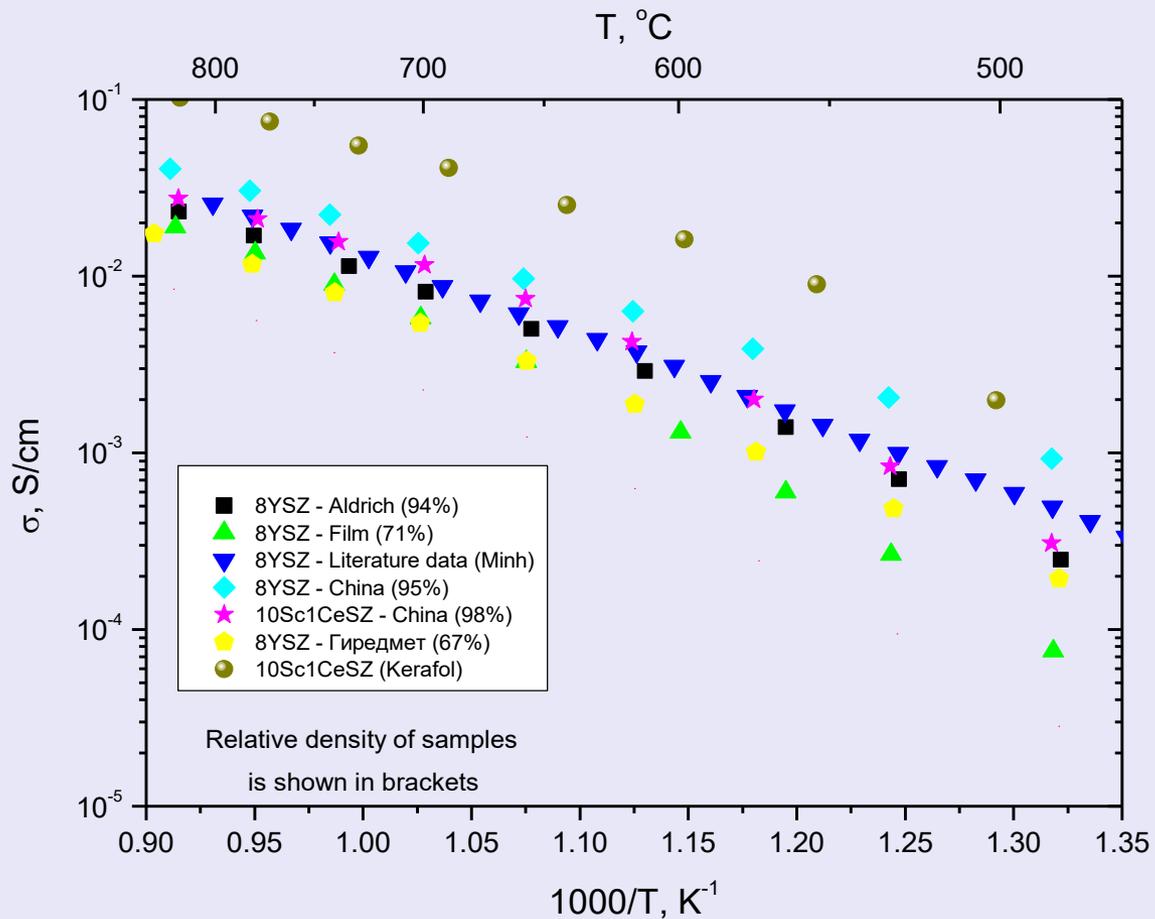


Образование вакансий идет по схеме:

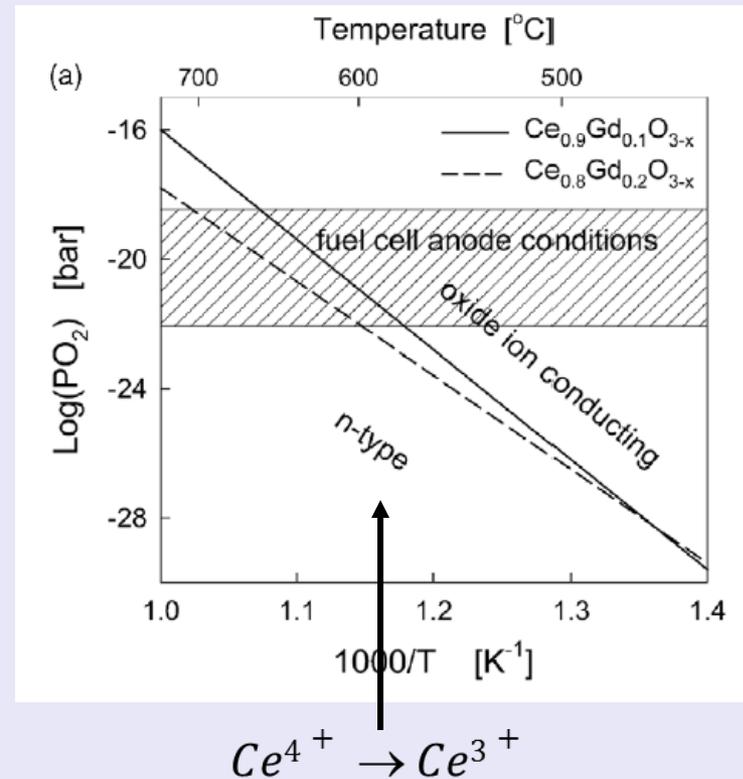
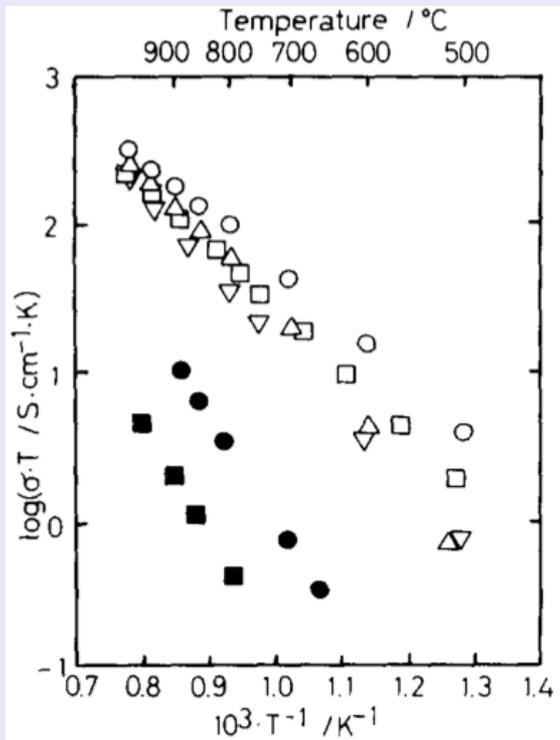
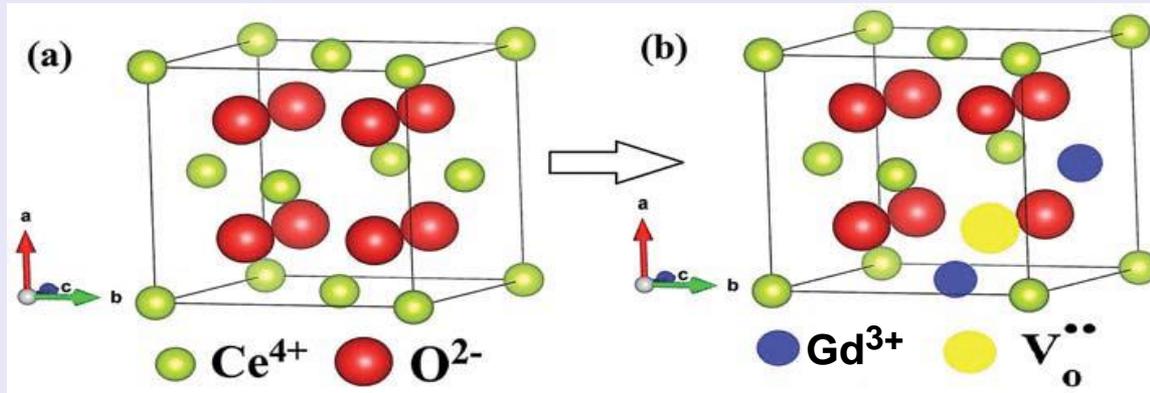


где  $Y_{Zr}$  - ион иттрия на месте иона  $Zr^{4+}$  с отрицательным зарядом,  $O_O^x$  - атомы кислорода и  $V_O^{\bullet\bullet}$  - кислородная вакансия с положительным зарядом, компенсирующим заряд допанта.

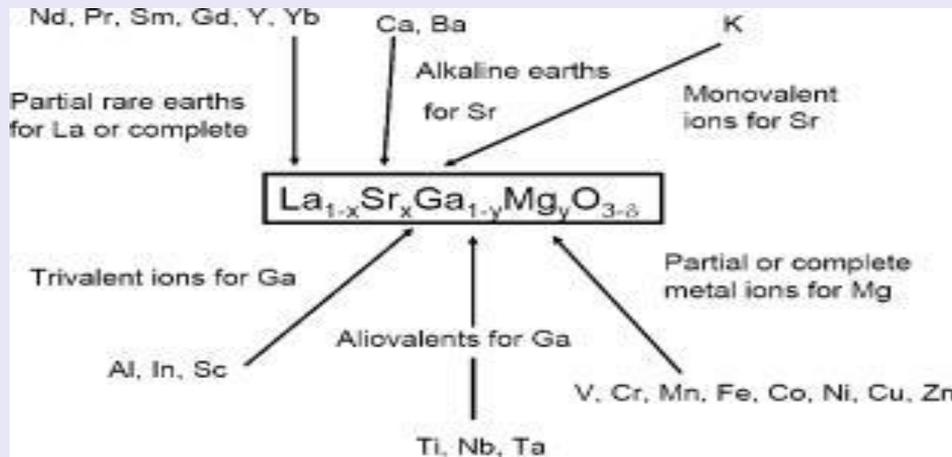
# Проводимость различных материалов на основе $ZrO_2$



# АНИОННЫЕ ПРОВОДНИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИД ЦЕРИЯ $\text{CeO}_2$



# АНИОННЫЕ ПРОВОДНИКИ НА ОСНОВЕ ГАЛЛАТА ЛАНТАНА



LaGaO<sub>3</sub> исходное соединение ABO<sub>3</sub> структурный тип-перовскит La(A<sup>2+</sup>)Ga(B<sup>2+</sup>)O<sub>3</sub> допирование A и B позиций иновалентными примесями приводит к вакансиям в кислородной подрешетке

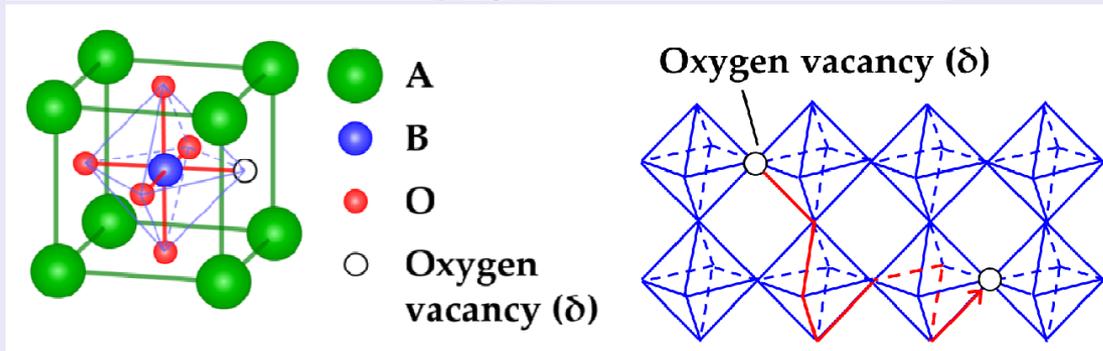


Tabela II - Valores de condutividade iônica,  $\sigma$ , a 800 °C para o LSMG com diferentes teores de Sr e Mg [84].  
 [Table II - Ionic conductivity,  $\sigma$ , values at 800 °C for LSMG with varying Sr and Mg contents [84].]

Eletrólito	$\sigma$ (S.cm <sup>-1</sup> )
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,83}\text{Mg}_{0,17}\text{O}_{3-\delta}$	0,17
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	0,127
$\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	0,13
$\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	0,148
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	0,134
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$	0,125
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$	0,146
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	0,13

