



Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
Национальный исследовательский университет «Высшая школа  
экономики»

**Проект научно-учебной группы (НУГ):**

«Создание и исследование перспективных материалов для водородной энергетики»  
№ 23-00-001

## **ОСНОВЫ И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВОДОРОД- ВОЗДУШНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Руководитель проекта НУГ  
Синицын Виталий Витальевич  
д.ф.-м.н., профессор факультета  
физики

# ИСТОРИЯ ВОПРОСА

В 1836 году английский химик-самоучка Джон Фредерик Даниель (1790–1845), предложил удачную конструкцию электрической батареи, которая была названа «элемент Даниеля». В элементе Даниеля было два сосуда и две жидкости: в наружном подкисленная вода и цинковый электрод, а во внутреннем, пористом — раствор медного купороса как деполяризатор и медный электрод.

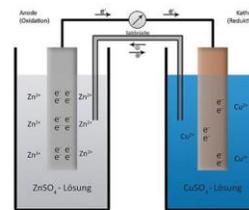
Общая реакция выглядит следующим образом:



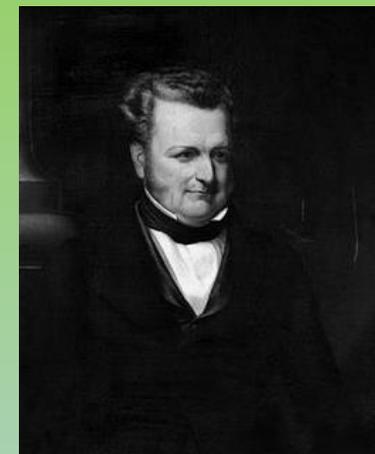
(Напряжение разомкнутой цепи равно 1,1018 В)

## Элемент Даниеля-Якоби

- ▶ Два металлических электрода, потенциалы которых значительно различаются
- ▶ Медный и цинковый электроды погружены в растворы сульфатов с концентрацией ионов 1 моль/л
- ▶ Стандартный потенциал цинкового электрода -0,76 В, а медного 0,34 В
- ▶ Оба электрода соединены медной проволокой
- ▶ Стаканы с растворами соединены так называемым электролитным мостом (тонкая стеклянная трубочка, наполненную электролитом, например КСl)
- ▶ Гальванический элемент работает: по цепи течет электрический ток

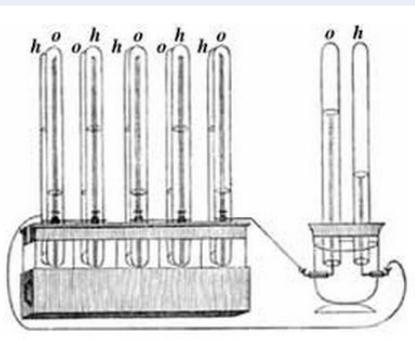
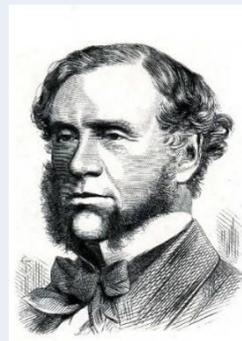


▶ 8



Уильям Роберт Гроув (Grove) (1811- 1896) английский физик в 1839 г. изобрёл известный гальванический элемент, названный именем "Элемент Гроув". В 1841 г. опубликовал научную работу по сохранению энергии.

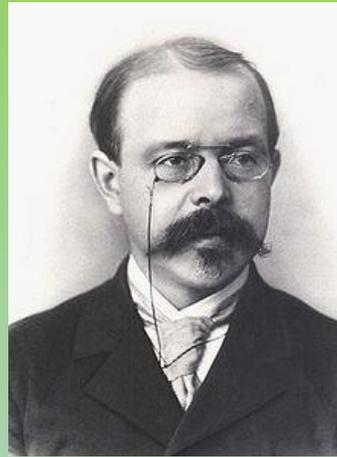
Уильяму Гроуву приписывают первую известную демонстрацию топливного элемента в 1839 году. Он работал с отдельными платиновыми электродами в кислороде и водороде, погруженном в раствор разбавленного раствора серной кислоты. Запечатанные контейнеры содержали воду и газы, и он заметил, что уровень воды повышался в обеих трубах по мере протекания тока. Устройство было названо «ячейкой Гроув». Ячейка генерировала ток около 12 ампер с напряжением около 1,8 вольт



## Оствальд и Нернст развили общую теорию ТЭ



Фридрих Вильгельм Оствальд (1853-1932), один из основателей физической химии, обеспечил значительную часть теоретического понимания топливных элементов. В 1893 году Оствальд экспериментально определил роли многих компонентов топливных элементов.



Вальтер Герман Нернст (1864-1941) Лауреат [Нобелевской премии по химии](#) (1920) «в признание его работ по термодинамике». В 1891 году Нернст сформулировал закон распределения Нернста. В 1905 году в своей лекции Нернст сформулировал [третий закон термодинамики](#) (тепловая теорема Нернста, теорема Нернста).

Электрохимический элемент работает обратимо, при постоянных  $T$ ,  $P$  поэтому согласно второму началу термодинамики уменьшение свободной энергии равно максимальной полезной работе.

$$dG = -\delta W_{\text{м полезн}}$$

$$W = zFE$$

$E$  – потенциал в в/м,

$F$  – постоянная Фарадея,

$z$  – количество моль эквивалентов которое выделится или поглотится при прохождении  $zF$  количества электричества.

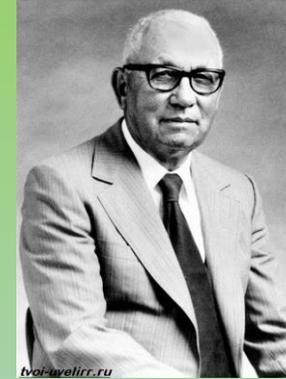
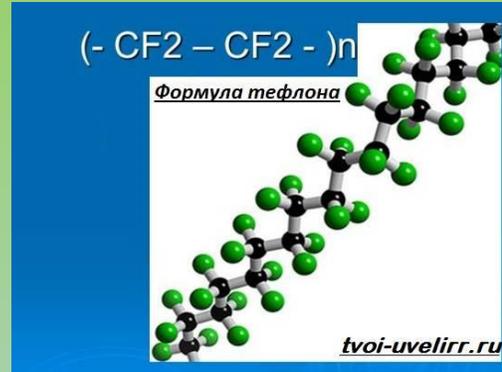
$$\Delta G = -zFE$$

$E = \Delta G/zF$  – ЭДС – электродвижущая сила – разность потенциалов на полюсах обратимого электрохимического элемента.

ЭДС – считается положительной, если катионы и электроны движутся от катода к правому аноду.

# ТЕФЛОН

Материал тефлон (фторопласт) родился 6-го апреля 1938-го года в ходе опытов Роя Планкетта. В те поры он работал в лаборатории DuPont. Материал характеризуется особопрочным соединением атомов углерода с фтором.



tvoi-uvellir.ru

## Физические свойства

Тефлон:

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

Абсолютная инертность ко всем пищевым и биологическим средам позволяет использовать изделия из фторопласта или его частей в любом оборудовании, как вспомогательный материал при различных температурных воздействиях от глубокой заморозки до экстремальной термообработки продуктов.

В медицине успешно применяется для изготовления протезов, изготавливают искусственные сердечные клапаны и сосуды кровеносной системы благодаря совместимости с человеческим организмом.

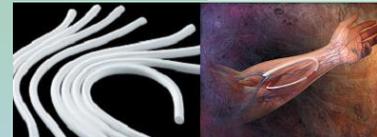
В машиностроении, транспортном производстве и авиастроении хорошо себя зарекомендовали конструкционные свойства фторопласта.

В химической отрасли, в основном, фторопласт, благодаря своим уникальным свойствам не реагирует с агрессивными химическими средами и жидкостями

Широкое применение фторопласт нашел в строительстве сложных конструкций и сооружений таких как мосты, путепроводы, эстакады. Особенно в районах с сейсмической активностью. В данных объектах используются прокладки в местах опирания балок, в местах установки колонн на фундаменты для создания «подвижности» частей.

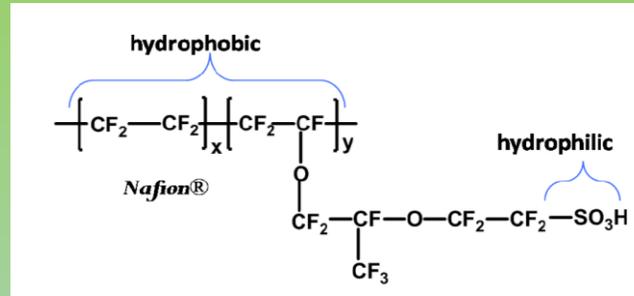
Благодаря уникальным диэлектрическим свойствам, фторопласт с успехом применяется в электротехнике, электронике, кабельной промышленности и приборостроении.

Современная легкая промышленность, особенно в производстве пошива спортивной одежды и одежды для активного отдыха, в последнее время, так же активно использует тончайшие фторопластовые пористые пленки. Данные виды тканей способны с одной стороны противостоять проникновению влаги во внутрь одежды, с другой дышать телу человека при активных движениях.



# ПРОТОН-ОБМЕННАЯ МЕМБРАНА Nafion

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

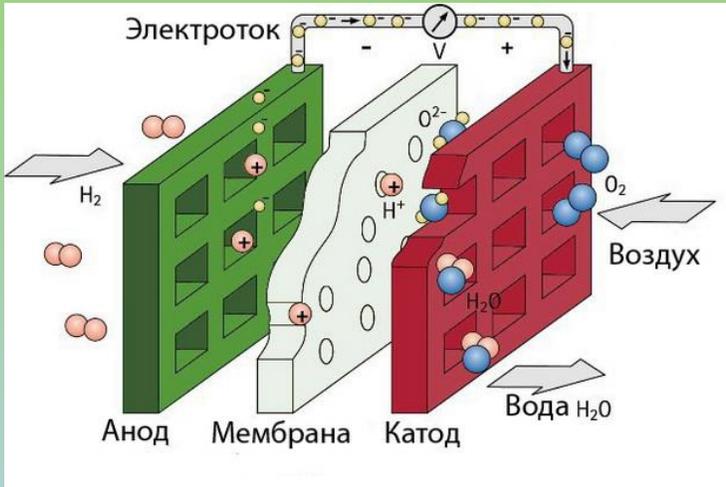


Эквивалентный вес является параметром, характеризующим концентрацию сульфогрупп в объеме полимера — это вес полимера, в котором содержится 1 моль сульфогрупп — т.о. с уменьшением эквивалентного веса растет концентрация сульфогрупп в полимере.

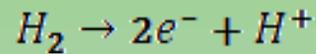
В настоящее время компания DuPont производит **мембраны Nafion** с эквивалентным весом 1000 и 1100 г/моль (обменная емкость 0,9 и 1,0 мг-экв/г соответственно) и толщиной 25 – 175 мкм. Также производятся **мембраны**, армированные тефлоновой сеткой:

- \* **Nafion®** NRE 211 – 25 мкм
- \* **Nafion®** NRE 212 – 50 мкм
- \* **Nafion®** N 115 – 125 мкм
- \* **Nafion®** N 117 – 175 мкм
- \* **Nafion®** N 324 – 150 мкм, армированная
- \* **Nafion®** N 424 – 175 мкм, армированная

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



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:



$$\Delta G^0 = -nFV_R^0$$

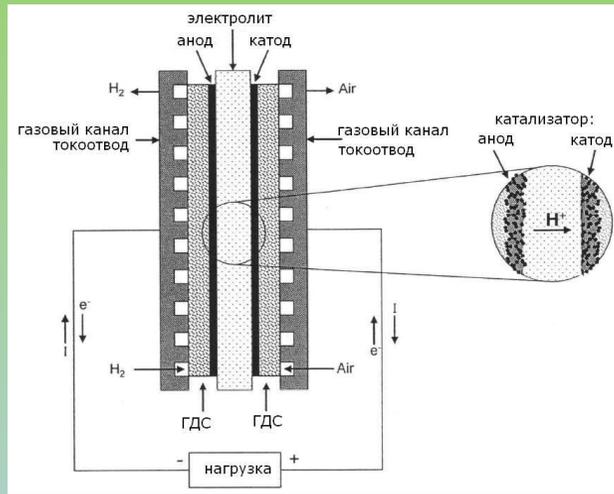
$$\Delta G^0 = -229 \text{ кДж/моль}$$

$$V_R^0 = 1,23 \text{ В}$$

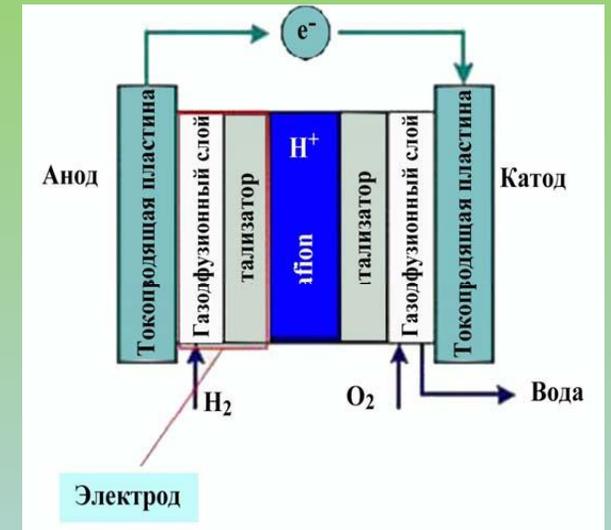
Для прямого преобразования химической энергии системы водород-кислород в электрическую, минуя процесс горения, используются топливные элементы с протонно-обменными мембранами (PEMFC).

Принцип действия PEMFC состоит в следующем. На электрохимическую ячейку с одной стороны подается окислитель (обычно воздух), а с другой - топливо (в данном случае водород). Электрохимическая ячейка (мембранно-электродный блок) представляет собой многослойный реактор, состоящий из следующих основных компонент: газораспределительных слоев, выполняющих также роль электродов, каталитических слоев анода и катода и протонпроводящего электролита.

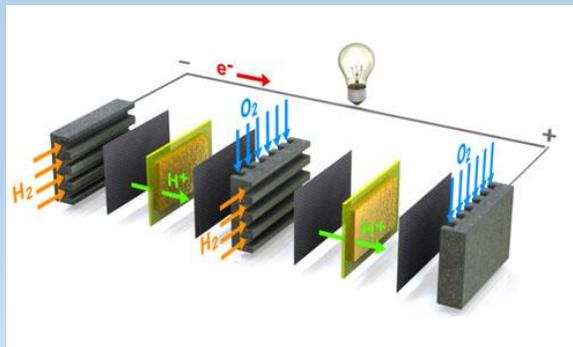
# МЕМБРАННО-ЭЛЕКТРОДНЫЙ БЛОК (МЭБ)



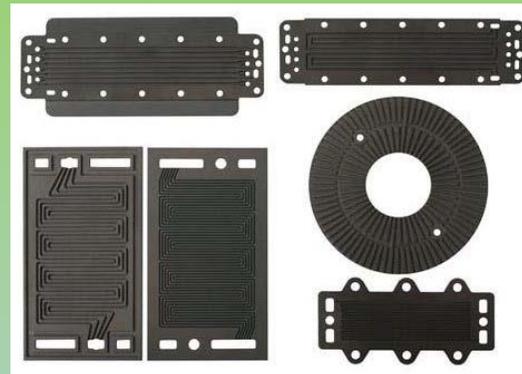
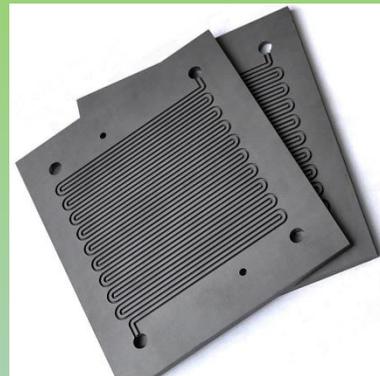
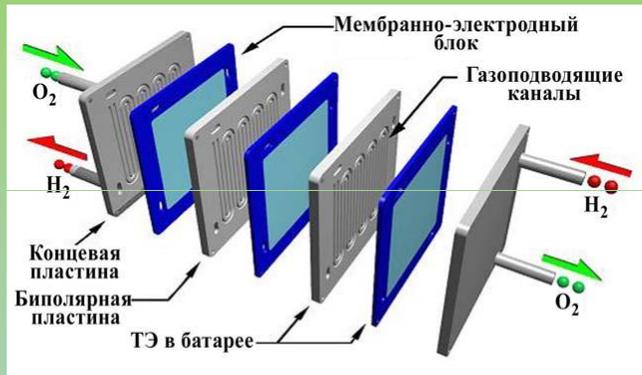
МЭБ состоит из:  
Биполярных пластин.  
Газодиффузионного слоя (ГДС).  
Электрокатализаторы (электроды).  
Электролитической мембраны (Nafion)



## СТЕК (батарея)

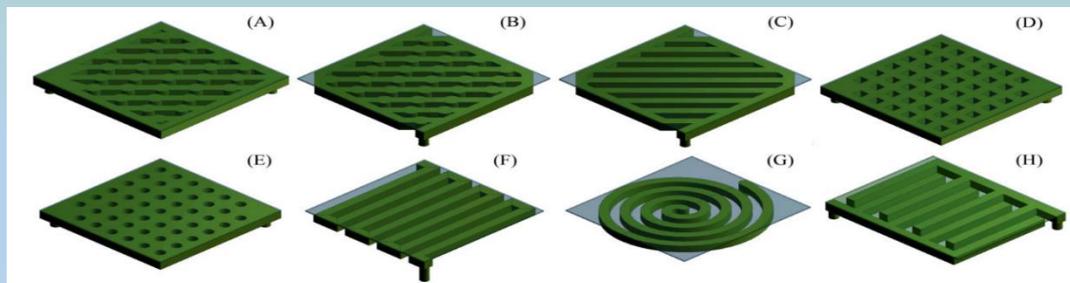


# БИПОЛЯРНАЯ ПЛАСТИНА

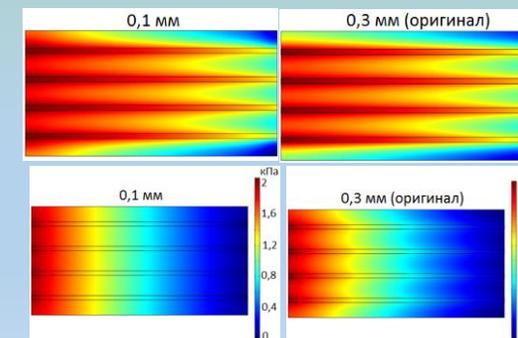
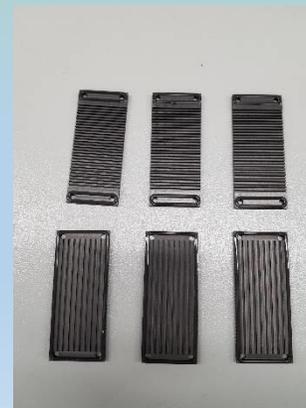


Требования к биполяркам

1. Низкая стоимость (<\$2/пластину);
2. Легкая подача газа;
3. Высокая электрическая проводимость (>100 См/см);
4. Высокая герметичность к газам;
5. Легкое производство;
6. Прочные;
7. Небольшой вес;
8. Малый объем;
9. Высокая химическая стабильность
10. Хорошая теплопроводность.



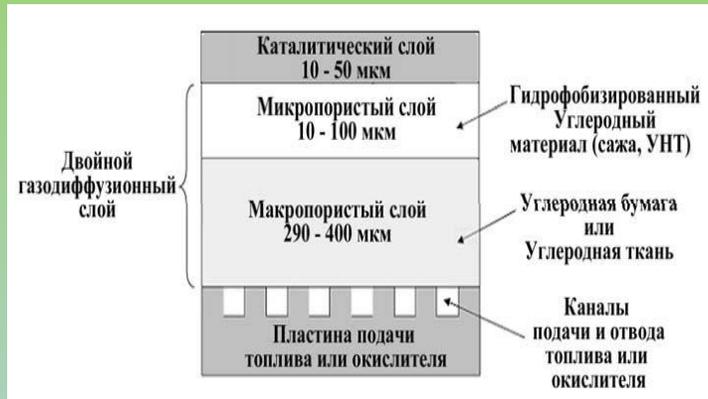
Восемь типов геометрий газовых каналов биполярных пластин. (А) – параллельная с отступом-а, (В) - параллельная с отступом-б, (С) - параллельная, (D) – точечная квадратная, (E) – точечная круговая, (F) - серпантин, (G) - спиральная, (H) - встречно-штыревая



COMSOL Multiphysics

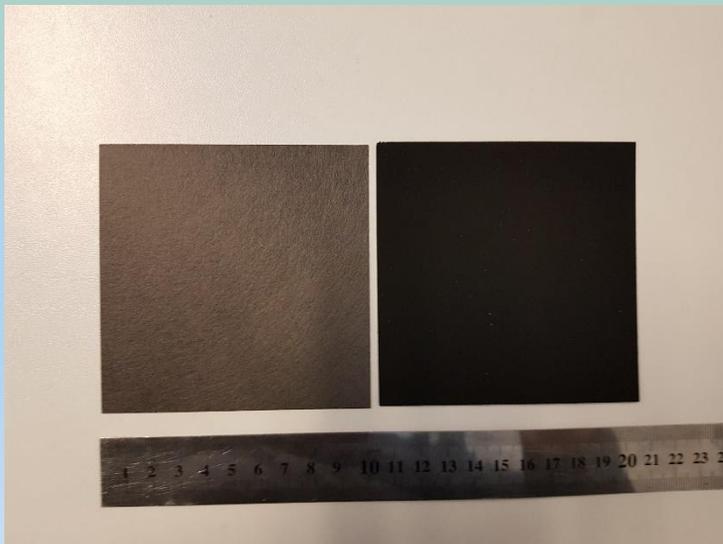


# ГАЗО-ДИФФУЗИОННЫЙ СЛОЙ



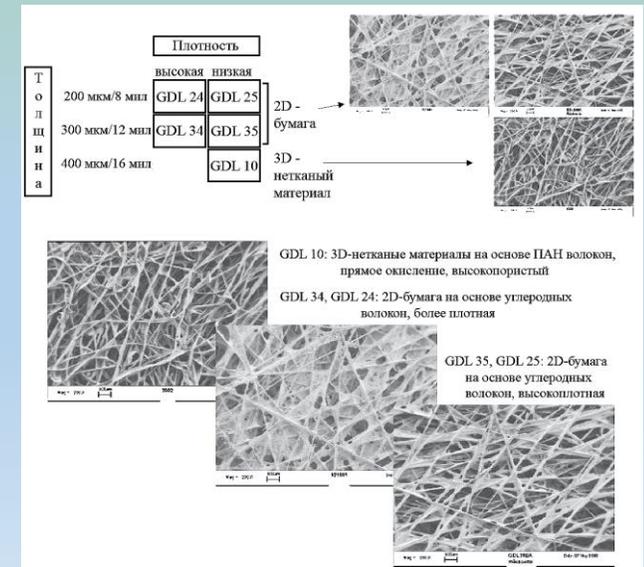
Газодиффузионный слой (ГДС) служит:

- Токвый коллектор
- Подвода топлива и окислителя до слоя с катализатором.
- Отвода воды из слоя с катализатором



Требования к идеальному ГДС

- Эффективная подача топлива и окислителя
- Высокая электропроводность
- Хороший электрический контакт со слоем катализатора
- Необходимая гидрофобность для подвода газов и отвода воды
- Низкая стоимость, от 15\$ за 1м<sup>2</sup>



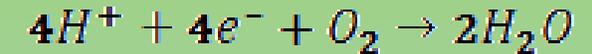
# ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ

Вещества (материалы электрода), ускоряющие электрохимические реакции, называются электрокатализаторами.

Электрокатализаторы должны отвечать следующим требованиям:

Хорошей электронной проводимостью  
Стабильностью в электролите (устойчивы к коррозии и компонентам электролита)  
Селективностью для окислительно/восстановительных реакций  
Подходящими адсорбционными свойствами  
Должны обеспечивать условия для большой скорости токообразующей химической реакции в ТЭ  
Долговечными

Электрокатализаторы  
реакции восстановления кислорода (катод)



- Металлы

Pt, Pd, Rh, Ir, Au, Ag

- Бинарные сплавы

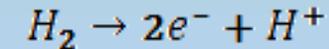
Pt-Ni, Pt-Cr, Pt-Co,

Pt-Fe, Pt-Ti

- Тринарные сплавы

Pt-Fe-Cr, Pt-Co-Ti

Электрокатализаторы  
реакции окисления водорода (анод)



Pt, Rh, Pt-Pd, Pt-Rh, Pt-Ru, Pt-Mo, Pt-W, CW

Pt-Ru-Mo, Pt-Ru-Ir, Pt-Ru-Rh, Pt-Ru-Co, Pt-Ru-

W, Pt-Ru-WO<sub>3</sub>, Pt-Re-(MgH<sub>2</sub>)

Ni- Ренея (с переходными металлами)

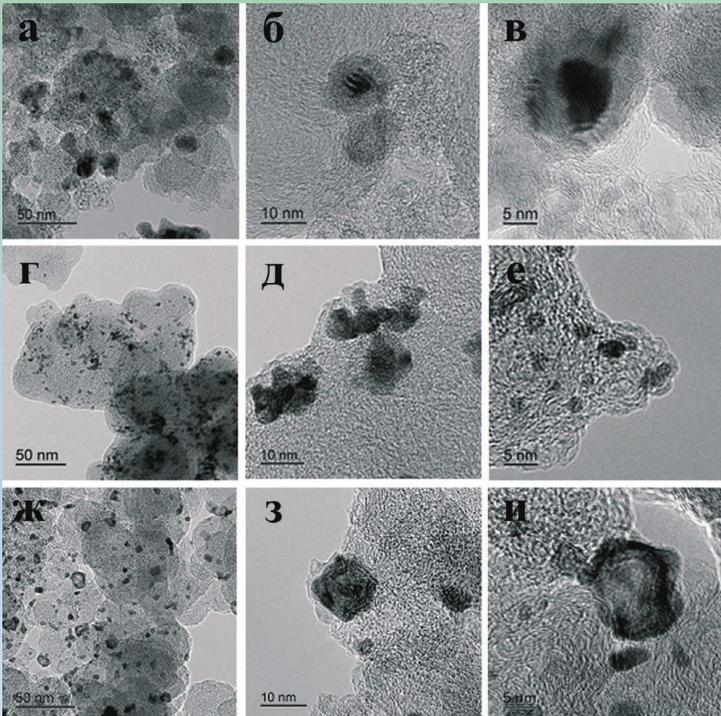
## Pt/C электрокатализатор

Характерный размер зерна углерода ~150-200 нм, платины ~3-5 нм



## Роль углерода в электроде

- носитель в катализаторе,
- обеспечивает высокую электрическую и термическую проводимость,
- обладает большой площадью поверхности и пористой структурой,
- способствует диспергированию каталитически активного материала,
- оказывает сопротивление химической коррозии или побочным электрохимическим реакциям,
- делает компактным и легким в весе,
- снижает стоимость.



## Основные направления работ проводимые в научном мире

1. - Синтез и исследование многокомпонентных каталитических систем на основе платины с включением переходных металлов (Fe, Co, Ni, Cr, Cu), что позволяет повысить устойчивость катализатора при дальнейшем снижении расхода платины. (замена платины на палладий)
2. - Разработка бесплатиновых катодных катализаторов.
3. – Разработка СО толерантных катализаторов.

# КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ЧЕРНИЛА (ПАСТЫ)



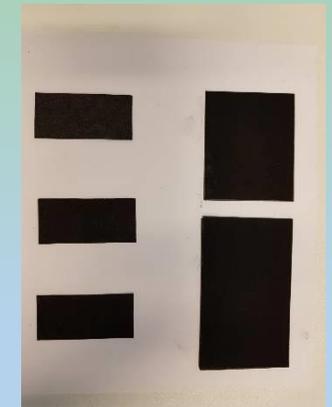
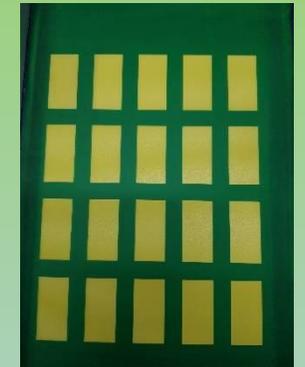
Трехэлектродная ячейка для исследования площади поверхности электрокатализатора



Установка для напыления чернил

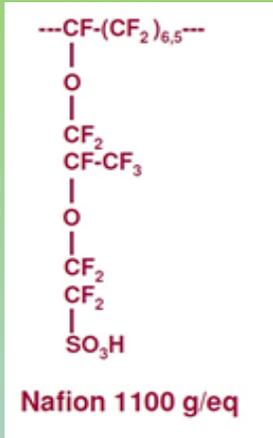


Установка для трафаретной печати

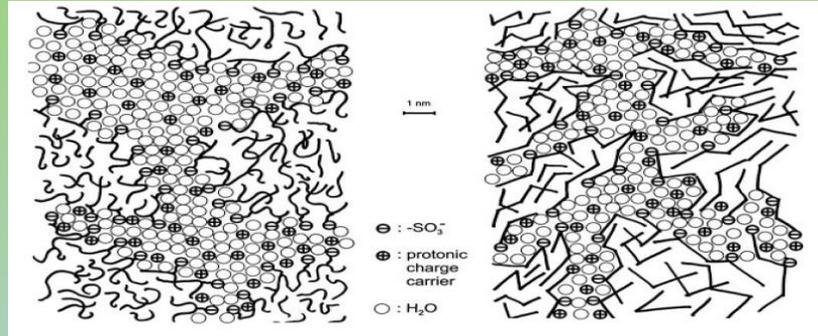


Сетка для трафаретной печати и ГДС с нанесенным катализатором

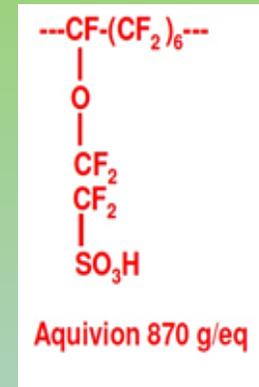
# ПРОТОН-ОБМЕННАЯ МЕМБРАНА



Nafion



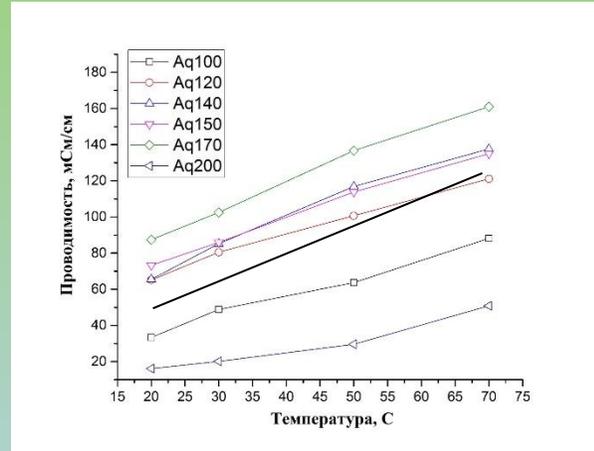
Aquivion



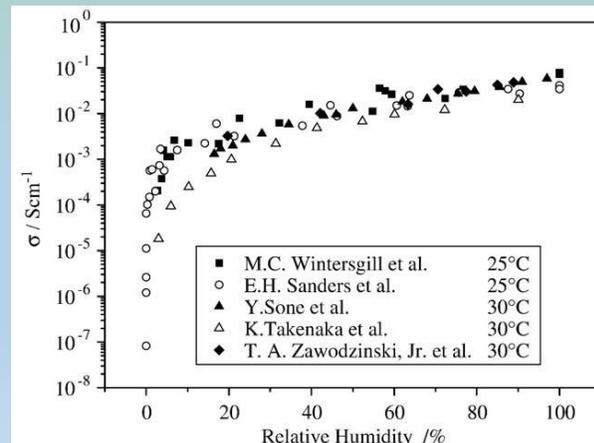
Толщина	55 мкм
ЭМ	1100
Протонная проводимость	0.05 См/см
Температурный режим	35С - 90С
Стоимость	от 400 \$ за м <sup>2</sup>

Толщина	50 мкм
ЭМ	870
Протонная проводимость	0.09 См/см
Температурный диапазон	35С - 130С
Стоимость	от 2500 \$ за м <sup>2</sup>

# ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОТОН-ОБМЕННЫХ МЕМБРАН ТИПА Nafion

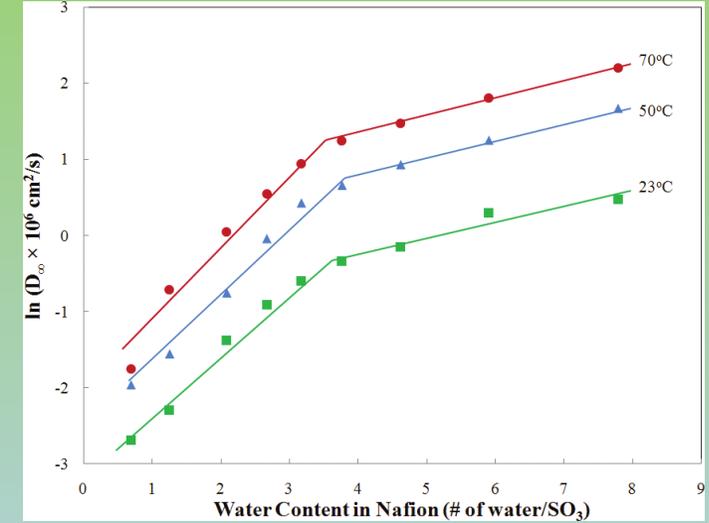
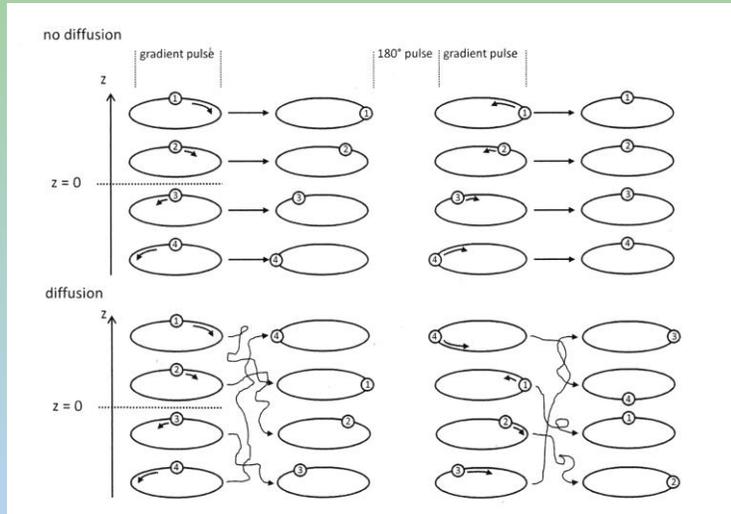
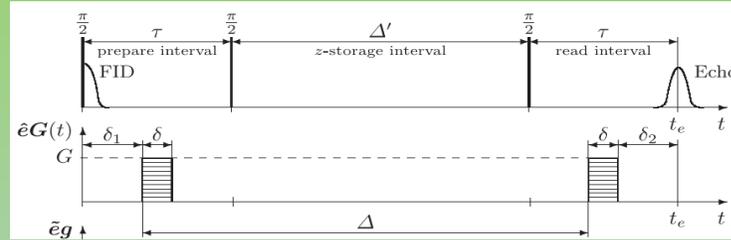
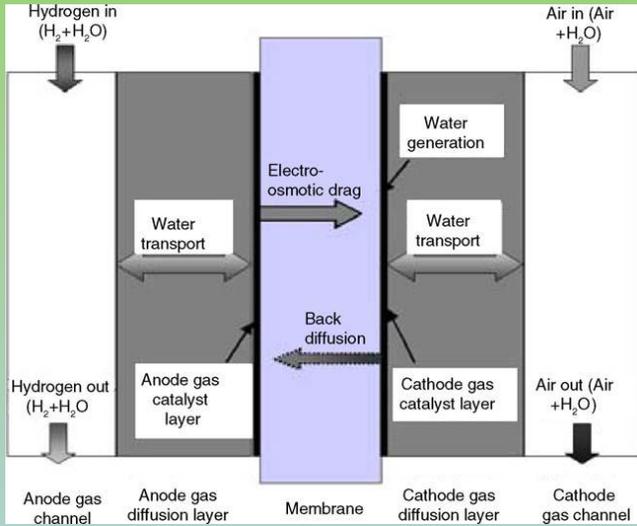


Протонная проводимость воды при нормальных условиях (25C, 1атм) всего  $10^{-7}S/cm$  (или  $10^{-4}mS/cm$ ), те на 6 порядков меньше, чем в Nafion!!!



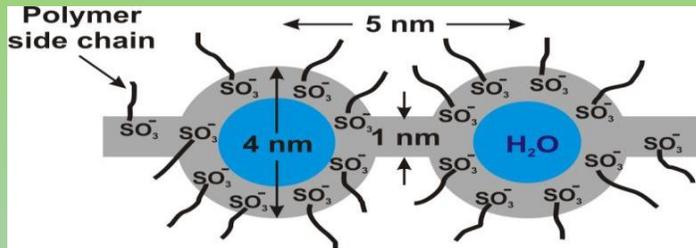
Протонная проводимость в Nafion сильно зависит от содержания воды.

# ДИФФУЗИЯ ВОДЫ В Nafion



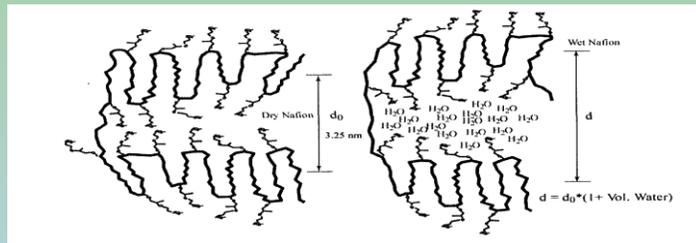
Диффузия  $H_2O$  (25C) в:  
 в воде  $\sim 2,6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$   
 Nafion  $\sim 6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$

# МОДЕЛИ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ВОДЫ В Nafion



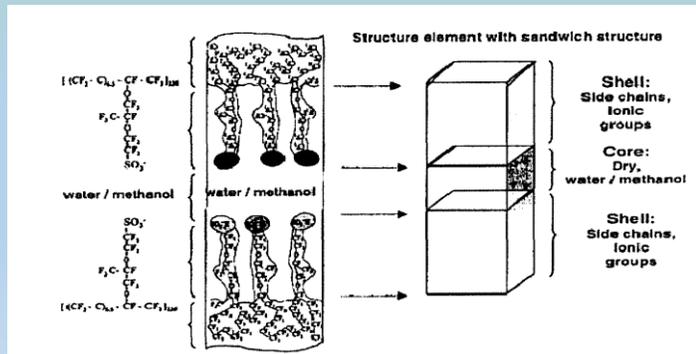
## Модель Гирке (кластерно-канальная)

Модель 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 ионной проводимости мембран Nafion.



## Ламеллярная (пластинчатая) модель.

В этой модели ионные гидрофильные слои разделены тонкими пластинчатыми кристаллитами. Расстояние между ионными доменами увеличивается пропорционально объемной доле воды в полимере, и поведение при набухании полностью обратимо без морфологической реорганизации.



## Сэндвич-модель.

В этой модели боковые цепи, включающие сульфогруппы, представляют собой «оболочку», а «ядром» этого сэндвича является растворитель, такой как вода. Эти ядра и оболочки были сопоставлены со смежными областями жидких ядер, чтобы обеспечить пути протонного транспорта в мембране.

# СТРУКТУРНАЯ МОДЕЛЬ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ КАНАЛОВ

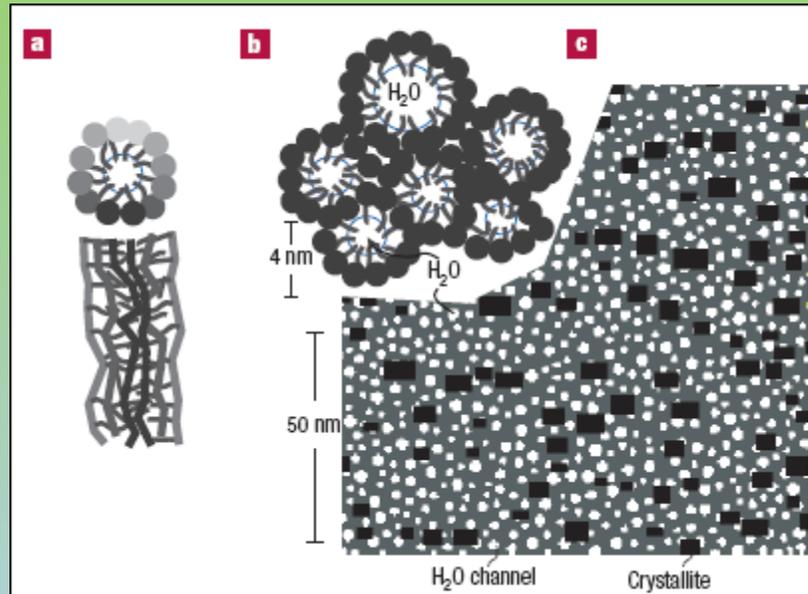


Иллюстрация модели параллельного водного канала для Nafion

(а) Принципиальная схема цилиндра с полимерным остовом снаружи и ионными группами, образующими водный канал.

(б) Цилиндры упакованы в гексагональной последовательности.

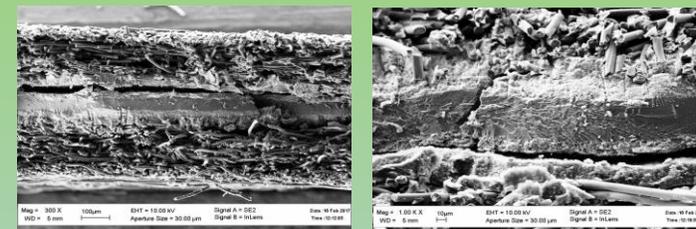
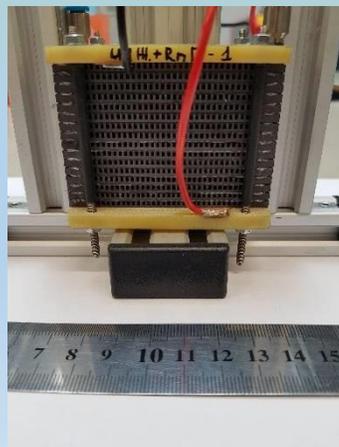
(в) поперечное сечение матрицы Нафiona. Цилиндрические водные каналы показаны белым, кристаллиты Нафiona показаны черным, а некристаллическая матрица - темно-серым.

Гидратированный Nafion состоит из пучков параллельных цилиндрических наноразмерных водных каналов. Считается, что сильные молекулярные взаимодействия между кристаллическими доменами (полимерными каркасами) делают цилиндрические стенки жесткими и стабильными. Кроме того, диаметр цилиндра намного больше, чем в других моделях, что объясняет превосходные транспортные свойства гидратированного Nafion.

# ТЕХПРОЦЕСС СОЗДАНИЯ МЭБ



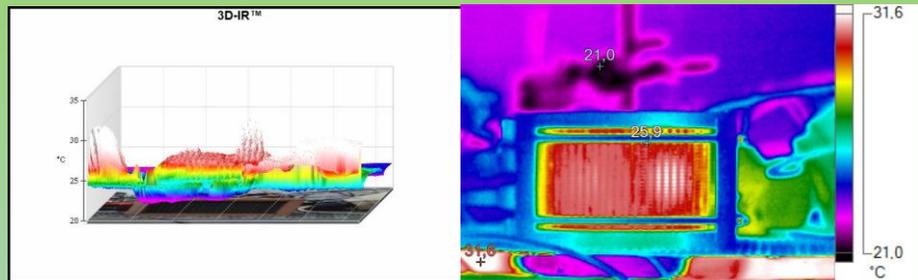
- ← Газо-диффузионный слой (ГДС)
- ← Каталитический слой (анод)
- ← Мембрана
- Каталитический слой (катод)
- Газо-диффузионный слой (ГДС)



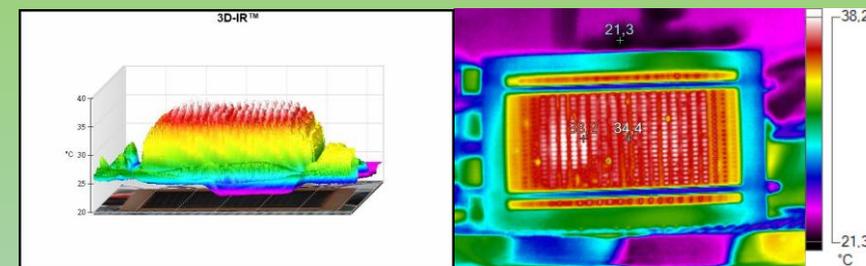
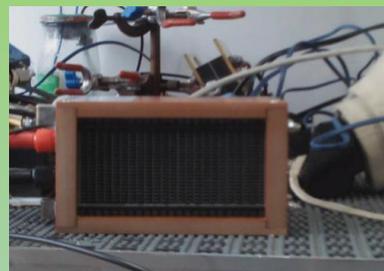
Микроструктура МЭБ



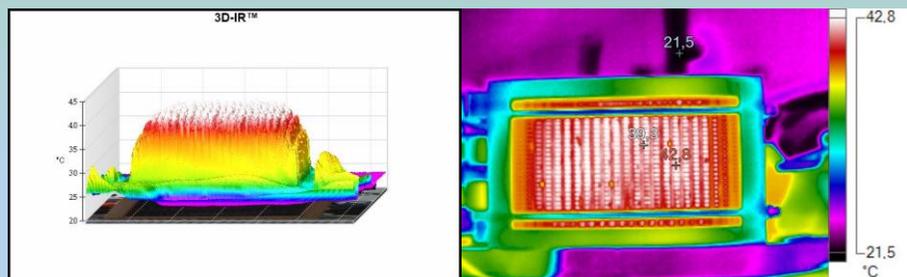
# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ НАГРУЗКАХ



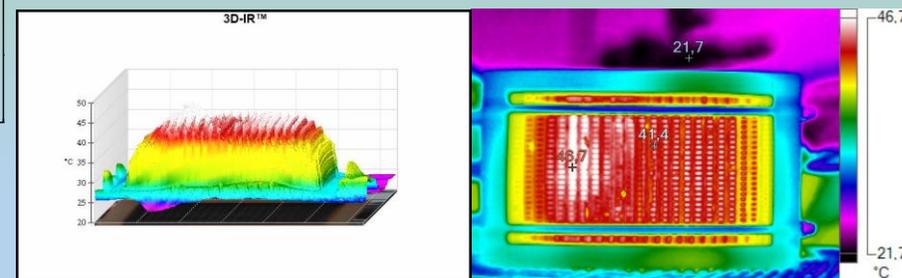
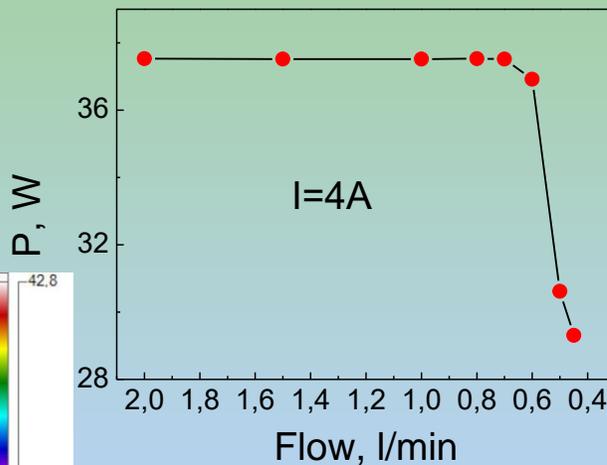
Скорость потока 1.5л/мин  
Ток 1А  
Напряжение 15.19 В  
Мощность 15.19 Вт  
Время выдержки 2 мин



Скорость потока 1.5л/мин  
Ток 3А  
Напряжение 12.51 В  
Мощность 37.52 Вт  
Время выдержки 2 мин



Скорость потока 1.5л/мин  
Ток 4А  
Напряжение 11.23 В  
Мощность 44.93 Вт  
Время выдержки 2 мин



Скорость потока 0.7 л/мин  
Ток 4 А  
Напряжение 10.06 В  
Мощность 40.25 Вт  
Время выдержки 2 мин

# СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВОДОРОД-ВОЗДУШНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Современное состояние:

Удельная мощность: 1,0-1,3 Вт/см<sup>2</sup> при напряжении 0,6В

Стоимость: 30-40 евро за 1кВт

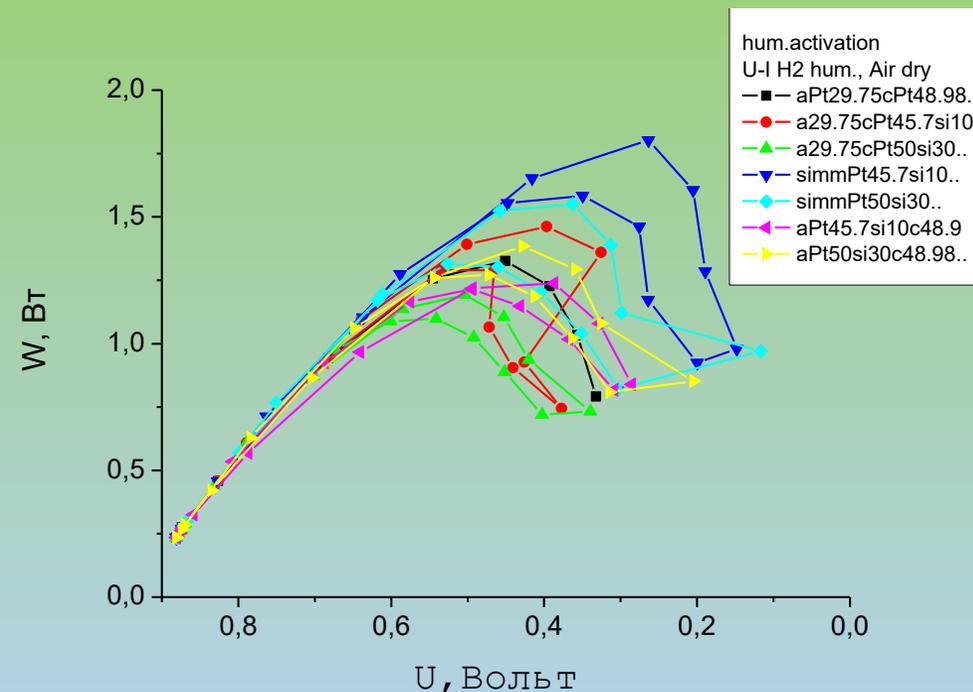
Расход платины: 0,3 гр на 1кВт

К 2026 году планируется:

Удельная мощность: 1,8-2,0 Вт/см<sup>2</sup> при напряжении 0,6В

Стоимость: 6-7 евро за 1кВт

Расход платины: 0,19 гр на 1кВт



К 2026 году планируется производить топливных элементов общей мощности 10ГВт в год.

- **Область применения**

- Стационарные установки 5—250 кВт и выше
- Автономные источники тепло- и электроснабжения жилых, общественных и промышленных зданий, источники бесперебойного питания, резервные и аварийные источники электроснабжения
- Портативные установки 1—50 кВт
- Дорожные указатели, грузовые и железнодорожные рефрижераторы, инвалидные коляски, тележки для гольфа, космические корабли и спутники
- Транспорт 25—150 кВт
- Автомобили и другие транспортные средства, военные корабли и подводные лодки
- Портативные устройства 1—500 Вт
- Мобильные телефоны, ноутбуки, карманные компьютеры, различные бытовые электронные устройства, современные военные приборы

В 2016 Toyota представили новую серийную модель Mirai, работающую на водород-воздушном топливном элементе.

