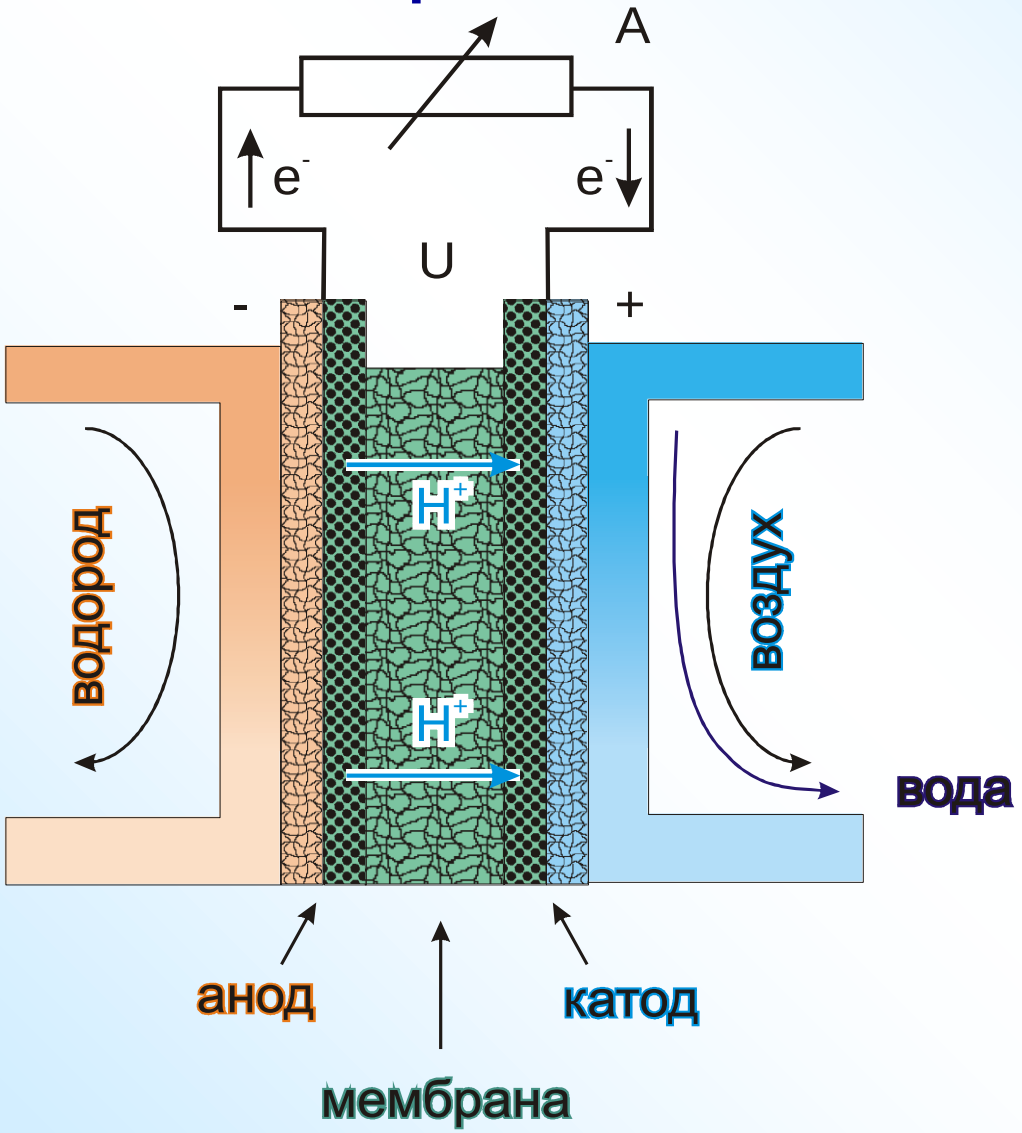
Сверхкритический CO_2 как перспективная среда для получения новых материалов мембран и электродов топливных элементов

Д.О. Коломыткин, И.В. Эльманович, М.С. Кондратенко, А.Ю. Николаев, М.О. Галлямов

Физический факультет МГУ / ИНЭОС РАН

Общая схема МЭБ ТЭ



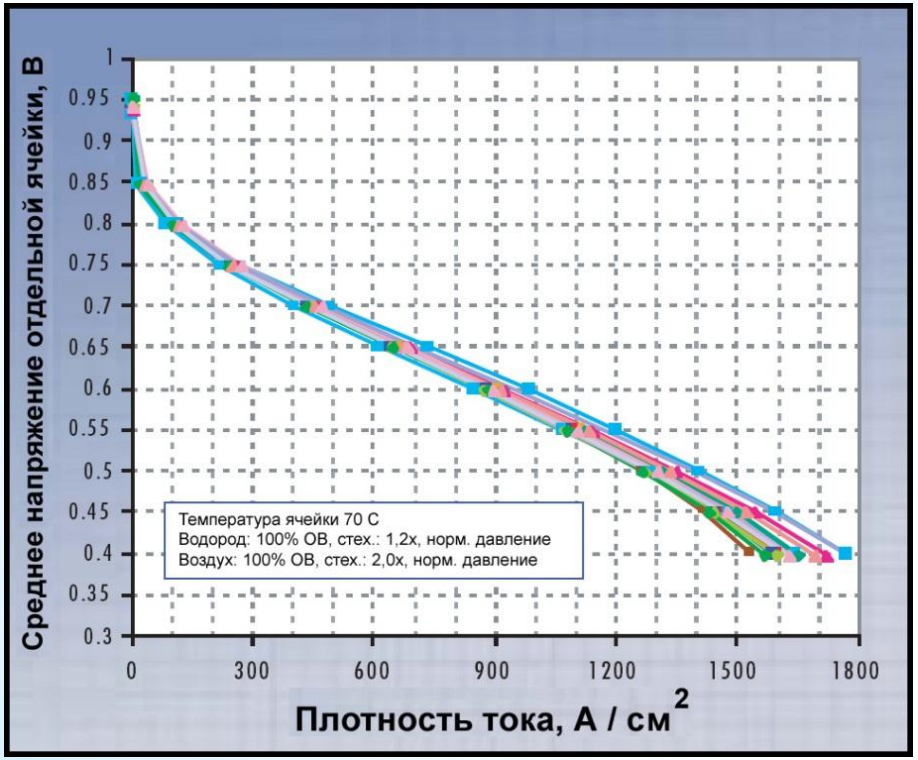
$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

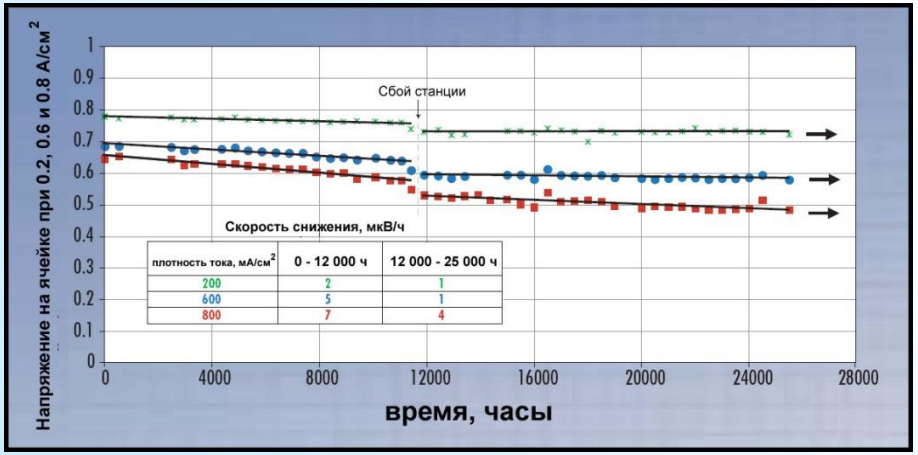
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

ЭДС элемента определяется изменением свободной энергии $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ в химической реакции (1.23 В при 20° С для H_2/O_2).

Полимеры присутствуют и в мембране, и в электродах тех ТЭ, которые работают при температурах до 200 °С

Характеристики полимерных МЭБ





Продукт
GORE PRIMEA серия 56 (стационарные энергоустановки), компания W.L. Gore & Associates, один из лидеров рынка
Хорошие вольтамперные характеристики (высокие мощности)

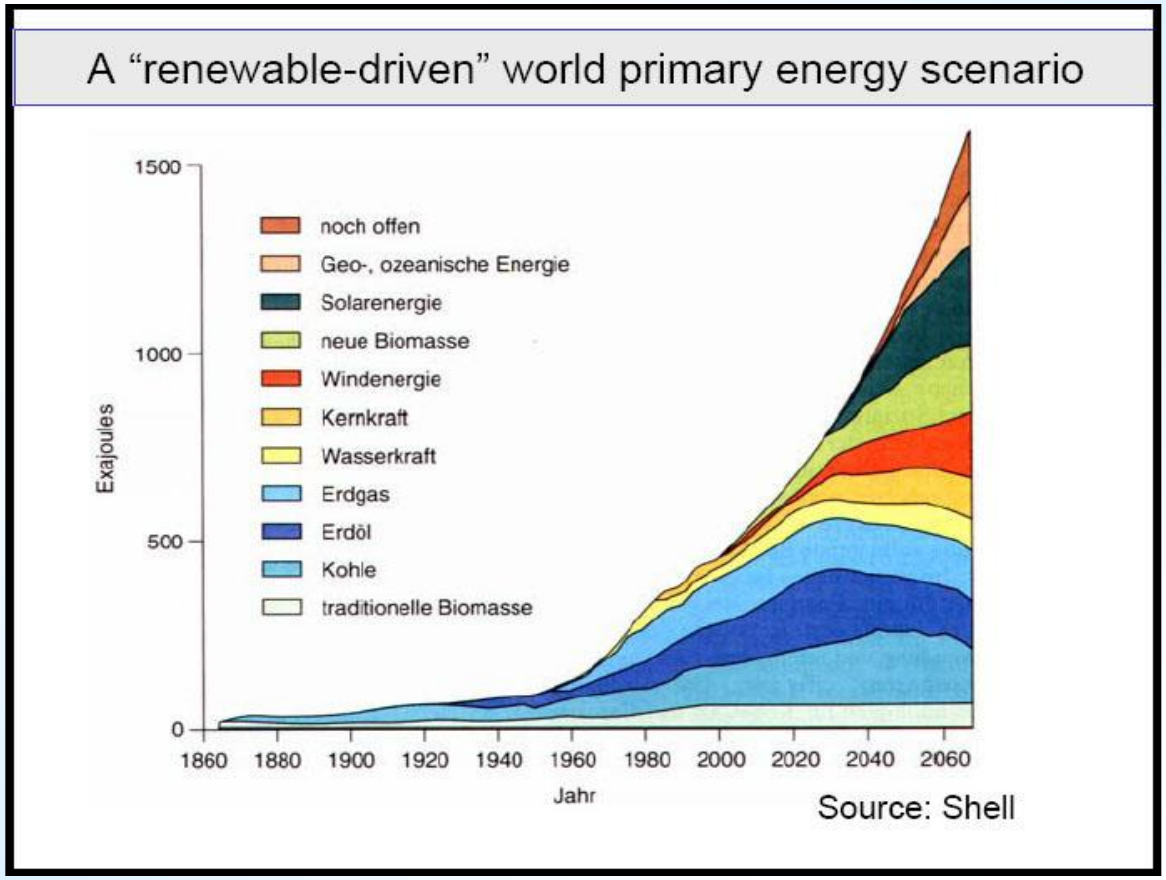
Хорошие ресурсные характеристики
(срок службы более 25 000 часов)

W. L. Gore & Associates ©

Преимущества ТЭ

- Теоретически, бóльшая эффективность, чем у тепловых машин
  - На практике существуют потери, поэтому эффективность производства электроэнергии: 40-50%
- Теоретически, при непрерывной подаче топлива и окислителя от внешнего источника, время непрерывной работы не ограничено (в отличие от других ХИТ: гальванических элементов и аккумуляторов)
  - На практике протекают процессы деградации, поэтому максимальные времена работы: десятки тысяч часов
- Топливо: водород (продукт реформинга природного газа, биогаза, метанола и т.п.), метанол
- Окислитель: кислород, воздух

Интерес к ТЭ, прогнозы использования источников энергии



ТЭ – звено в цепи поставки энергии потребителю (транспортные, стационарные и портативные приложения)

Транспортные приложения ТЭ

- Автомобильные
  - легковые автомобили (Audi Q5-FCEV, BMW 1 Series FCHE, Mercedes-Benz F-Cell B-Class, Fiat Panda HyTRAN, GM HydroGen4, Honda FCX Clarity, Toyota FCHV-adv, …)
  - автобусы (Mercedes-Benz Sprinter FC van, Mercedes-Benz Citaro FC bus, Toyota FCHV-BUS, аэропортовые шаттлы, …)
  - погрузчики, транспортировщики (склады)
- Железнодорожные
  - локомотивы (BNSF FC-Locomotive)
  - бортовые энергоустановки
- Водные
  - прогулочные и пассажирские суда (Nemo H2, Zemships, Canal boat, Tuckerboot, …)
  - подводные лодки (проект 212, проект 214)
- Авиационные
  - БПЛА (Hyfish, Horizon)
  - бортовые энергоустановки (Boeing, Airbus)

Специальные приложения (бесшумность)

Немецкая океанская ударная (attack) подводная лодка проекта 212 с полимерными топливными элементами Siemens SINAVYCIS PEM 9 × 34 кВт BZM34. На вооружении (совместно с проектом 214, тоже на ТЭ, PEM 2 × 120 кВт BZM120) флотов Германии, Италии, Греции, Ю. Кореи, Португалии, Турции (план.) в количестве по несколько шт. лодок Всего: 12+12 лодок (построено); автономное плавание: 12 недель; подводное плавание без шноркеля: 3 недели; 12 торпед, ракеты, мины

Когенерационные (CHP) энергоустановки

- Panasonic & Tokyo Gas Co. + Toshiba & Osaka Gas / Nichigas: **PEM ENE-FARM** (>30 тыс. шт., 0.75 кВт, $34000↓$20000) to compare with Honda's ECO-WILL (десятки тыс. шт., 1 кВт, $9000)
- ClearEdge Power: PEM FC (5 кВт), PA FC (400 кВт)

Технические цели Department of Energy (DOE), США, для 1–10 кВт CHP стационарных энергоустановок, работающих на газе

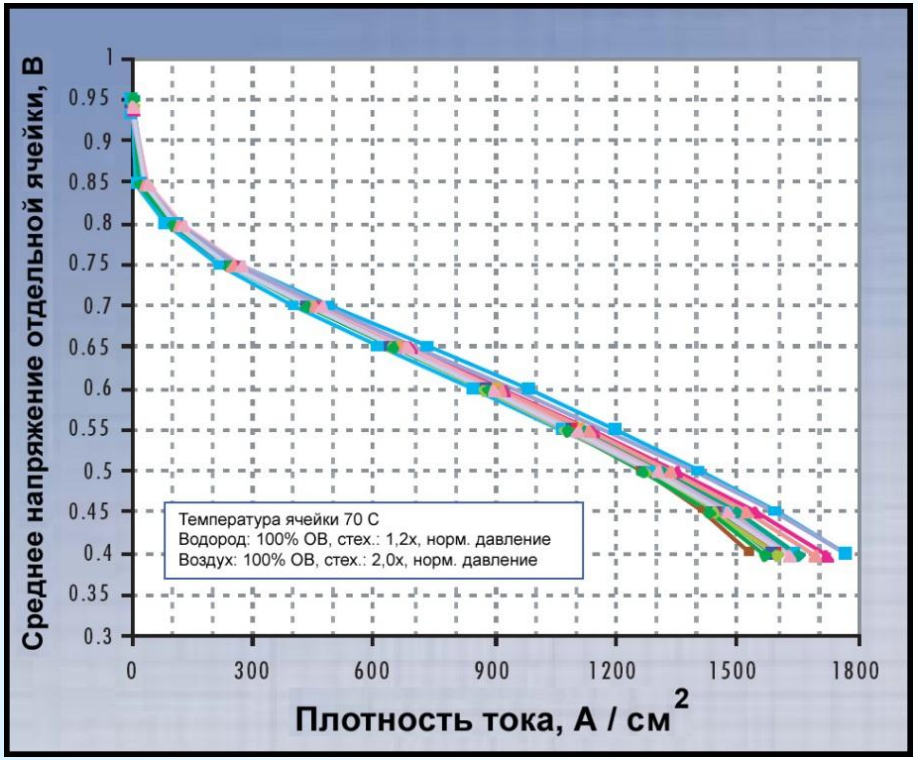
Type	2012	2015	2020
Electrical efficiency at rated power	40%	42.5%	45%
CHP energy efficiency	85%	87.5%	90%
Factory cost	$650/kW	$550/kW	$450/kW
Transient response (10%–90% rated power)	4 min	3 min	2 min
Start-up time from 20 °C ambient temperature	45 min	30 min	20 min
Degradation with cycling	0.7%/1000 h	0.5%/1000 h	0.3%/1000 h
Operating lifetime	30 000 h	40 000 h	60 000 h
System availability	97.5%	98%	99%

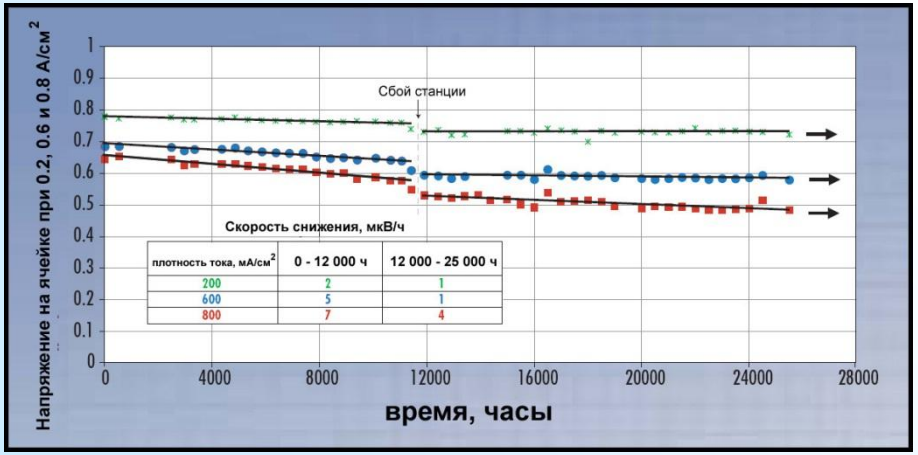
Когенерационные (CHP) энергоустановки

- Panasonic & Tokyo Gas Co. + Toshiba & Osaka Gas / Nichigas: **PEM ENE-FARM** (>30 тыс. шт., 0.75 кВт, $34000↓$20000) to compare with Honda's ECO-WILL (десятки тыс. шт., 1 кВт, $9000)

Единая энергетическая сеть России

Характеристики полимерных МЭБ



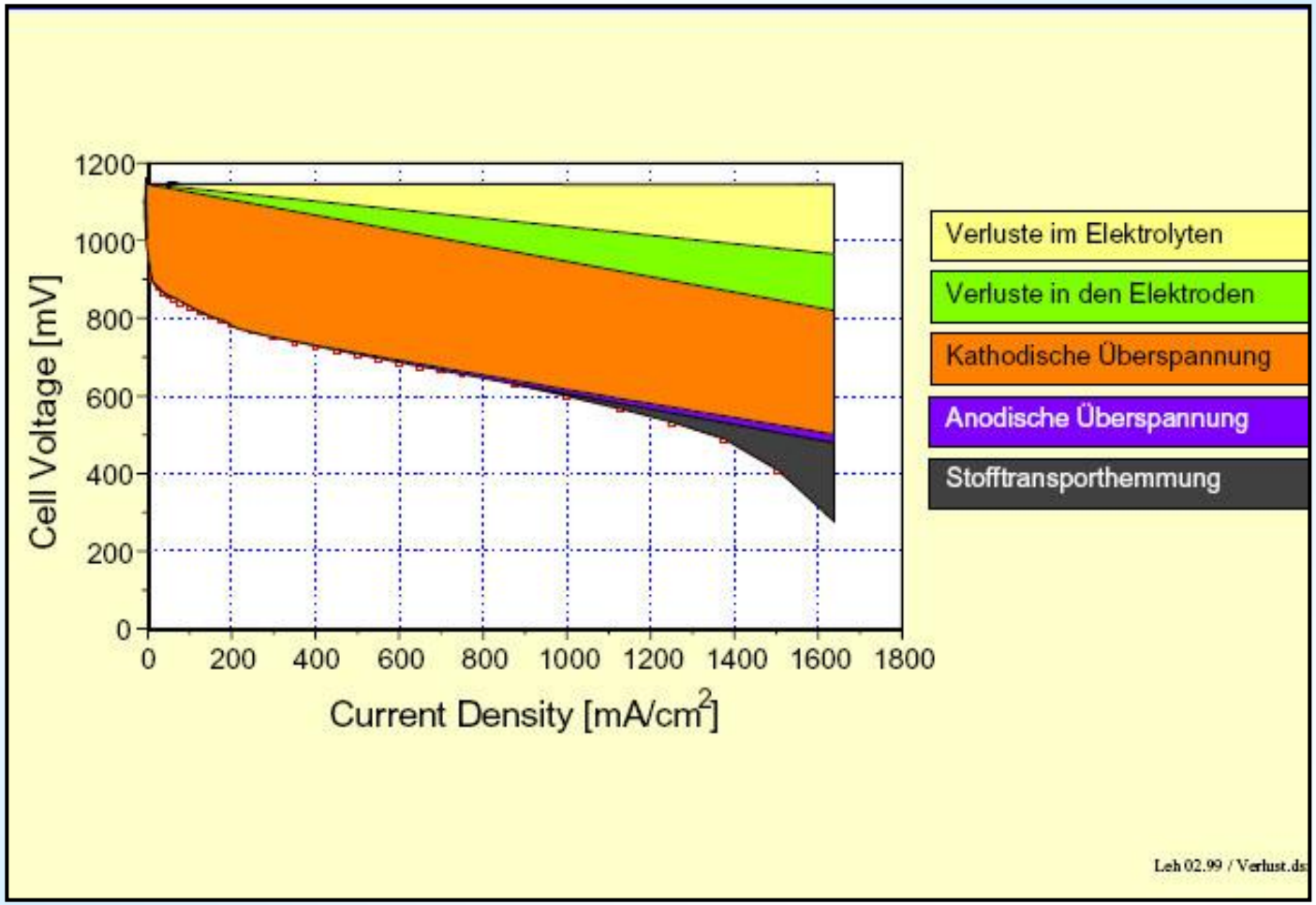


Продукт
GORE PRIMEA серия 56 (стационарные энергоустановки), компания W.L. Gore & Associates, один из лидеров рынка
Хорошие вольтамперные характеристики (высокие мощности)

Хорошие ресурсные характеристики
(срок службы более 25 000 часов)

W. L. Gore & Associates ©

Потери

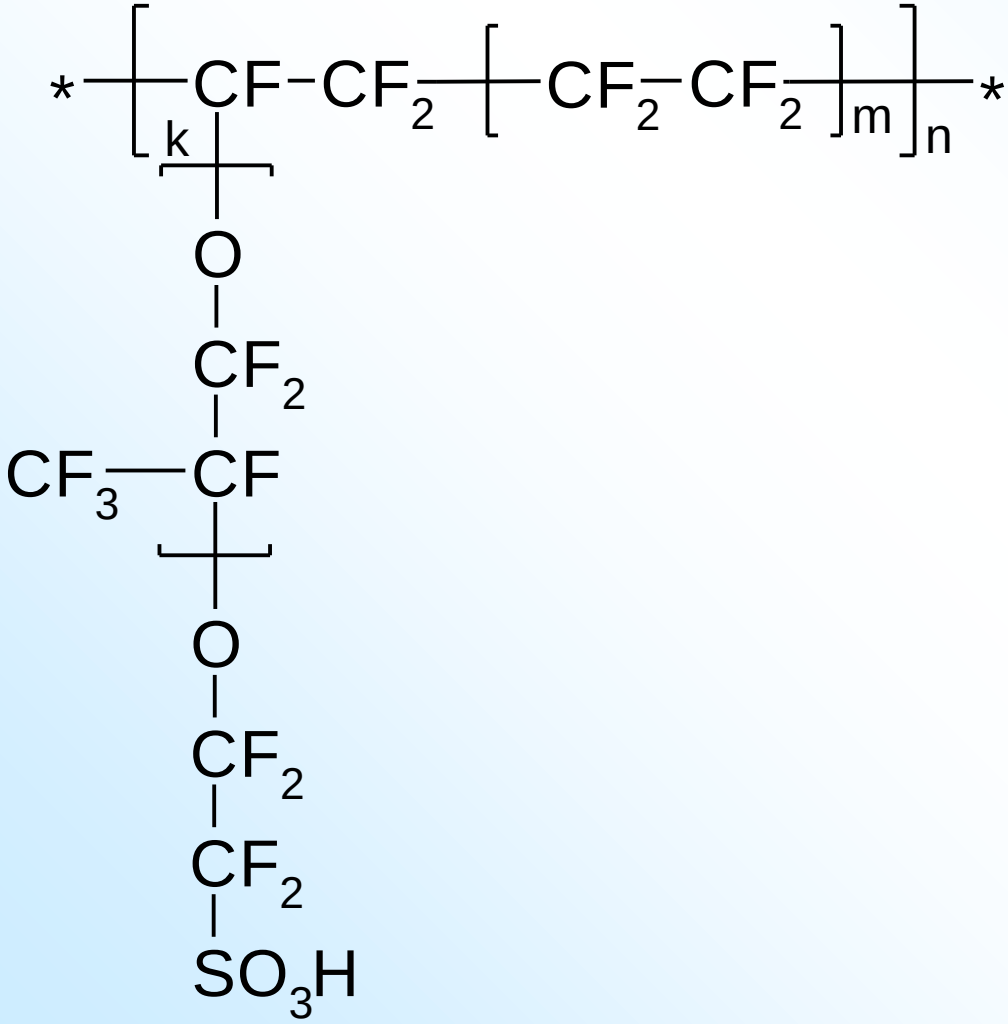


$$U(i) = \mathrm{E}_{\mathrm{emf}} - \Delta\eta_{\mathrm{ohm}}(i) - \Delta\eta_{\mathrm{act}}(i) - \Delta\eta_{\mathrm{transp}}(i)$$

Общие требования к мембране
для снижения потерь и повышения ресурса

- Высокая протонная проводимость
- Отсутствие электронной проводимости
- Долговременная механическая стабильность, в том числе, в присутствии воды
- Малая проницаемость для газовых реагентов
- Долговременная химическая стабильность (H_2O_2, кислотное окружение)

Перфторированные сульфокислоты (Нафион и др.)

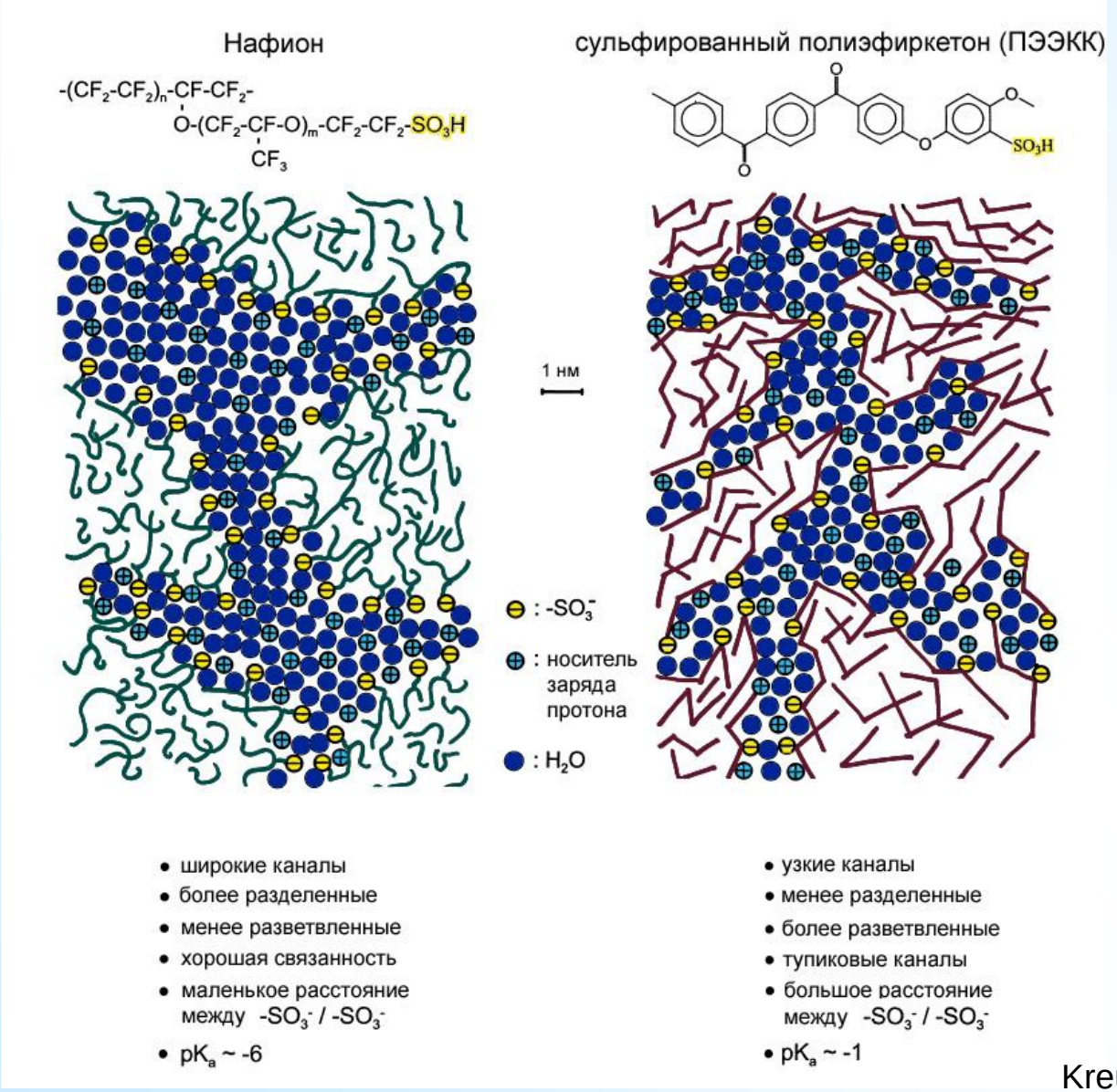


- Для Нафиона:
  - k = 1
  - m ~ 6.5
  - 100 < n < 1000
- Nafion 117 означает:
  - Эквивалентный вес 1100 гр/моль
  - Толщина 0.007 дюйма

Перфторированные сульфокислоты (Нафион и др.)

- Механически стабильны и достаточно газонепроницаемы при эквивалентном весе (ЭВ) 1000-1100 г/моль, и толщине до 25 мкм
  - Для широкого практического применения требует доработки долговременная стабильность, особенно тонких мембран при малом ЭВ
- (Электро)химически стабильны и инертны
- Высокая протонная проводимость – около 0.1 См/см, (но чувствительная к содержанию воды, рабочие температуры до 80 °С)
- Высокая стоимость производства
- Высокий кроссовер (для метанольных ТЭ)

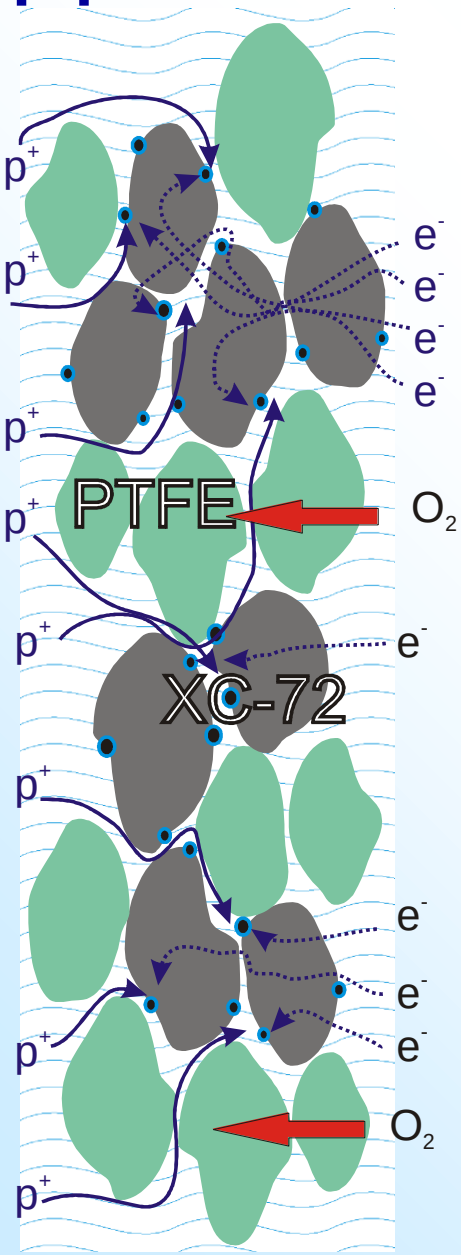
Сравнение микроструктуры

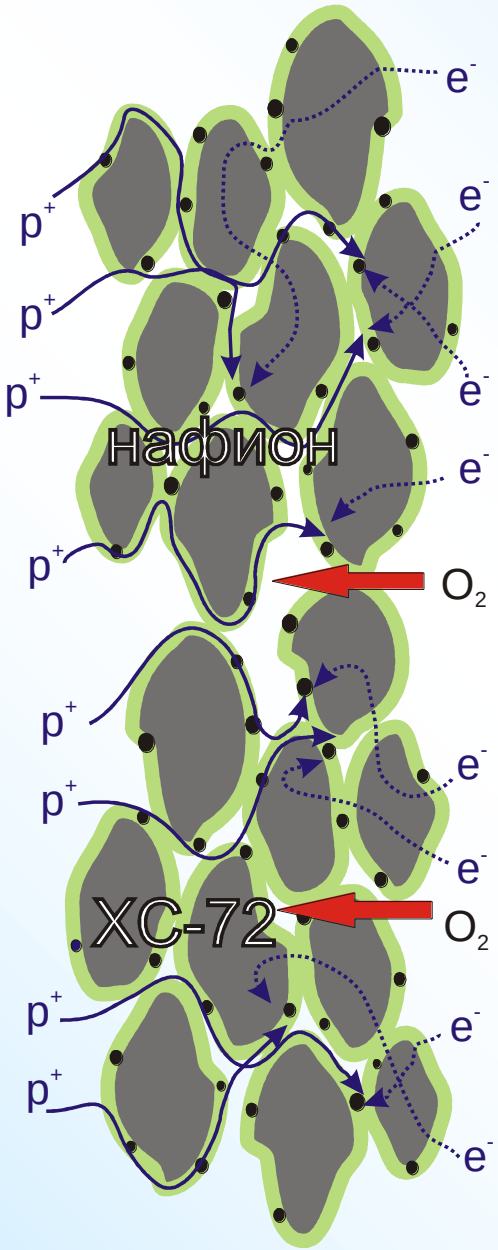


Структура протон-проводящих каналов в матрице Нафиона и сульфированного полиэфиркетона

Kreuer // J. Membrane Sci. **2001**, *185, 29*

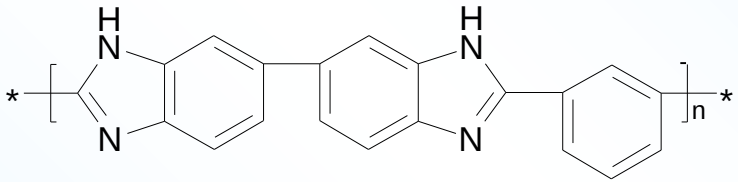
Дизайн активных слоев электродов



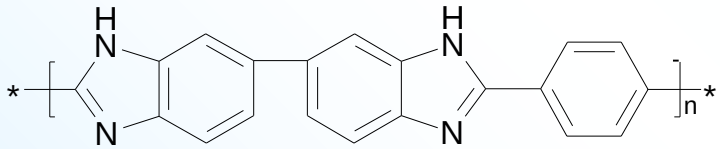


Слева: Структура классического АС с жидким электролитом с ПТФЭ в качестве связующего
Справа: "тонкопленочный" дизайн с твердополимерным электролитом.
Показаны: дисперсные частицы сажи (серым) с нанесенными платиновыми наночастицами (черным), фторполимерные частицы ПТФЭ и покрытие Нафиона.
Схематично указаны пути транспорта кислорода, протонов и электронов

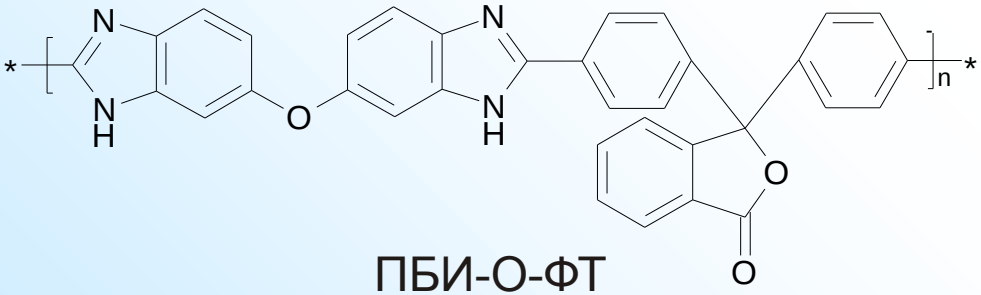
Полибензимидазолы



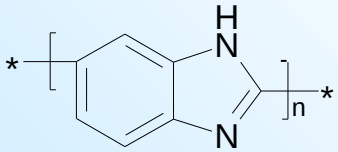
мета-ПБИ или ПБИ “Celazole”



пара-ПБИ

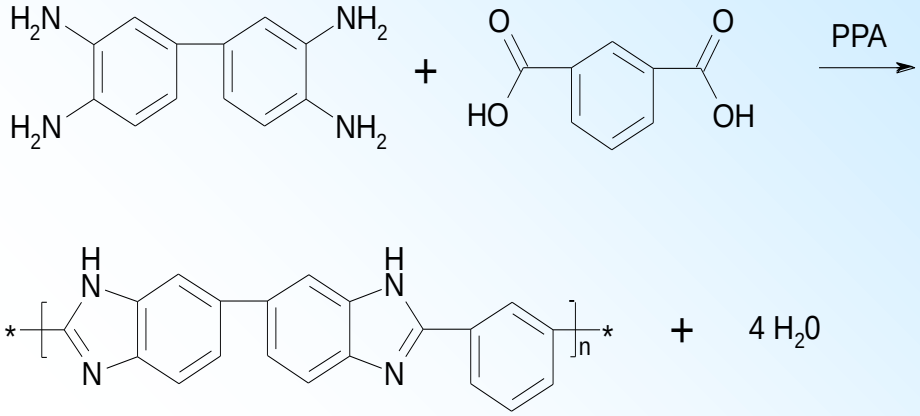


ПБИ-О-ФТ



АБПБИ

Синтез:



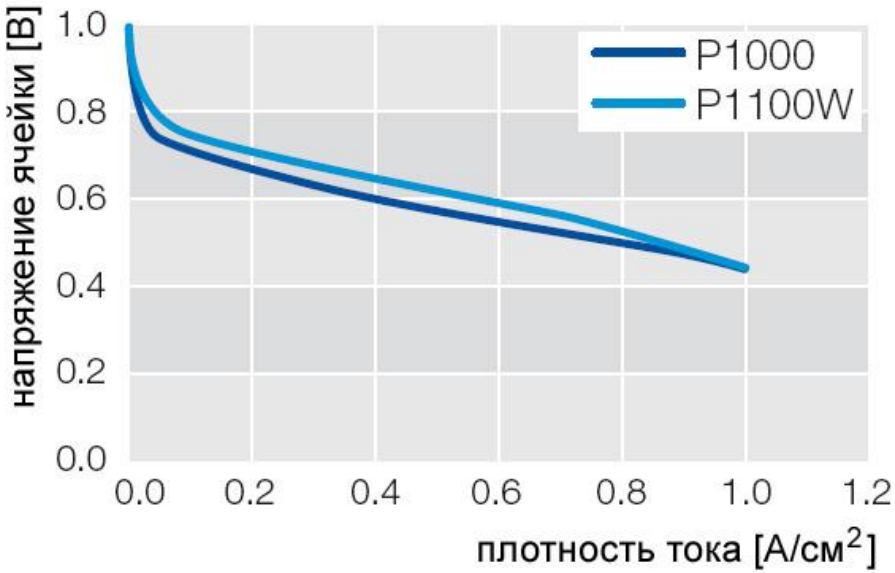
в полифосфорной кислоте, реагенте Итона и т.п.

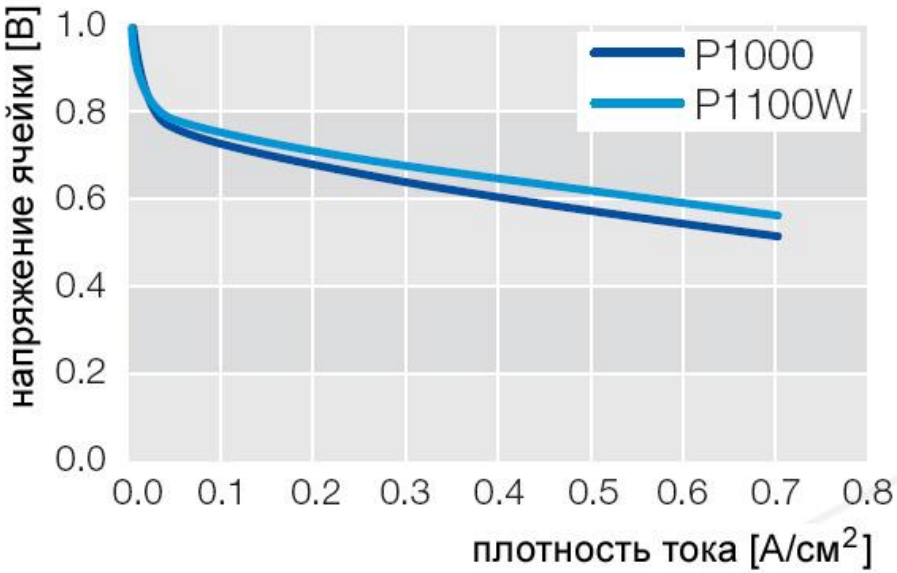
PureCell 400, ClearEdge Power

Особенности ПБИ-систем в сравнении с ФКТЭ с неорганической матрицей

- Лучшее удержание электролита в матрице в силу химического сродства фосфорной кислоты к полибензимидазолам => упрощенные процедуры запуска / остановки
- Меньшие рабочие температуры (160-180 °C, а не 200 °C) => бóльшие омические потери в электролите
- Больше допуск по перепаду давления реагентов => в принципе, возможно увеличение характеристик за счет повышения давления
- Требует решения проблема увеличения ресурса работы

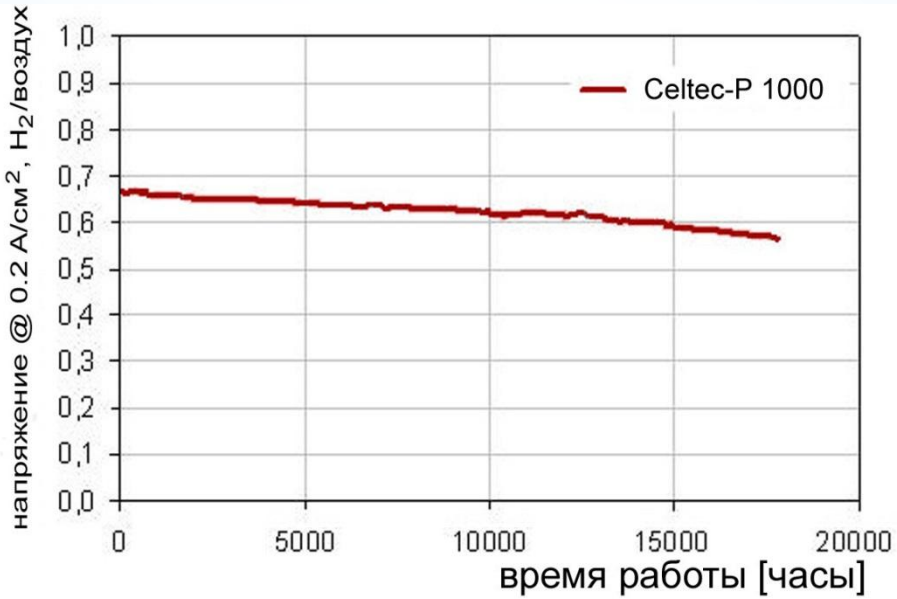
Вольтамперные характеристики МЭБ BASF

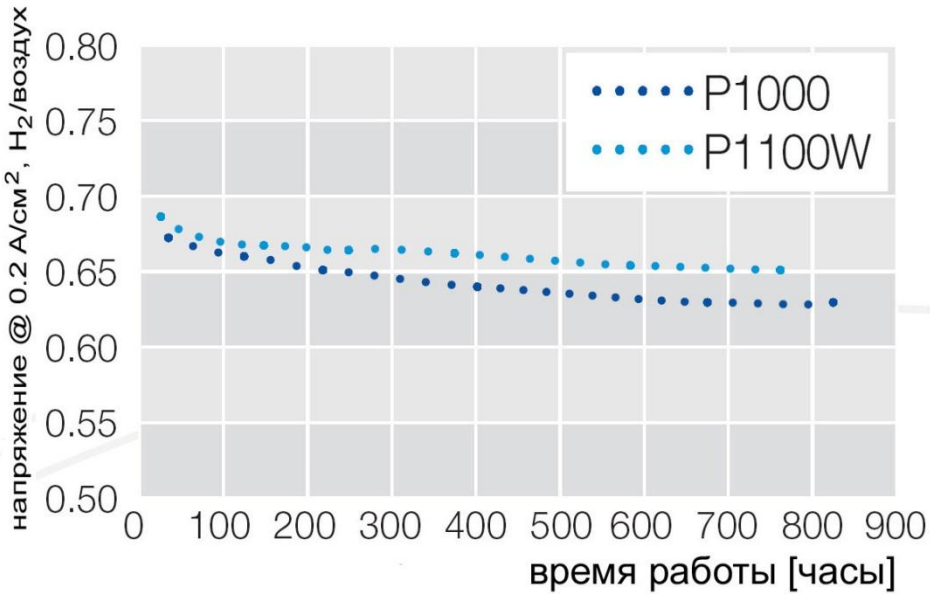




МЭБ Celtec-P 1000 разработки Pemeas (теперь принадлежит BASF) и МЭБ Celtec-P 1100W производства BASF: при 160 °C и подаче водорода/воздуха (слева), а также при 180 °C и подаче реформата/воздуха (справа). Активная область 45 см^2, стехиометрия реагентов: 1,2 (анод)/2,0 (катод) при подаче водорода/воздуха и 1,4 (анод)/5,0 (катод) при подаче реформата/воздуха, атмосферное давление, без увлажнения. Состав реформата: 71% H_2, 27% CO_2, 2% CO.

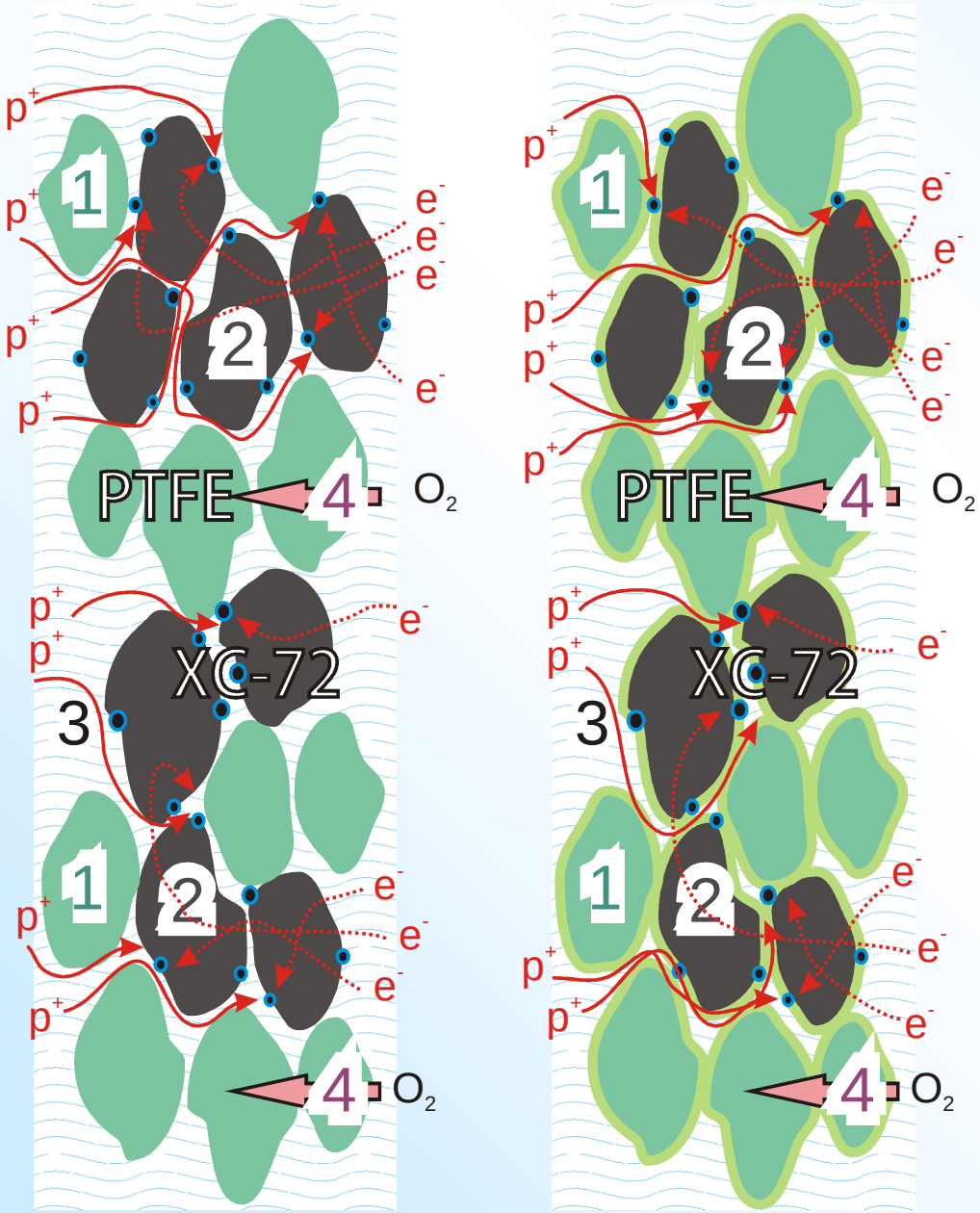
Долговременная стабильность МЭБ BASF





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 см^2, 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.

Дизайн активных слоев



Источник	Характеристики мембраны	НРЦ	U@j=0.2A/см^2	U@j=0.4A/см^2
Kongstein et al. // Energy **2007**, 32, 418-422	40 мкм, ПБИ производ. Техн. Унив. Дании	0.83 В	0.67 В	0.62 В
Liu et al. // Electrochem. Commun. **2007**, 9, 135–141	35 мкм, ПБИ	-	0.73 В	0.68 В
Zhai et al. // J. Power Sources **2007**, 164, 126–133; Zhai et al. // J. Electrochem. Soc. **2007**, 154, B72–B76	36 мкм, ПБИ согласно пат. US 5 525 436	0.91 В	0.71–0.73 В	0.67–0.70 В
Zhai et al. // J. Power Sources **2007**, 169, 259–264	32 мкм, комп. ПБИ : Нафион (80% : 20%)	-	0.71 В	0.66 В
Pan et al. // J. Power Sources **2007**, 172, 278–286	ПБИ, полив из ДМАА	0.90 В	0.67 В	0.65 В
Li et al. // J. Power Sources **2008**, 183, 69–75	30 мкм, композит ПБИ : $Cs_{2.5}H_{0.5}PMo_{12}O_{40}$	0.93 В	0.69 В	0.63 В
Choi et al. // J. Power Sources **2008**, 178, 677–682	поливинилимидазол+фторполимеры, ком.	0.90 В	0.67 В	0.63 В
Yu et al. // Fuel Cells **2009**, 9, 318–324	пара-ПБИ	0.94 В	0.72 В	0.66 В
Mader et al. // Macromolecules **2010**, 43, 6706–6715	Сульфированный ПБИ	0.82 В	0.72 В	0.67 В
Xu et al. // J. Mater. Chem. **2011**, 21, 6014–6019	50 мкм, ПБИ + Cs-соли гетерополикислот	0.99 В	0.69 В	0.62 В
Xu et al. // J. Mater. Chem. **2011**, 21, 11359–11364	50 мкм, ПБИ + сульфиров. оксид графита	0.93 В	0.67 В	0.60 В
Lobato et al. // J. Membrane Sci. **2011**, 369, 105–111; Lobato et al. // J. Power Sources **2011**, 196, 8265–8271	60 мкм, композит ПБИ + TiO_2	0.83 В	0.67 В	0.63 В
Mader & Benicewicz // Fuel Cells **2011**, 11, 212–221; Mader & Benicewicz // Fuel Cells **2011**, 11, 222–237	Сополимеры сульфиров. ПБИ и пара-ПБИ	0.95 В	0.74 В	0.68 В
Wu et al. // Fuel Cells **2011**, 11, 620–625	40 мкм, композит ПБИ + $Sb_{0.2}Sn_{0.8}P_2O_7$	0.93 В	0.73 В	0.66 В
Geormezi et al. // J. Power Sources **2011**, 196, 9382–9390	80 мкм, со-полиэфиры	0.96 В	0.73 В	0.64 В
Gulledge et al. // J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 2012, 50, 306	Изомер АБПБИ	0.94 В	0.71 В	0.65 В
Kondratenko et al. // Int. J. Hydrogen Energy **2012**, 37, 2596	ПБИ-О-ФТ	0.90 В	0.69 В	0.61 В
Kondratenko et al. // Int. J. Hydrogen Energy **2012**, 37, 2596	АБПБИ	0.91 В	0.68 В	0.60 В
Suryani et al. // J. Membrane Sci. **2012**, 403–404, 1–7	50 мкм, комп. ПБИ + SiO_2	0.99 В	0.68 В	0.62 В
Seel & Benicewicz // J. Membrane Sci. **2012**, 405–406, 57–67	Соп. пара-ПБИ и полифенилхиноксалина	0.97 В	0.74 В	0.69 В
Zeng et al. // Chem. Commun. **2013**, 49, 4655–4657; Zeng et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces **2013**, 5, 11240	Мезопористый SiO_2, функционализ. ФК	1.03 В	0.80 В	0.70 В
Li et al. // Fuel Cells **2013**, 13, 832–842	Фторсодержащий ПБИ	0.81 В	0.73 В	0.68 В
Xiao et al. // Chem. Mater. **2005**, 17, 5328–5333	Аналог Pemeas	0.91 В	0.74 В	0.68 В
Schmidt & Baurmeister // J. Power Sources **2008**, 176, 428–434	50–75 мкм, Pemeas	-	0.76 В*	0.73 В*
Neyerlin et al. // J. Power Sources **2008**, 176, 112–117	~100 мкм, коммерческая (Pemeas)	-	0.73 В*	0.70 В*

Сопоставление полимерных ТЭ

	На мембранах типа Нафион	На ПБИ-матрицах
рабочая температура	до 85 °С	160-180 °С
производимая мощность	больше (0.3 Вт/см^2 @ j = 0.4 А/см^2)	меньше (0.24 Вт/см^2 @ j = 0.4 А/см^2)
запуск	быстрый	медленный
требования к топливу	чистый водород (< 10 ppm)	допускаются примеси (в т.ч. CO до 3%)
ресурс работы	до 30 тыс. часов	до 20 тыс. часов
система охлаждения	сложнее	проще
регулирование баланса присутствия воды в МЭБ	увлажнение реагентов	не требуется

Отличия ТЭ на ПБИ-мембранах от Нафионовых систем

- Бóльшая толерантность по отношению к CO (дешевое топливо) и отсутствие необходимости увлажнения реагентов
- Более простая конструкция => бóльшая надежность и меньшая стоимость
- Бóльшая эффективность использования тепла и более простая система охлаждения блоков
- Замедленная кинетика кислородной реакции => меньшая производительность, бóльшие размеры электроустановки при той же мощности
- Бóльшие времена запуска и выхода на режим

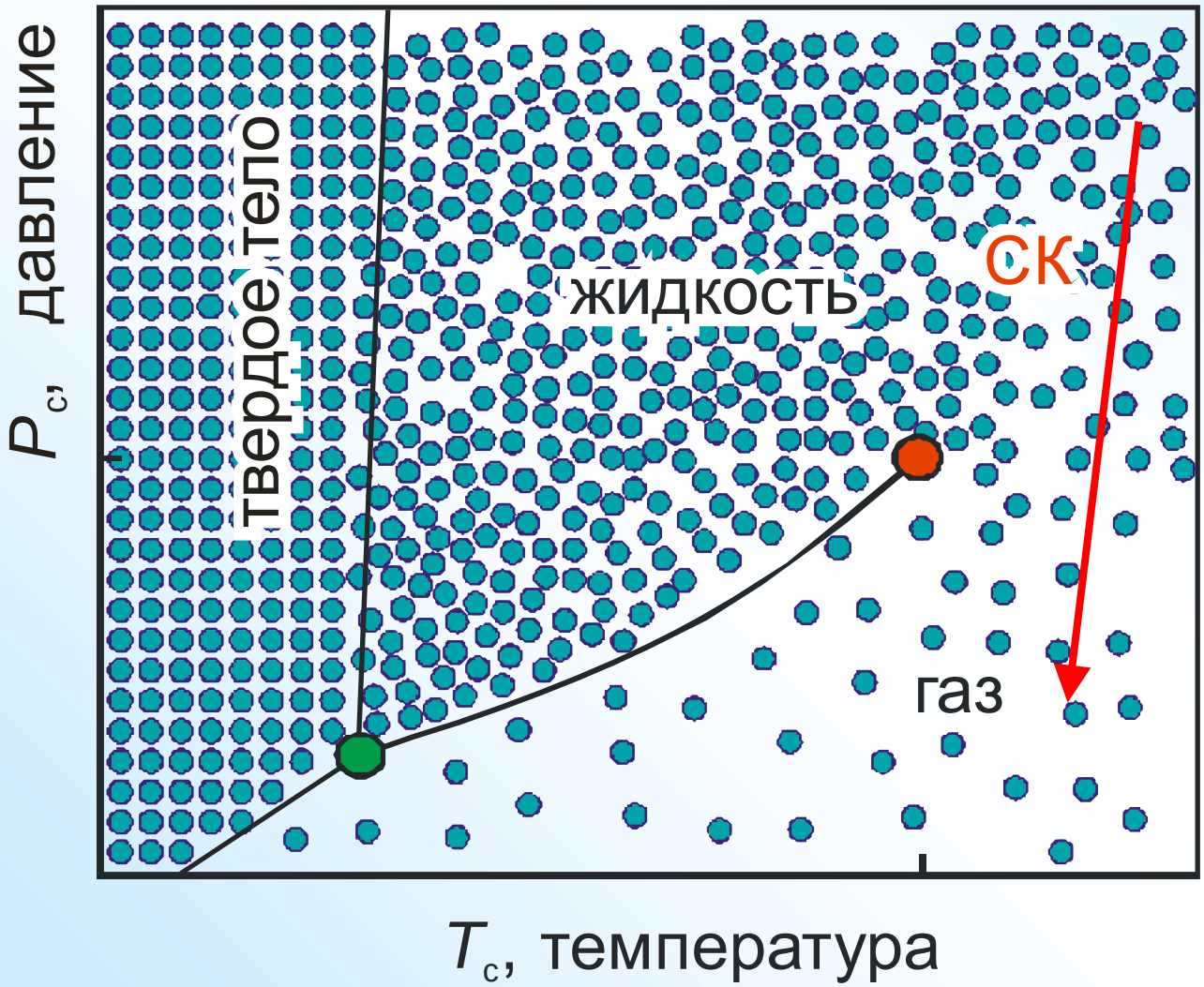
Вехи на пути к широкому практическому применению ТЭ

- Снижение стоимости МЭБ (технология и материалы)
  - улучшение вольтамперных характеристик
  - снижение использования платины
  - удешевление полимерных материалов
- Увеличение ресурса
  - долговременная стабильность мембран
  - стабильность материалов электродов
- Разработка ТЭ для температур около 120 °С
- Развитие ТЭ прямого окисления спиртов
  - повышение энергоемкости топлива на единицу объема

Возможные пути достижения

- Улучшение существующих технологий синтеза полимерных мембран
  - введение новых боковых цепей
  - иммобилизация кислотных групп
  - стабилизация концевых групп
  - оптимизация процедур сшивки
- Улучшение функциональности активных слоев электродов (новый дизайн)
- Путь: разработка и широкое использование в составе МЭБ композитных материалов (полимер-неорганических и полимер-полимерных)

Фазовая диаграмма CO_2



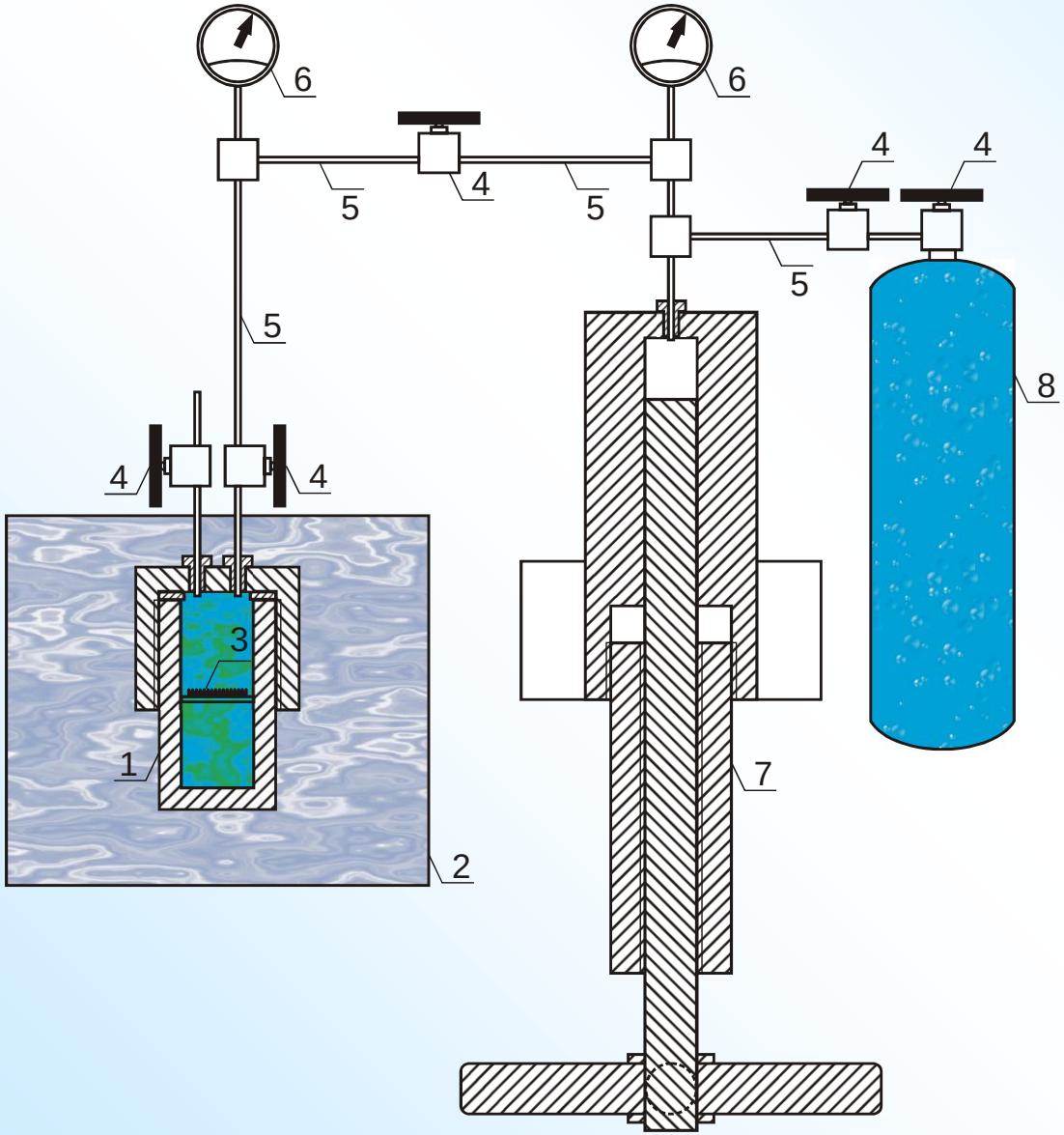
- Критическая точка:

  T_c = 31.1ºC,

  P_c = 73.8 атм

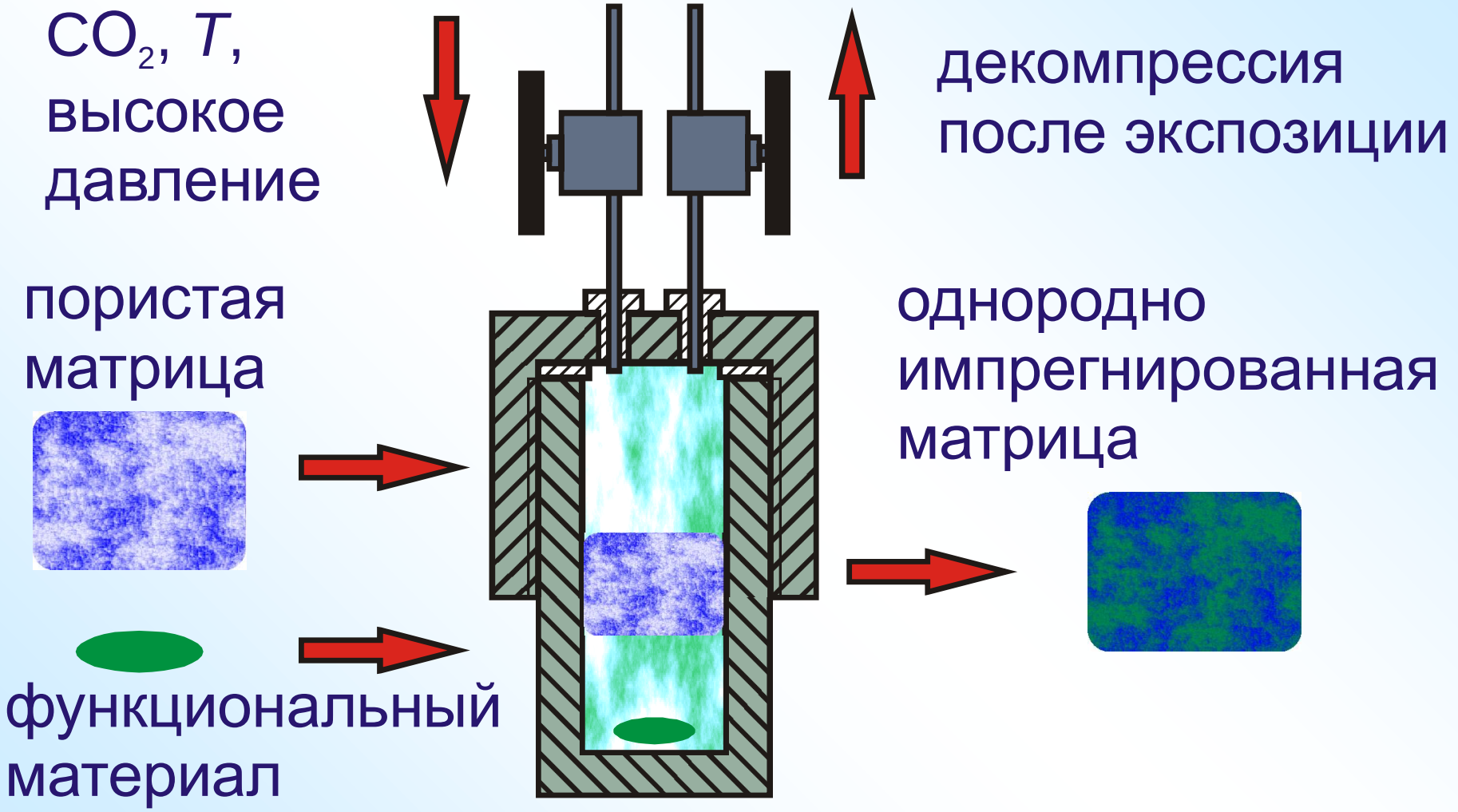
Прямой перевод из СК состояния в газовое без формирования жидкости

Установка для получения СК CO_2



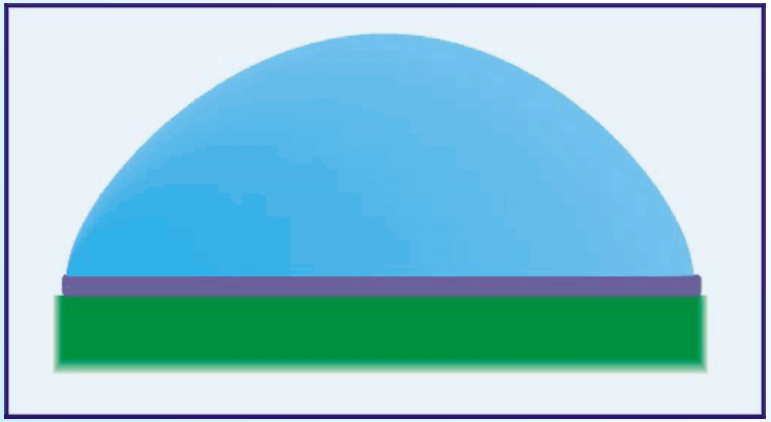
- 1 – реакционная кювета,
- 2 – жидкостной термостат,
- 3 – подложка, подлежащая экспозиции,
- 4 – вентили,
- 5 – капилляры,
- 6 – манометры,
- 7 – ручной плунжерный генератор давления,
- 8 – баллон с CO_2.

Схема прямого осаждения из СК CO_2



Преимущества СК CO_2 как растворителя в процессах нанесения материалов на подложку

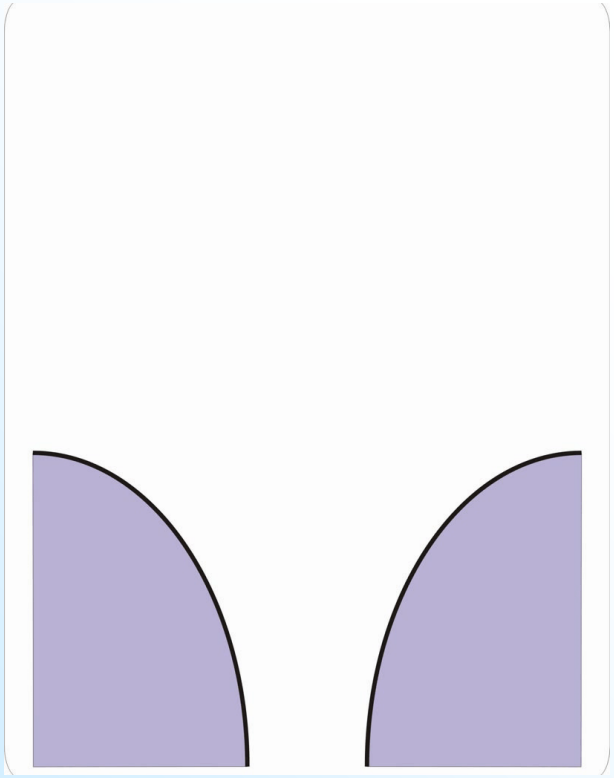
- Растворитель для многих органических соединений и некоторых полимеров
- Не является жидкостью (нет жидкой фазы при нормальных условиях, нет высыхающих капель, нет перемещений трехфазной границы, нет влияния капиллярных сил и сил поверхностного натяжения)
- Низкая вязкость, высокая скорость диффузии



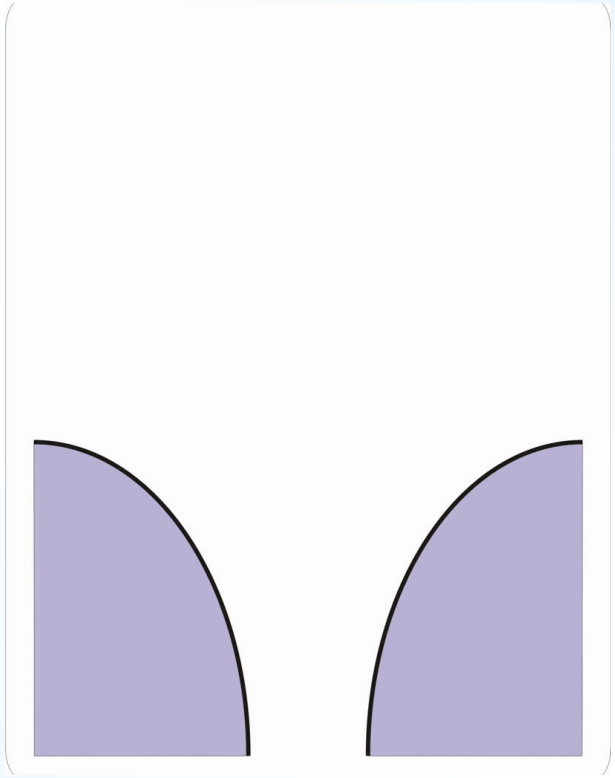
Жидкий растворитель

СК растворитель

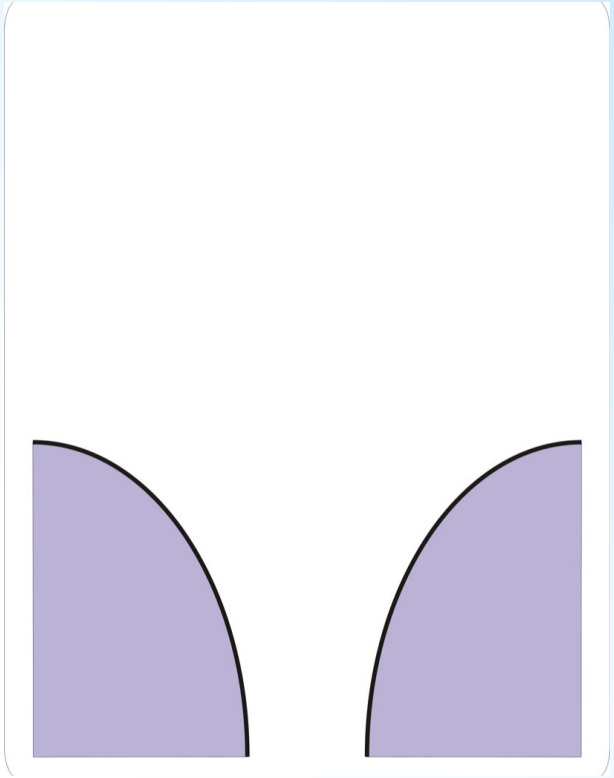
Преимущества СК CO_2 как растворителя в процессах осаждения материалов



Пористая структура, жидкий растворитель, несмачивание

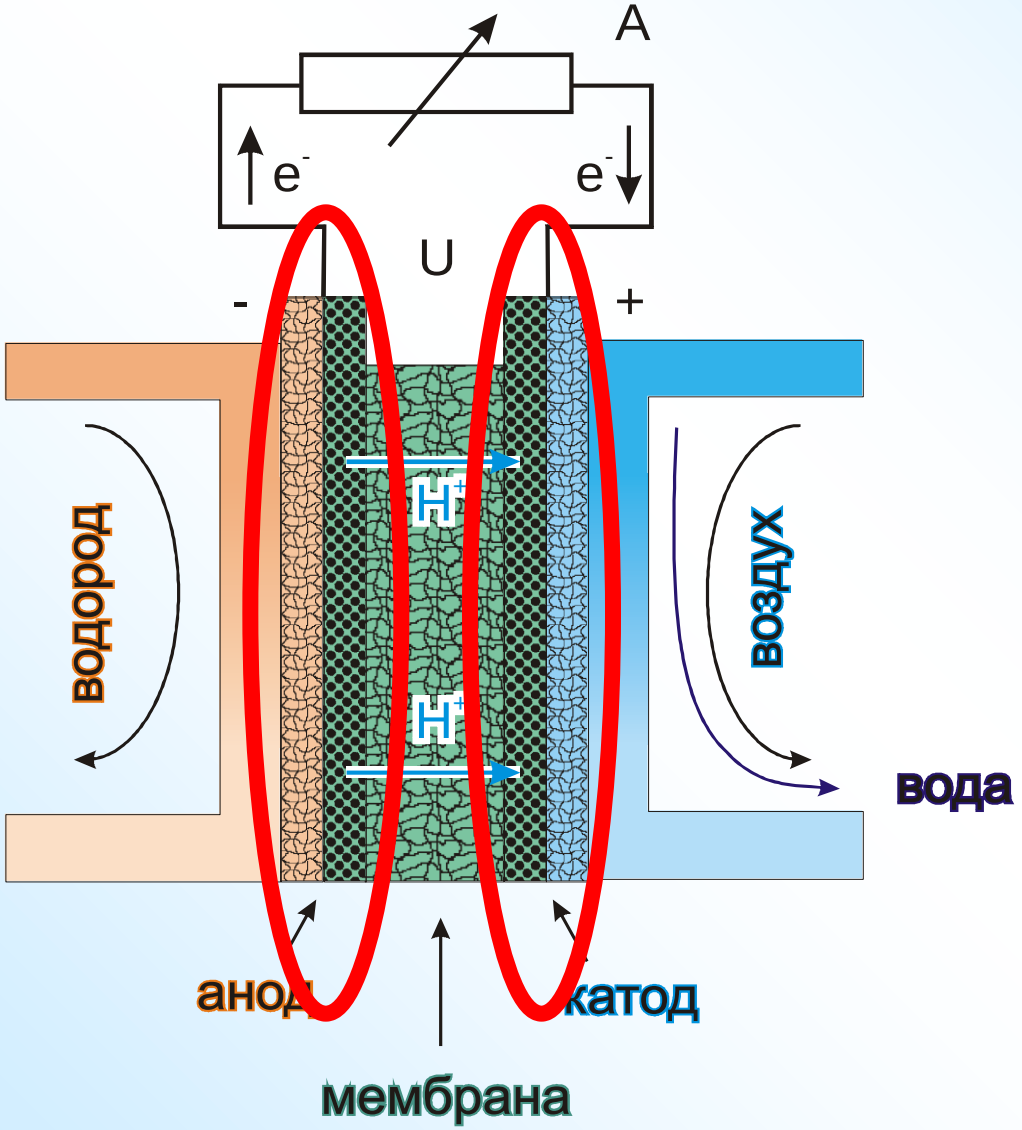


Пористая структура, жидкий растворитель, смачивание



Пористая структура, СК растворитель, абсолютное смачивание без капиллярных сил

Общая схема МЭБ топливного элемента



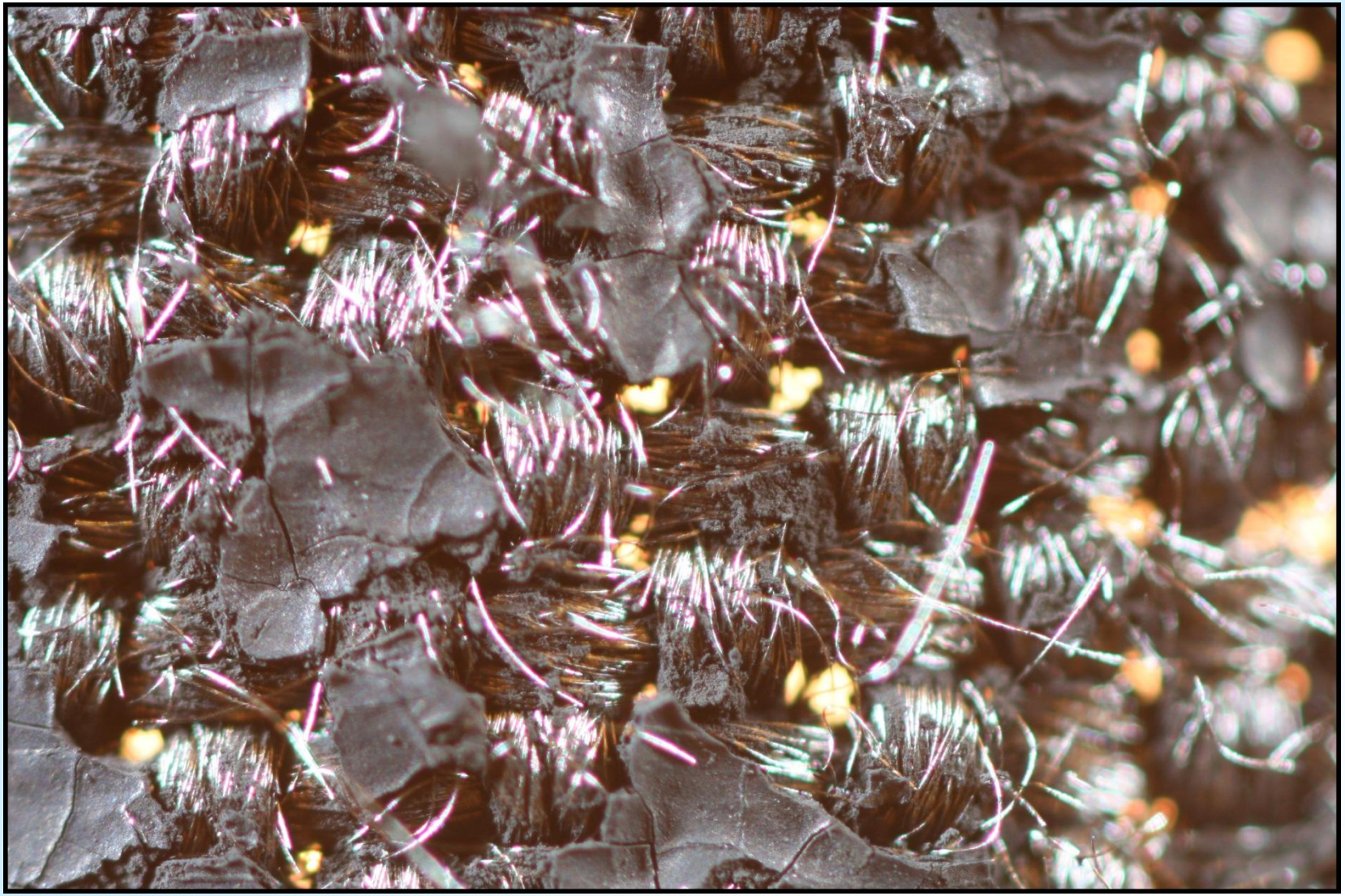
ЭДС элемента определяется изменением свободной энергии в химической реакции окисления водорода

1.23 В при 20° С для H_2/O_2.

$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

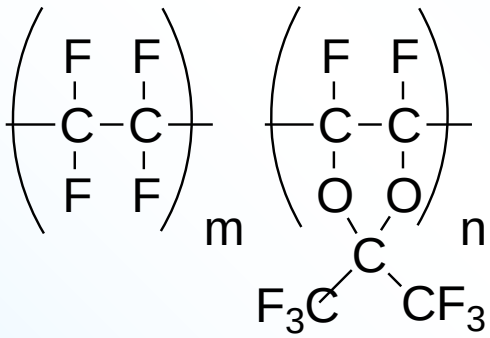
Электроды ТЭ: ГДС + АС



4.5 × 3 mm

Углеродная ткань + напыленная дисперсия частиц PTFE и Pt @ C

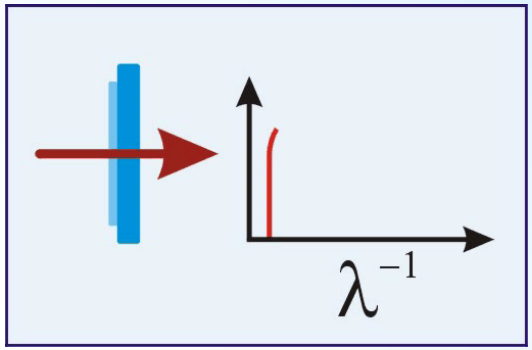
Гидрофобизатор: Teflon AF 2400

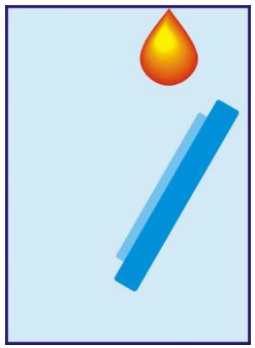


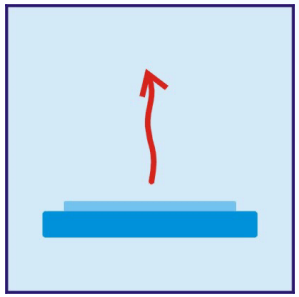
- аморфный
- гидрофобный
- m : n = 13 : 87
- M_w ~ 300 кДа
- T_g ~ 240 °C
- ρ = 1.7 г/см^3

Некоторые полезные свойства:

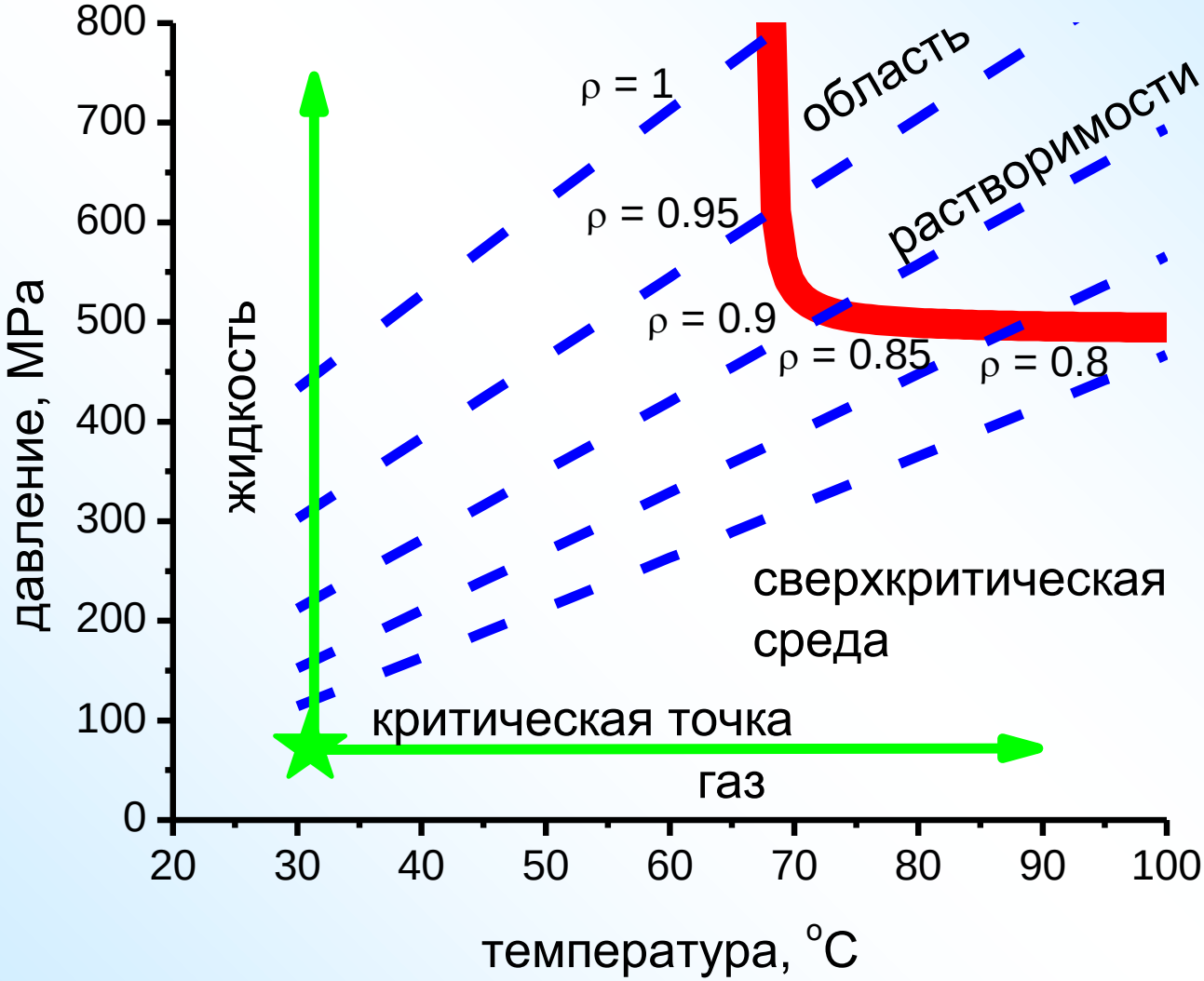
- большой свободный объем ⇒ хорошая газопроницаемость
- оптически прозрачен в широком спектральном диапазоне (от ИК до УФ)
- низкие значения показателя преломления и диэлектрической проницаемости (вплоть до ГГц диапазона),
- химически стабилен к действию большинства растворителей и агрессивных сред
- термически стабилен (до 300 °C)
- растворим во фтор-растворителях и СК CO_2 (!)





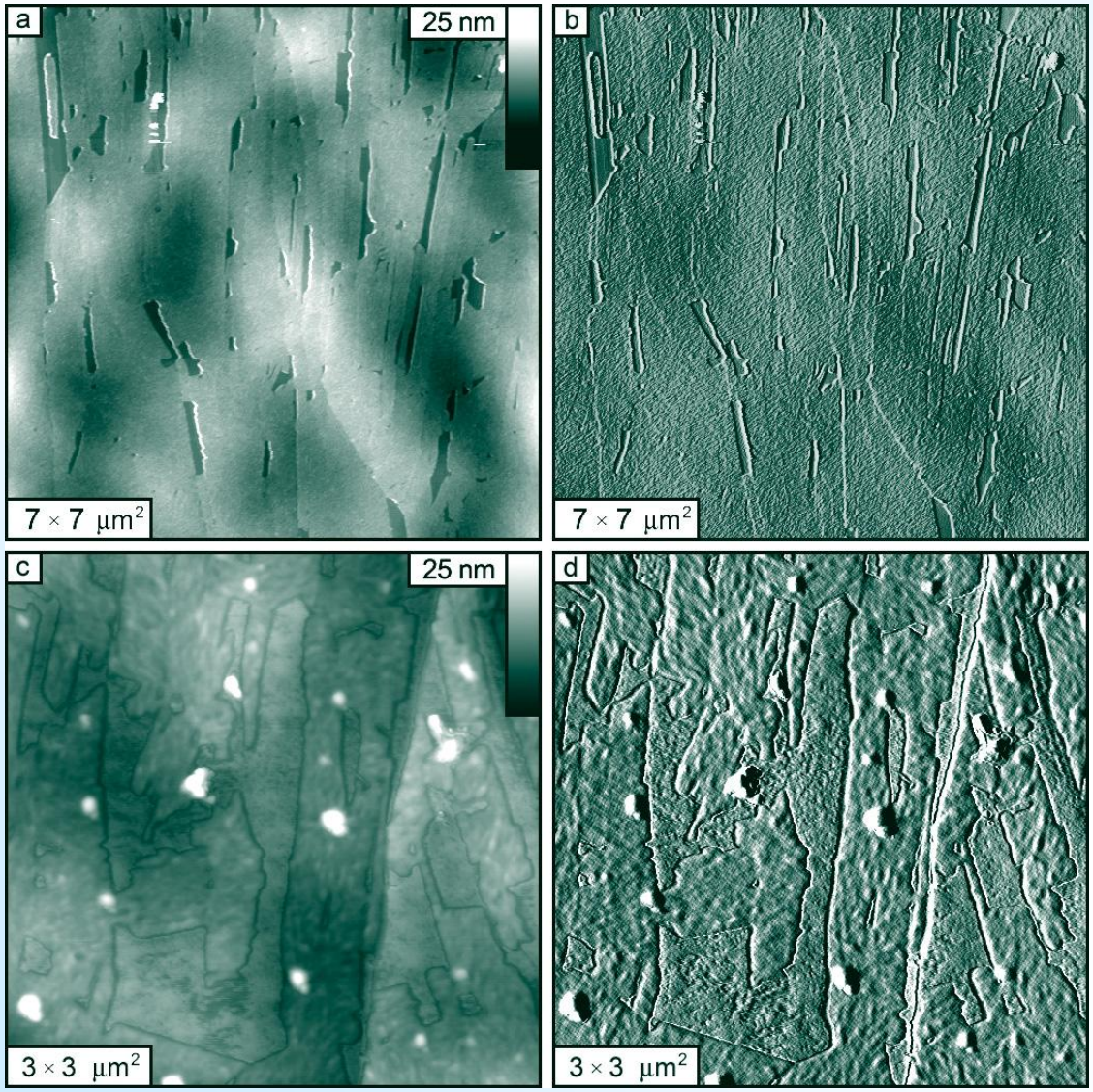


Растворимость Teflon AF в СК CO_2



Rindfleisch, *et al.* // *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15581-15587

Пленки Teflon AF 2400 на пирографите



- Нанометровая толщина:

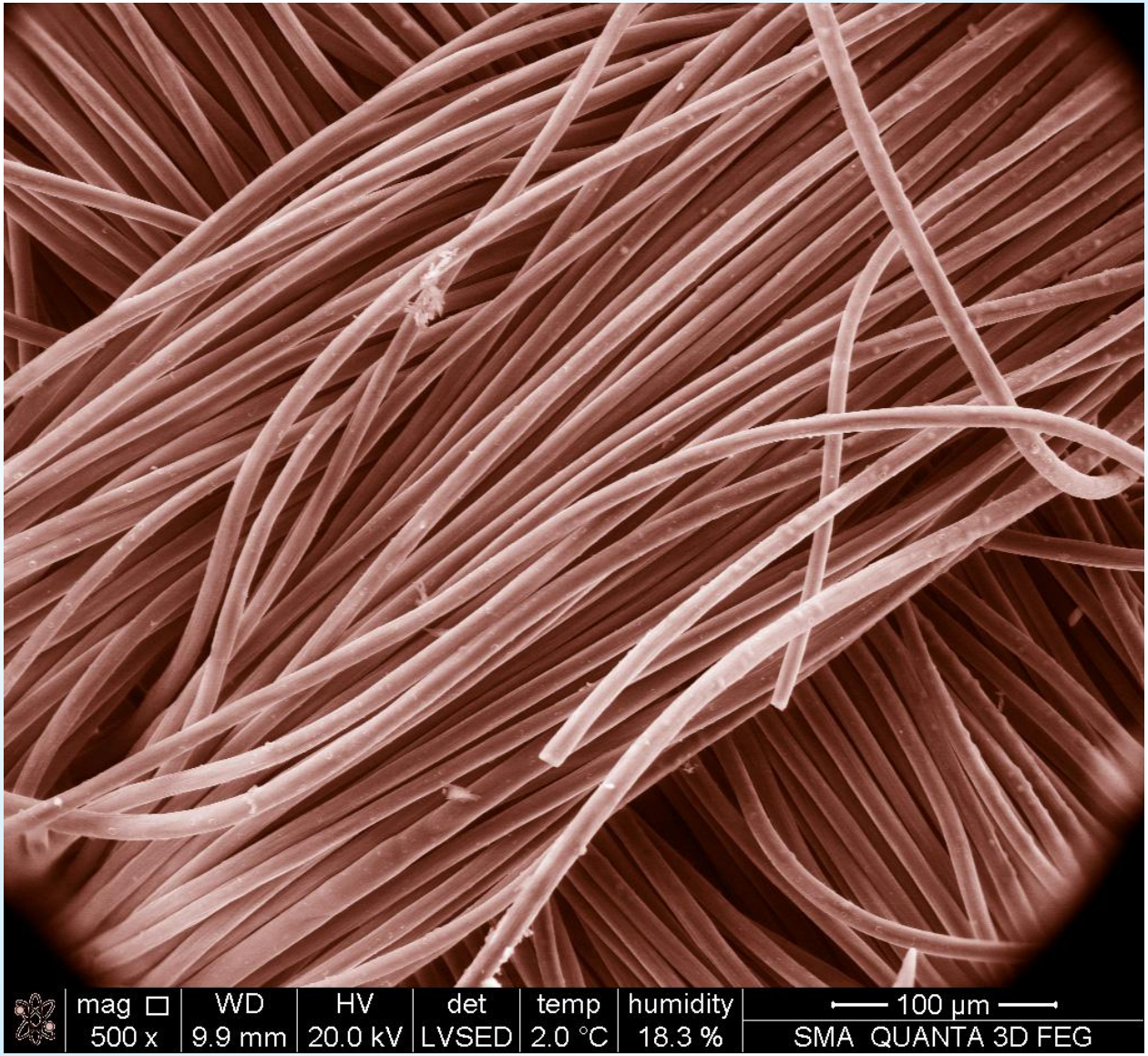
  4-8 нм
- Низкая шероховатость: 0.4-0.6 нм (площади 0.5×0.5 мкм^2)
- Высокая однородность и стабильность

  (ВОПГ подложка)

M.O. Gallyamov *et al*. // *Langmuir* **2002**, *18(18)*, 6928-6934

Покрытие на шероховатой подложке

Пленка Teflon AF 2400

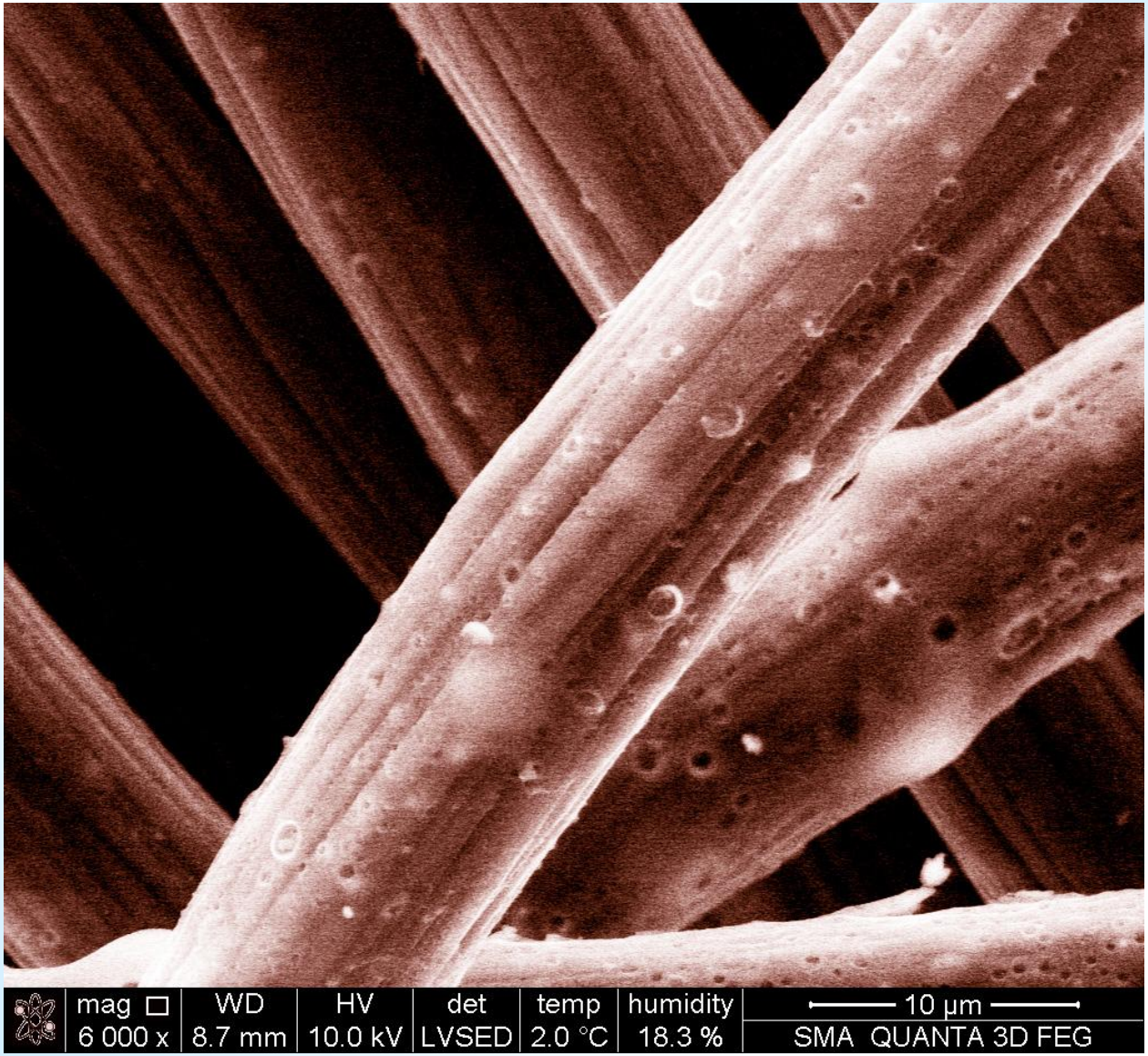


На углеродн. ткани Saati SCCG-5N

l = 370 μm

Покрытие на шероховатой подложке

Пленка Teflon AF 2400

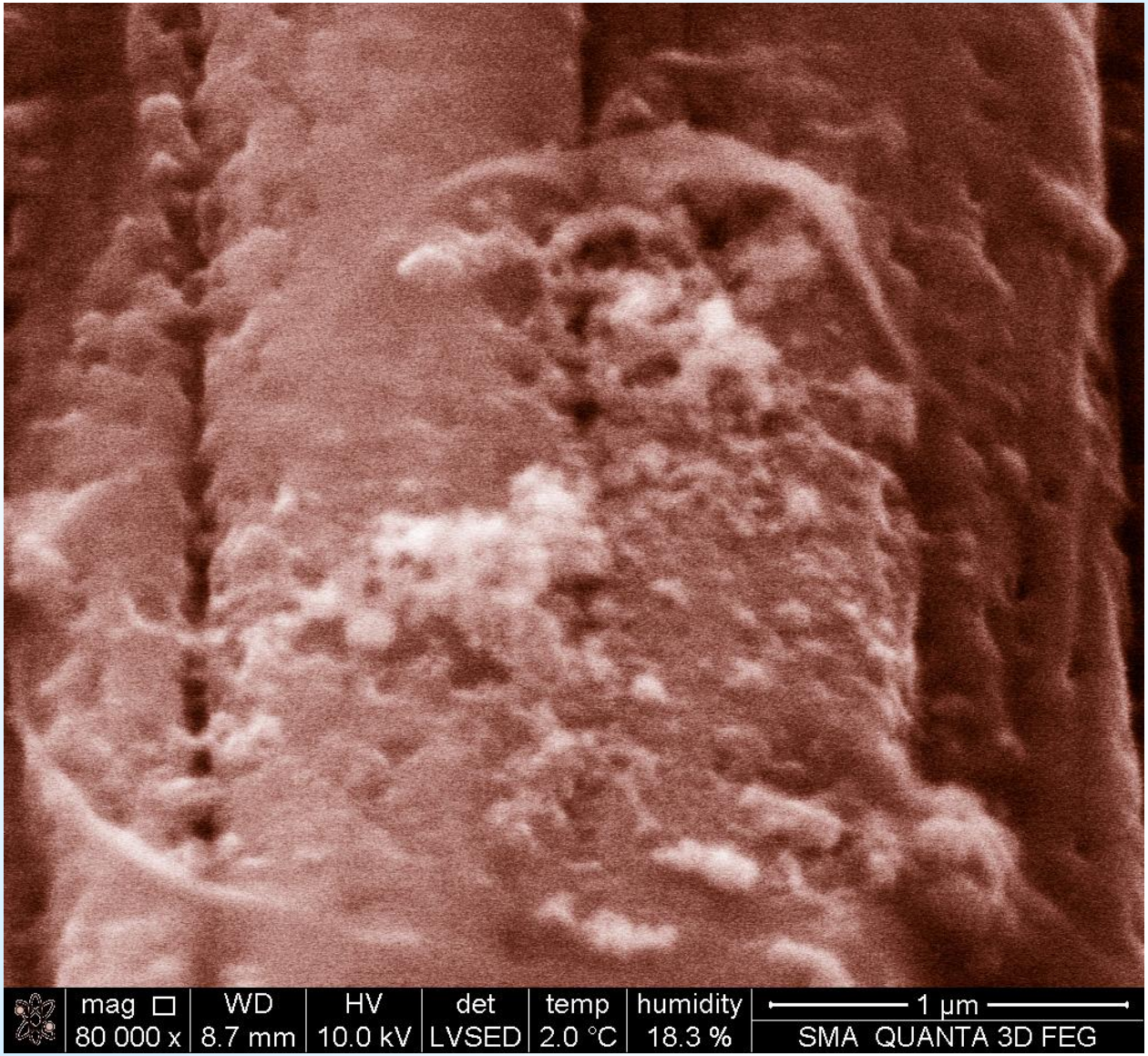


На углеродн. ткани Saati SCCG-5N

l = 370 μm

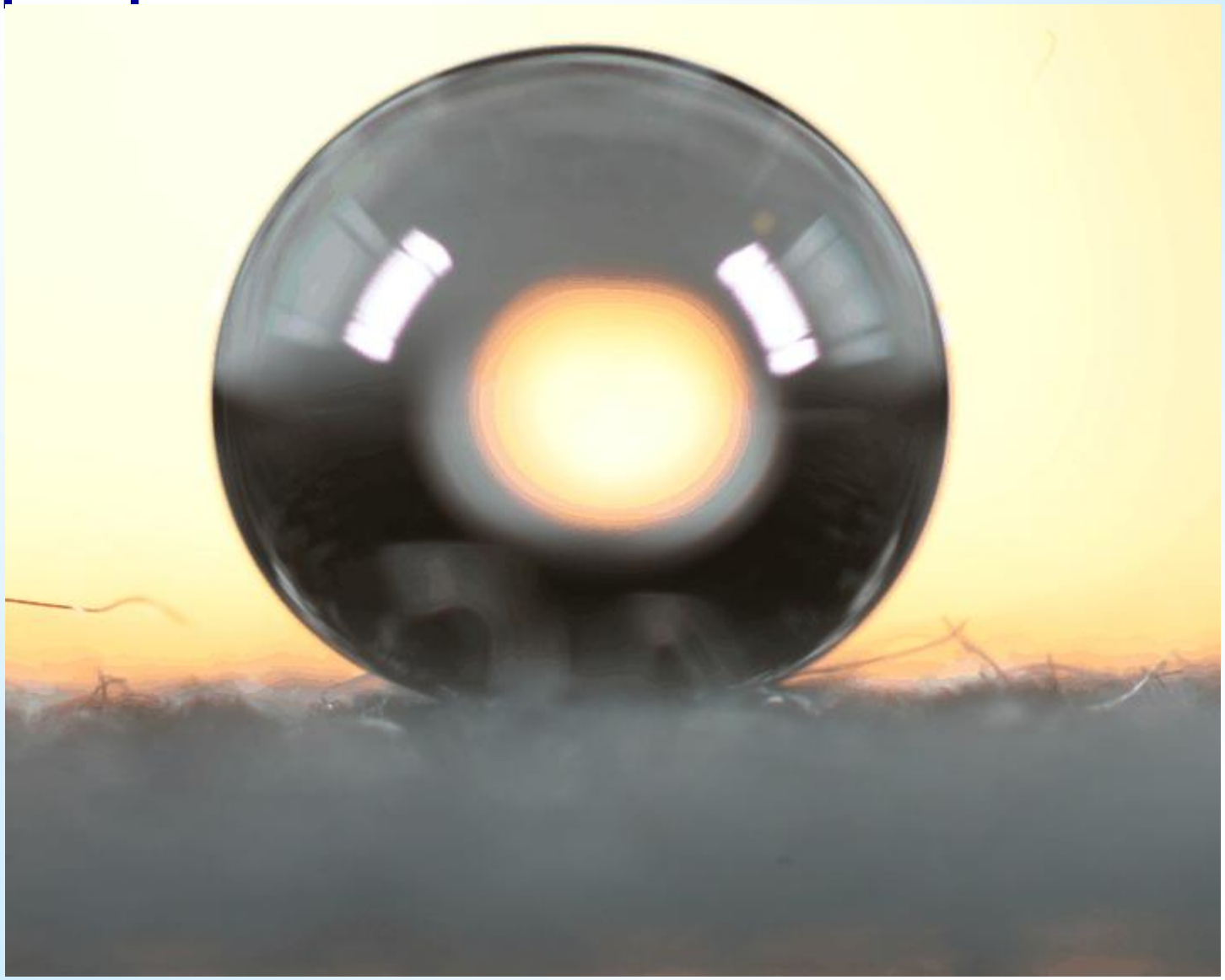
Покрытие на шероховатой подложке

Пленка Teflon AF 2400

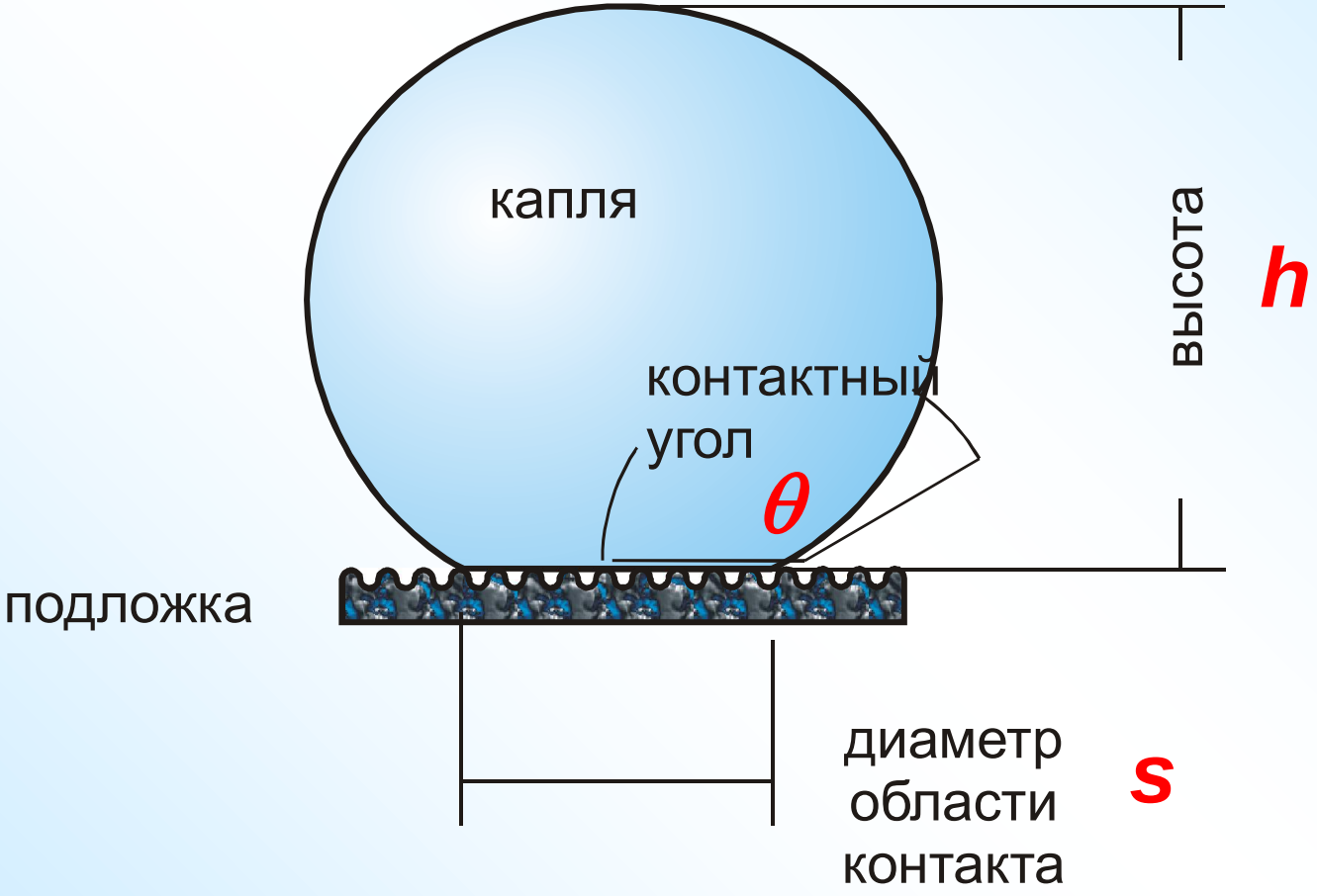


На углеродн. ткани Saati SCCG-5N l = 370 μm

Испарение капли воды на ткани, гидрофобизованной Saati SCCG-5N



Смачиваемость: анализ геометрии сидящей капли



Геометрия капли и ее контакта с подложкой

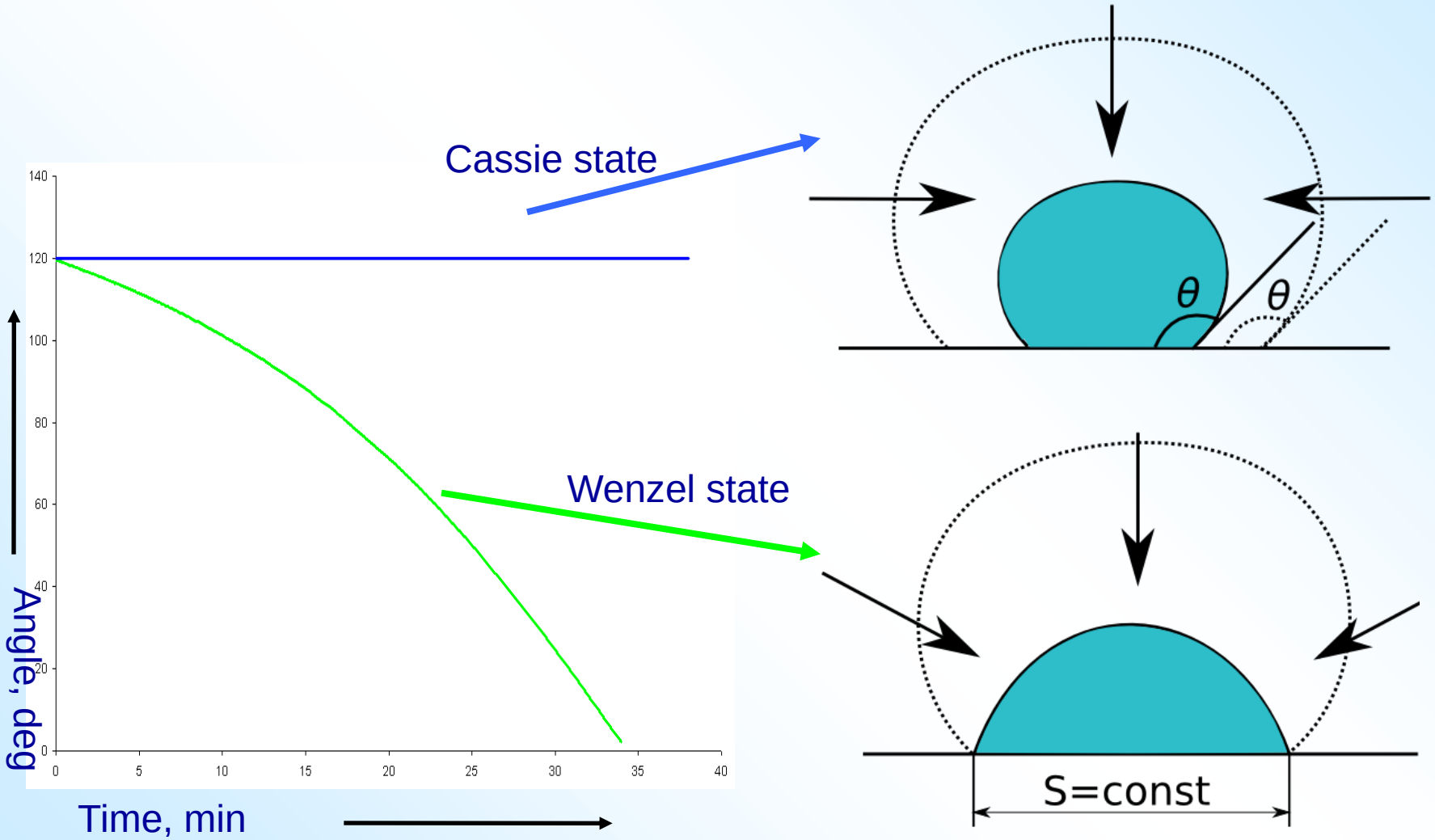
$$\theta' = \begin{cases} \arcsin\left(\dfrac{sh}{s^2/4+h^2}\right) & h < s/2 \\ \pi - \arcsin\left(\dfrac{sh}{s^2/4+h^2}\right) & h > s/2 \end{cases}$$

$$S_a = \pi s^2/4$$

$$V = \pi h^3\left(\frac{s}{2h\sin\theta} - \frac{1}{3}\right)$$

- Краевой угол (из геометрии, в приближении сферической капли)
- Площадь области контакта
- Объем капли

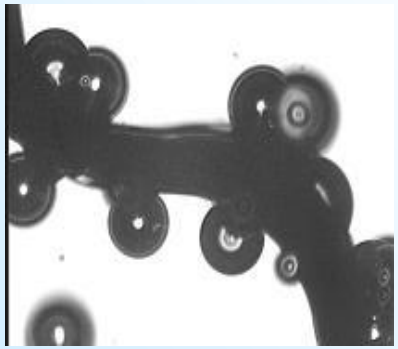
Возможные типы эволюции краевого угла для испаряющейся капли



Ресурсные испытания: долговременная экспозиция в воде или фосфорной кислоте

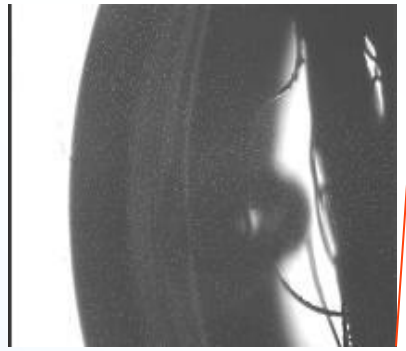
Образец сравнения: стандартная гидрофобизация с использованием дисперсии Teflon 30 N и последующим отжигом

Ткань с осажденной из раствора в СК CO_2 пленкой Teflon AF 2400 в воде

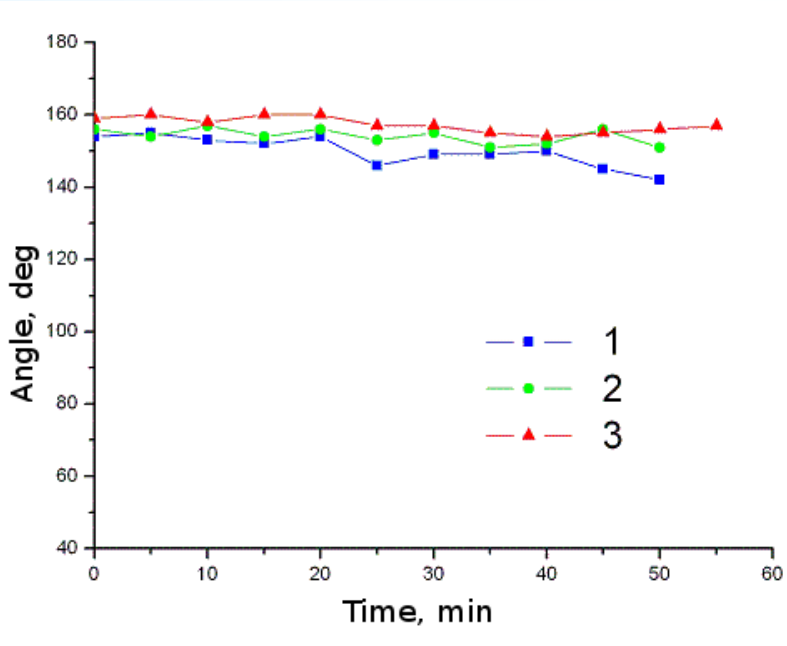


Исходная ткань

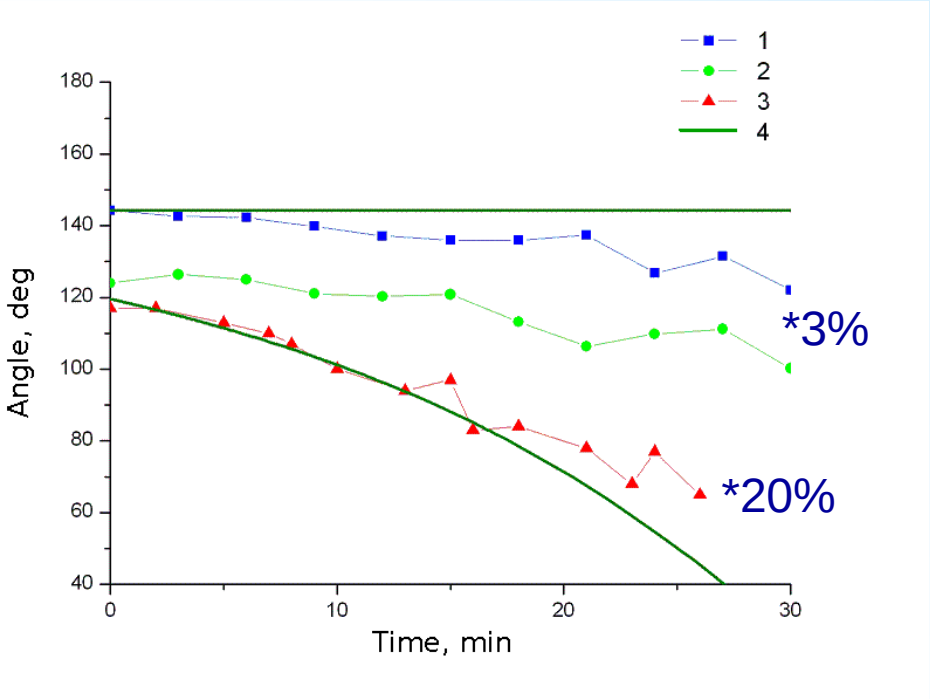
Гидро-фобизованая ткань



Средние краевые углы для различных образцов после завершения 1000 часовой экспозиции в воде



Измерения до ресурсных испытаний

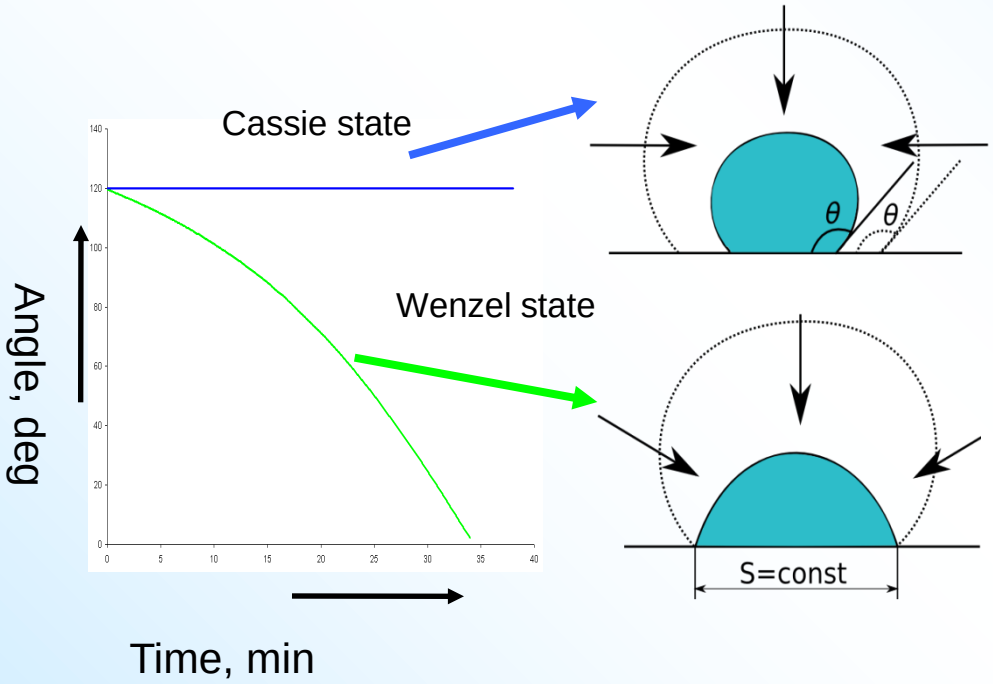


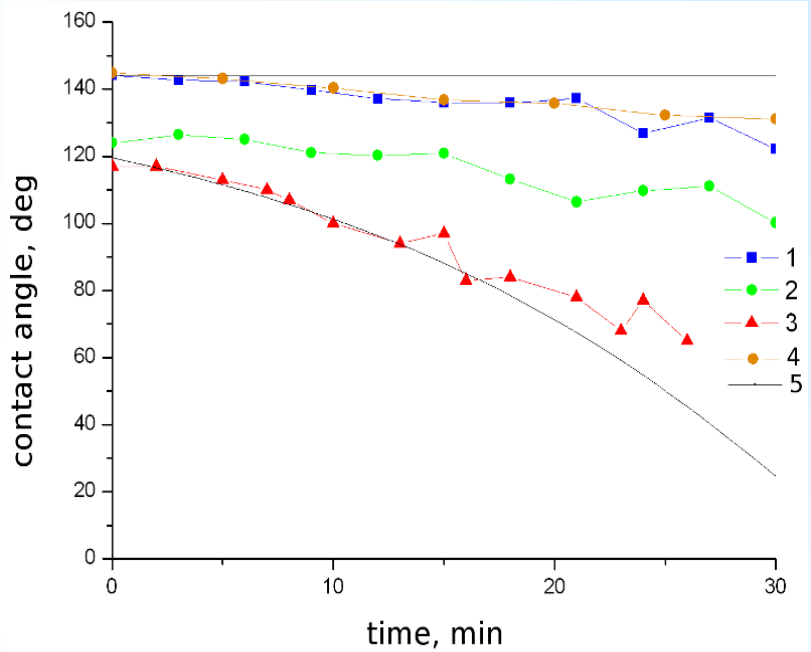
Измерения после ресурсных испытаний

*массовая доля гидрофобизатора

Kolomytkin et al. // *Russ. J. Phys. Chem.* **2011**, 5, 1106

Результаты ресурсных испытаний

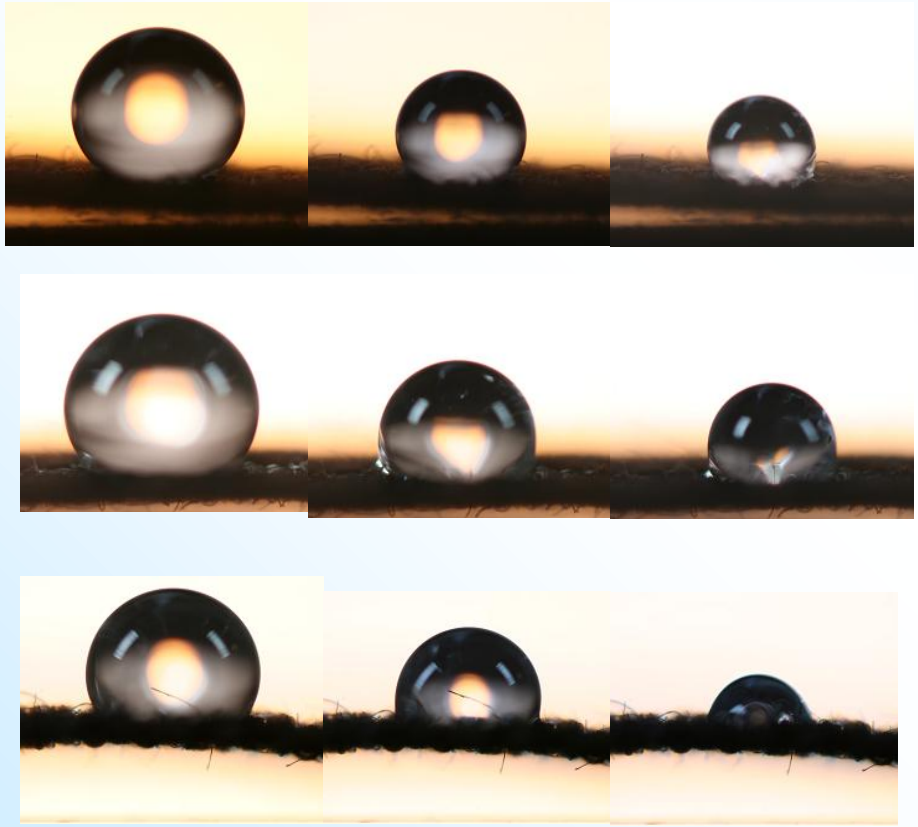


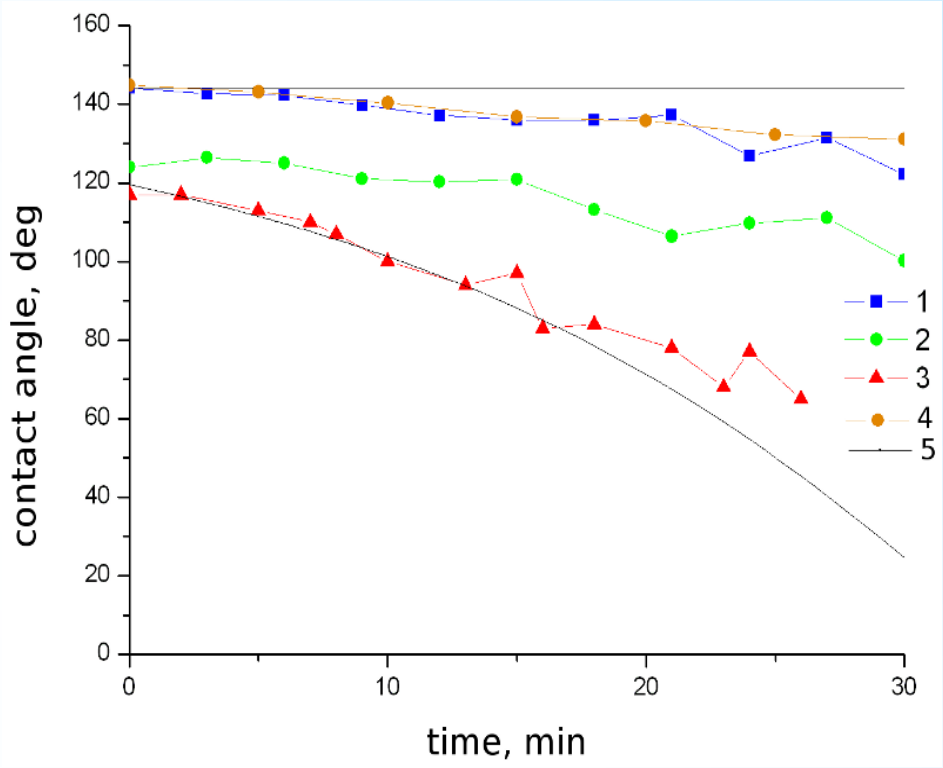


1 – после 1000 ч экспозиции в воде, ткань Saati + пленка Teflon AF 2400 film, отжиг
2 – после 1000 ч экспозиции в воде, ткань Saati + пленка Teflon AF 2400 film, без отжига
3 – после 1000 ч экспозиции в воде, образец сравнения (ткань Saati + покрытие Teflon30N)
4 – после 1000 ч экспозиции в *фосфорной кислоте*, ткань Saati + пленка Teflon AF 2400, отжиг
5 – модель эволюции краевого угла

Kolomytkin et al. // *Russ. J. Phys. Chem.* **2011**, *5*, 1106

Результаты ресурсных испытаний

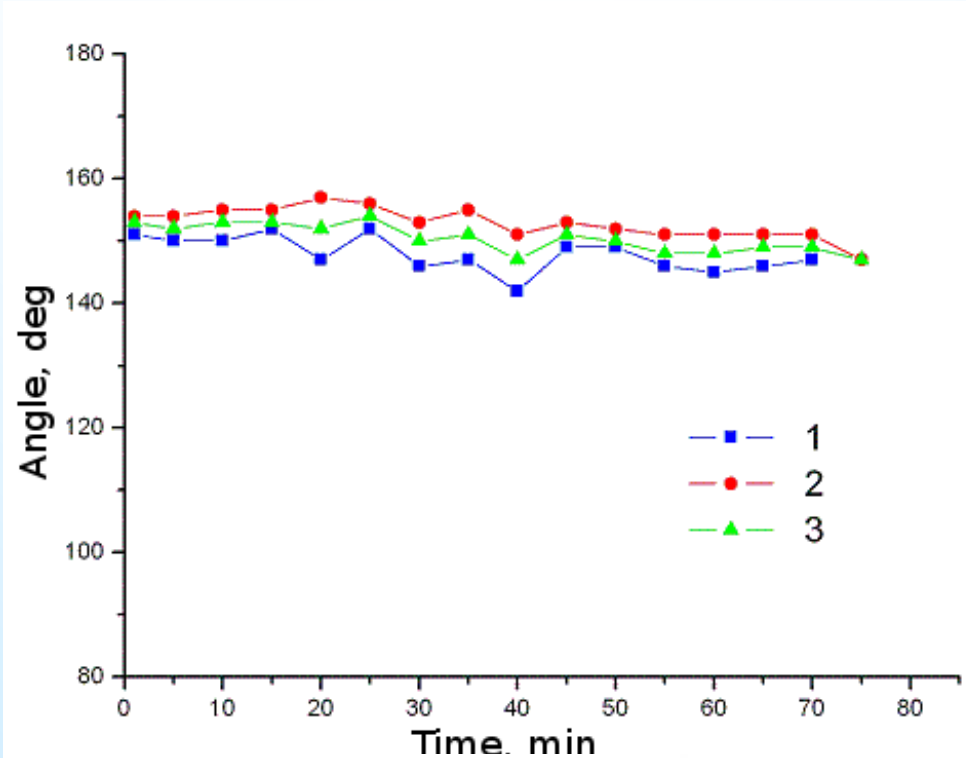


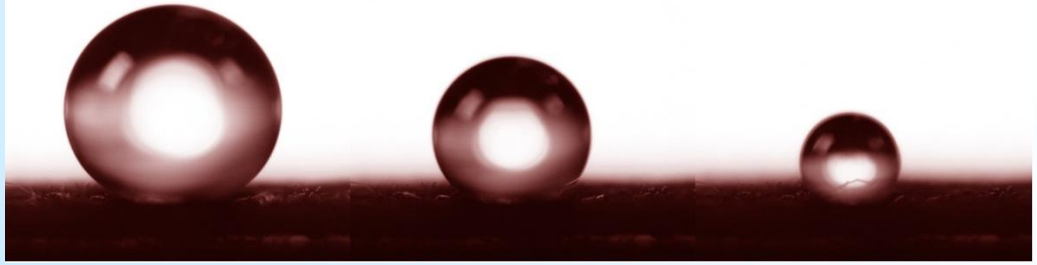


1 – после 1000 ч экспозиции в воде, ткань Saati + пленка Teflon AF 2400 film, отжиг
2 – после 1000 ч экспозиции в воде, ткань Saati + пленка Teflon AF 2400 film, без отжига
3 – после 1000 ч экспозиции в воде, образец сравнения (ткань Saati + покрытие Teflon30N)
4 – после 1000 ч экспозиции в *фосфорной кислоте*, ткань Saati + пленка Teflon AF 2400, отжиг
5 – модель эволюции краевого угла

Kolomytkin et al. // *Russ. J. Phys. Chem.* **2011**, *5*, 1106

Механическая стойкость

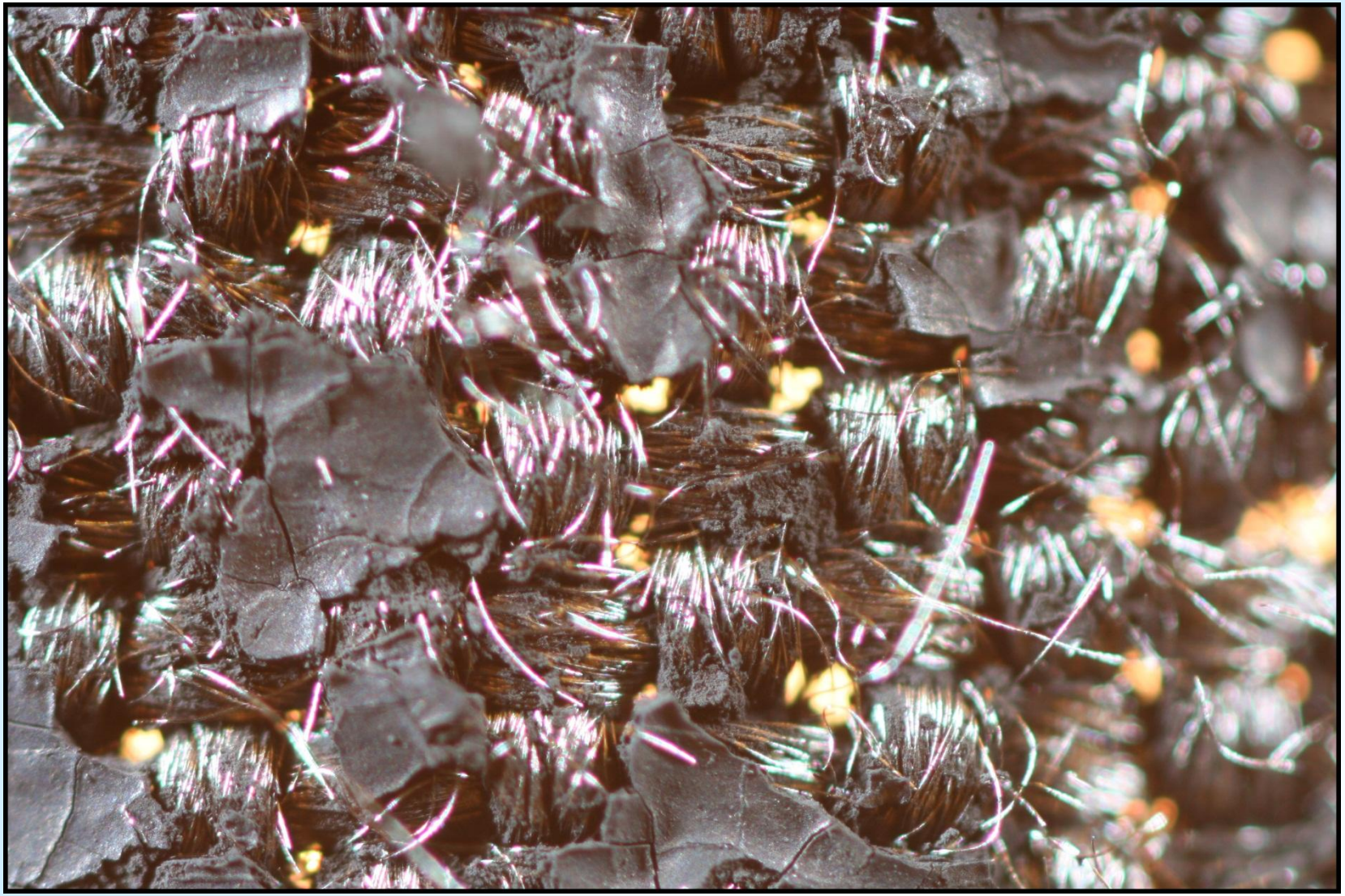




детектирована высокая стойкость покрытия Teflon AF 2400 (в сравнении со стандартным) после цикла механической стирки в присутствии детергента

Kolomytkin et al. // *Russ. J. Phys. Chem.* **2011**, *5*, 1106

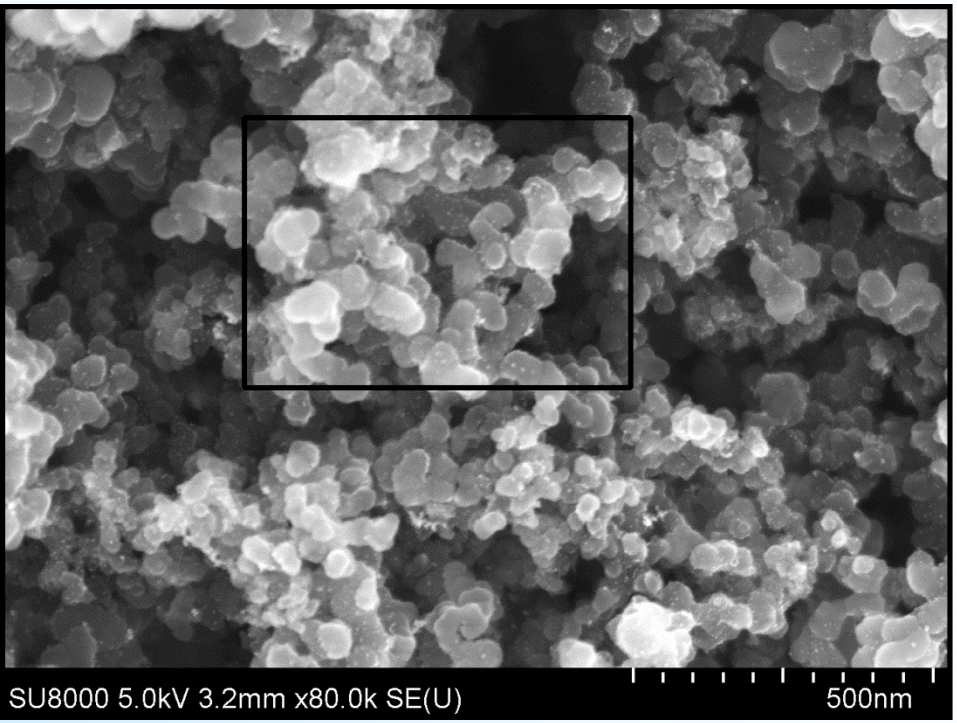
Электроды ТЭ: ГДС + АС

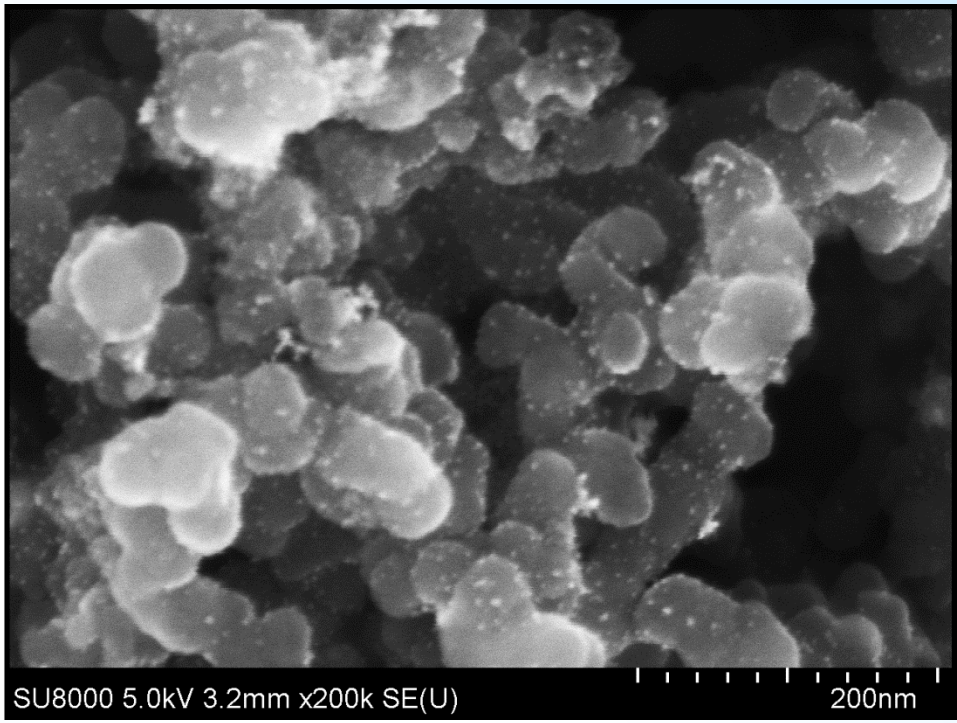


4.5 × 3 mm

Углеродная ткань + напыленная дисперсия частиц PTFE и Pt @ C

Типичный вид поверхности АС





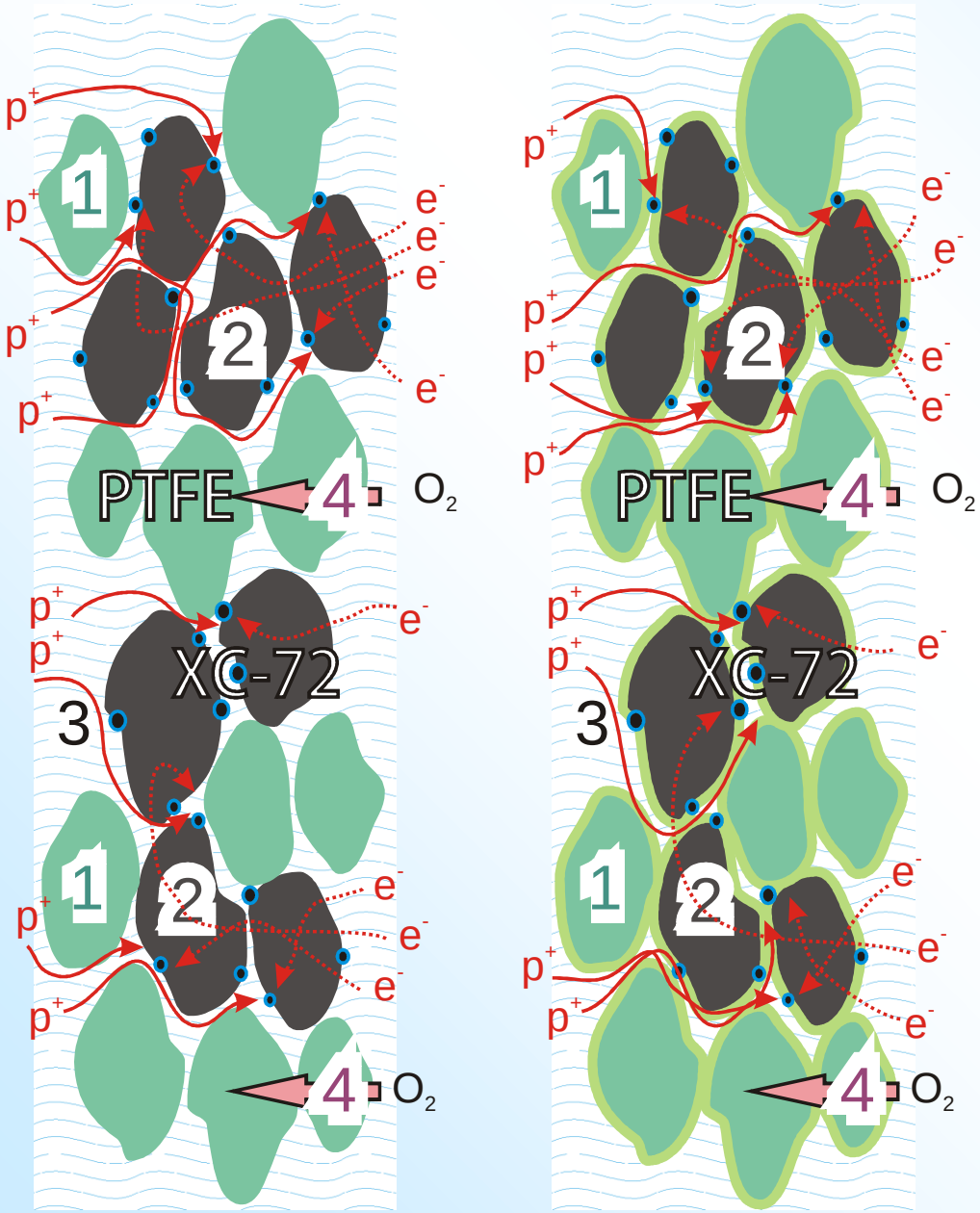
Напыленная дисперсионная смесь частиц Pt @ C (Vulcan XC 72r)
И ПТФЭ как связующего

Elmanovich *et al*. // *Int. J. Hydrogen Energy.* **2013**, *38*, 10592

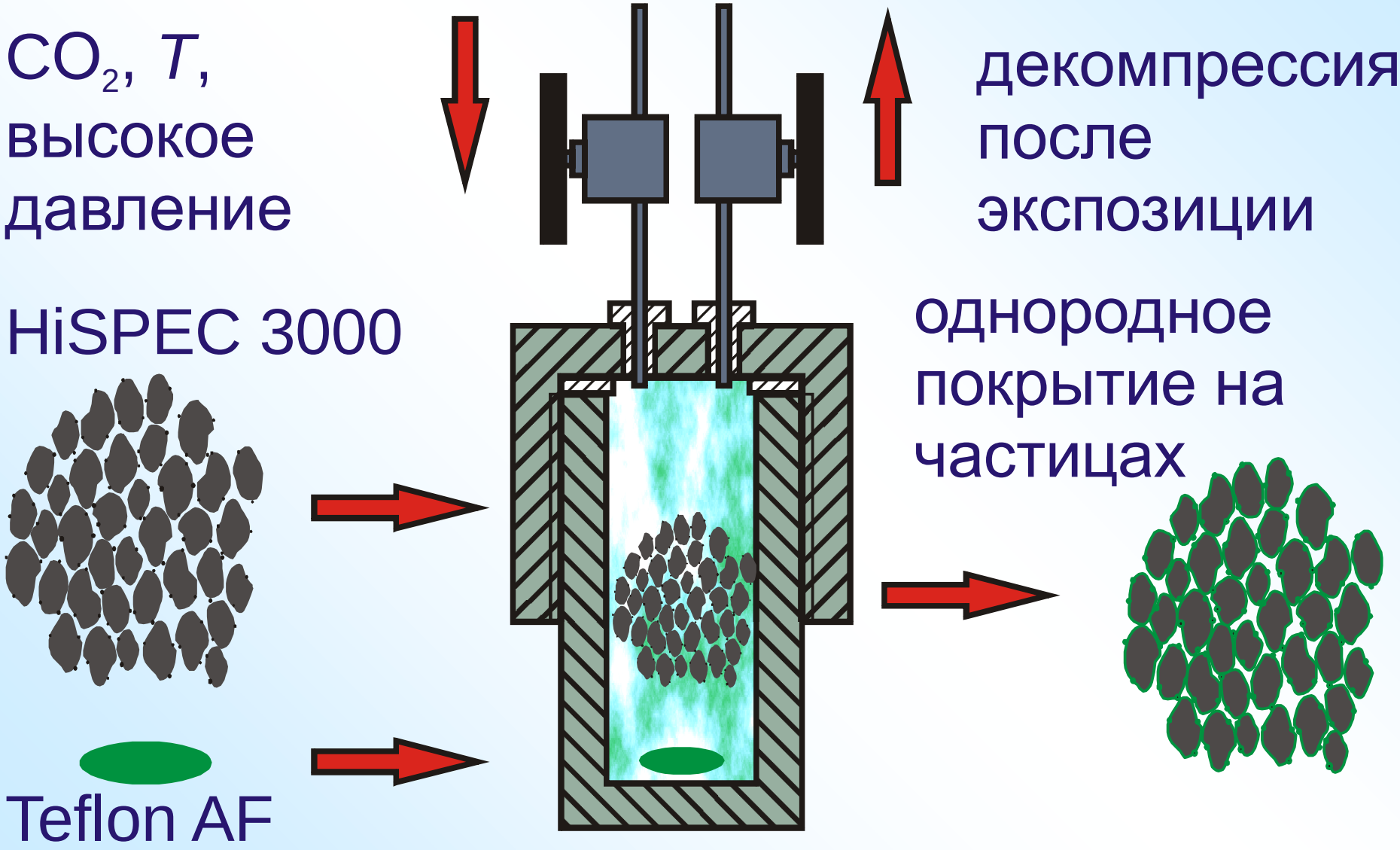
Основные ориентиры

- Снижение загрузки платины в электродах
  - Повышение эффективности использования платины
    - Дизайн структуры и состава (введение добавок) активных слоев: расширение эффективной области трехфазной границы, снижение потерь в активных слоях, устранение эффектов «отравления»
- Уменьшение интенсивности деградационных процессов
  - Подбор стабильного электропроводящего носителя (не углеродного?), прочно удерживающего платиновые частицы
  - Анализ влияния других компонент активных слоев (полимерные гидрофобизаторы, различные добавки) на деградационные процессы

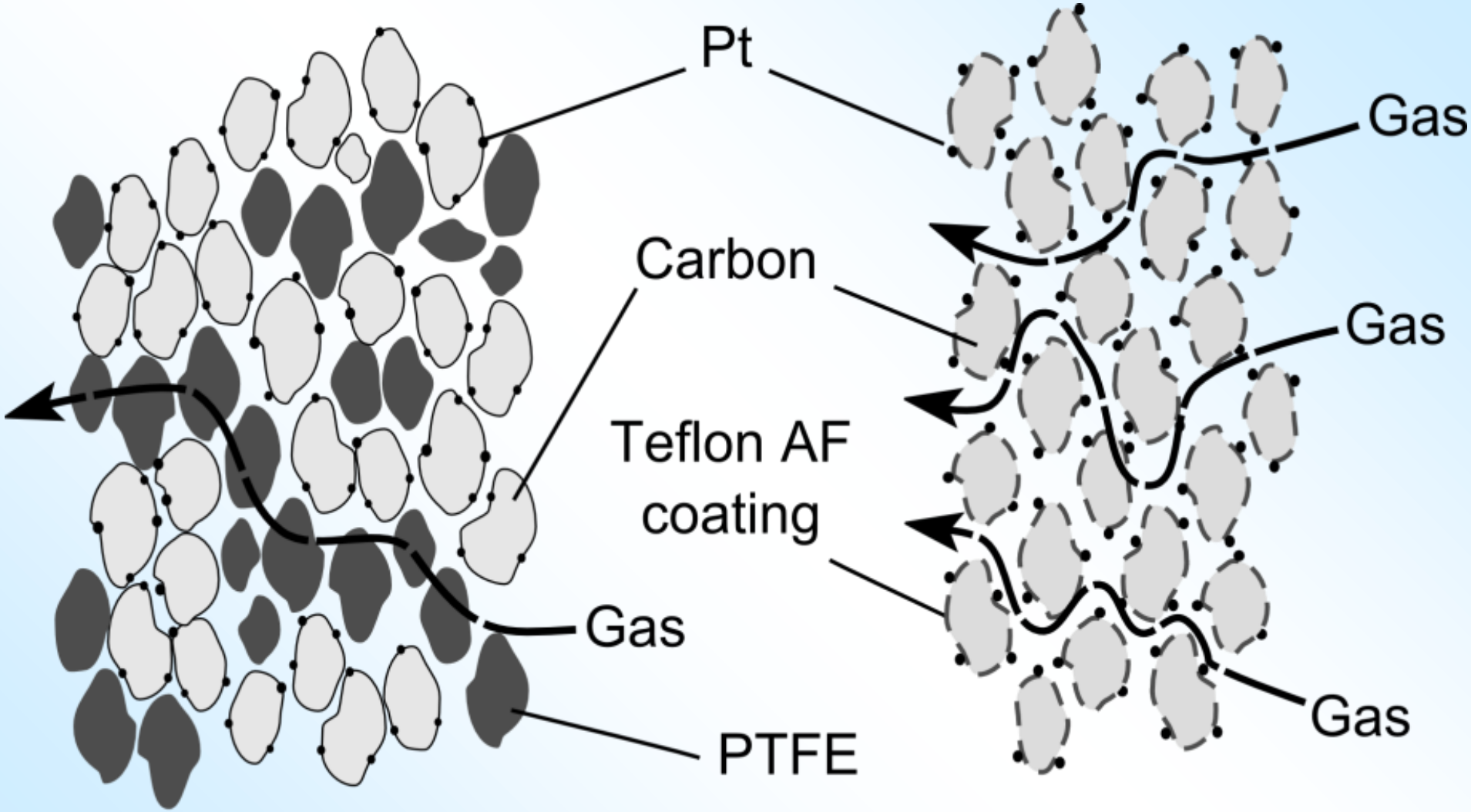
Дизайн активных слоев



Осаждение Teflon AF из растворов в ск CO_2



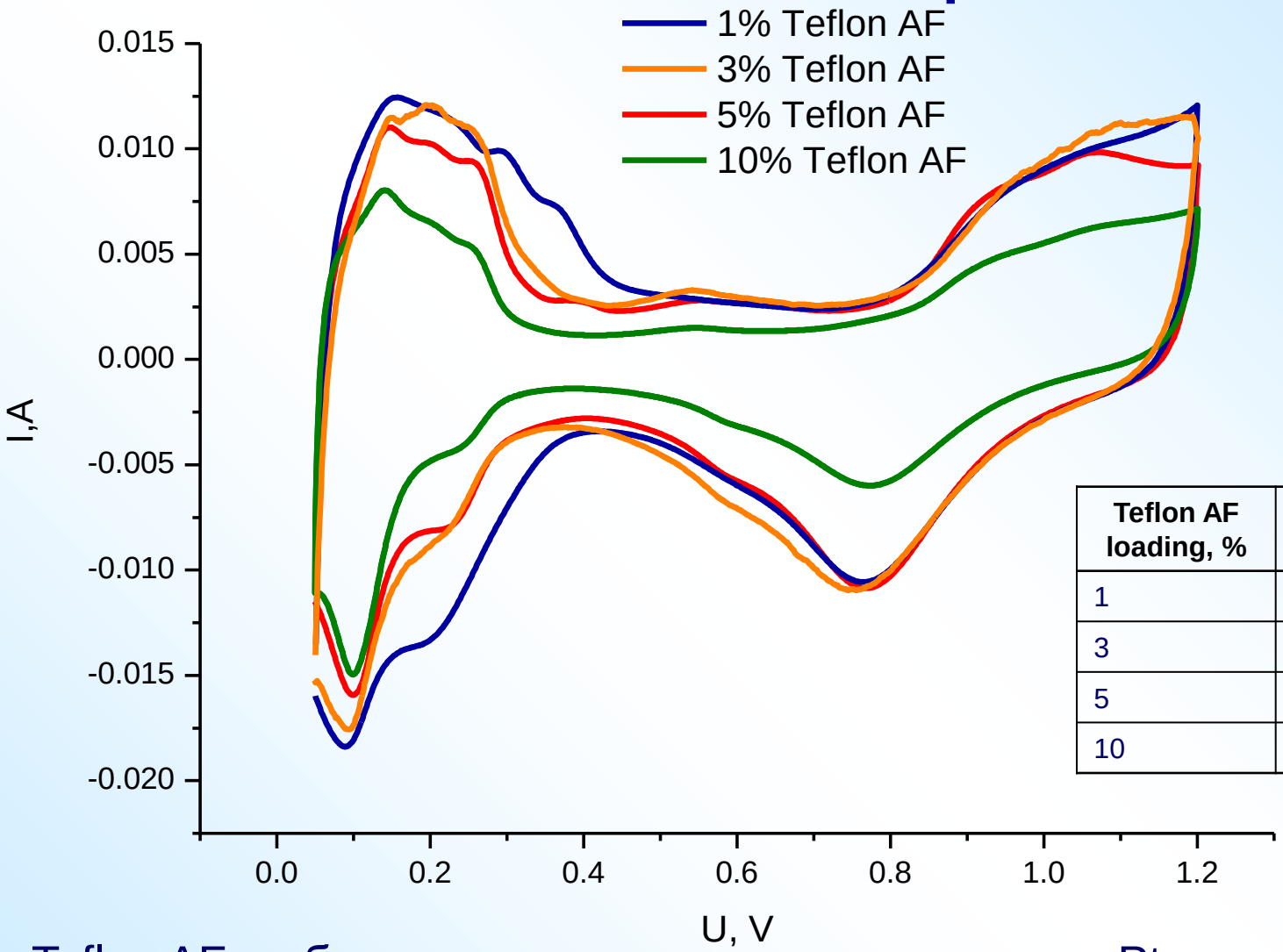
Перколяция фторполимерной фазы в АС



Концепция автоматической перколяции посредством тонкопленочного дизайна

Elmanovich *et al*. // *Int. J. Hydrogen Energy.* **2013**, *38*, 10592

Доступность поверхности Pt, ЦВ, модельный электрод

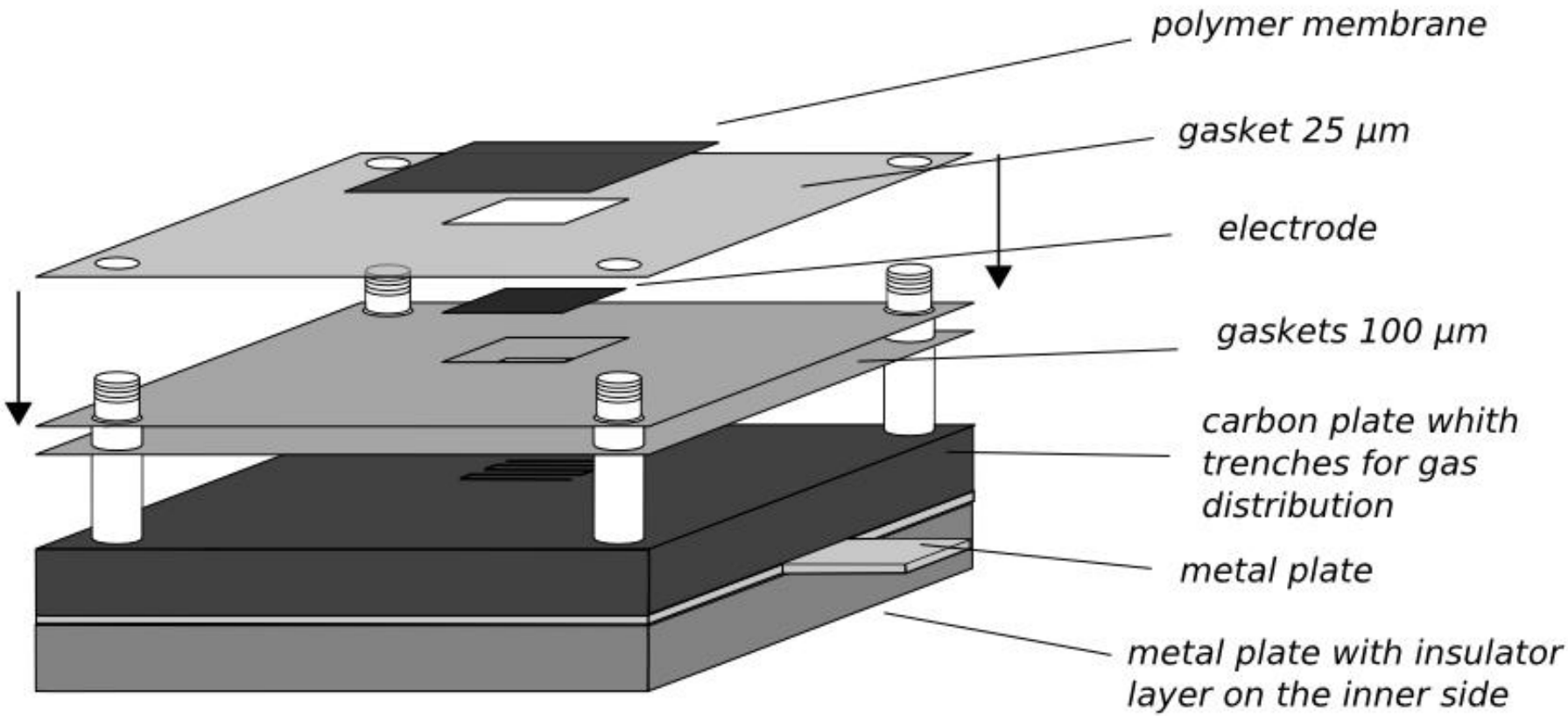


Teflon AF loading, %	SSA, $m^2\ g^{-1}$
1	56
3	42
5	36
10	26

Пленка Teflon AF не блокирует существенно поверхность Pt при загрузках 3-5%

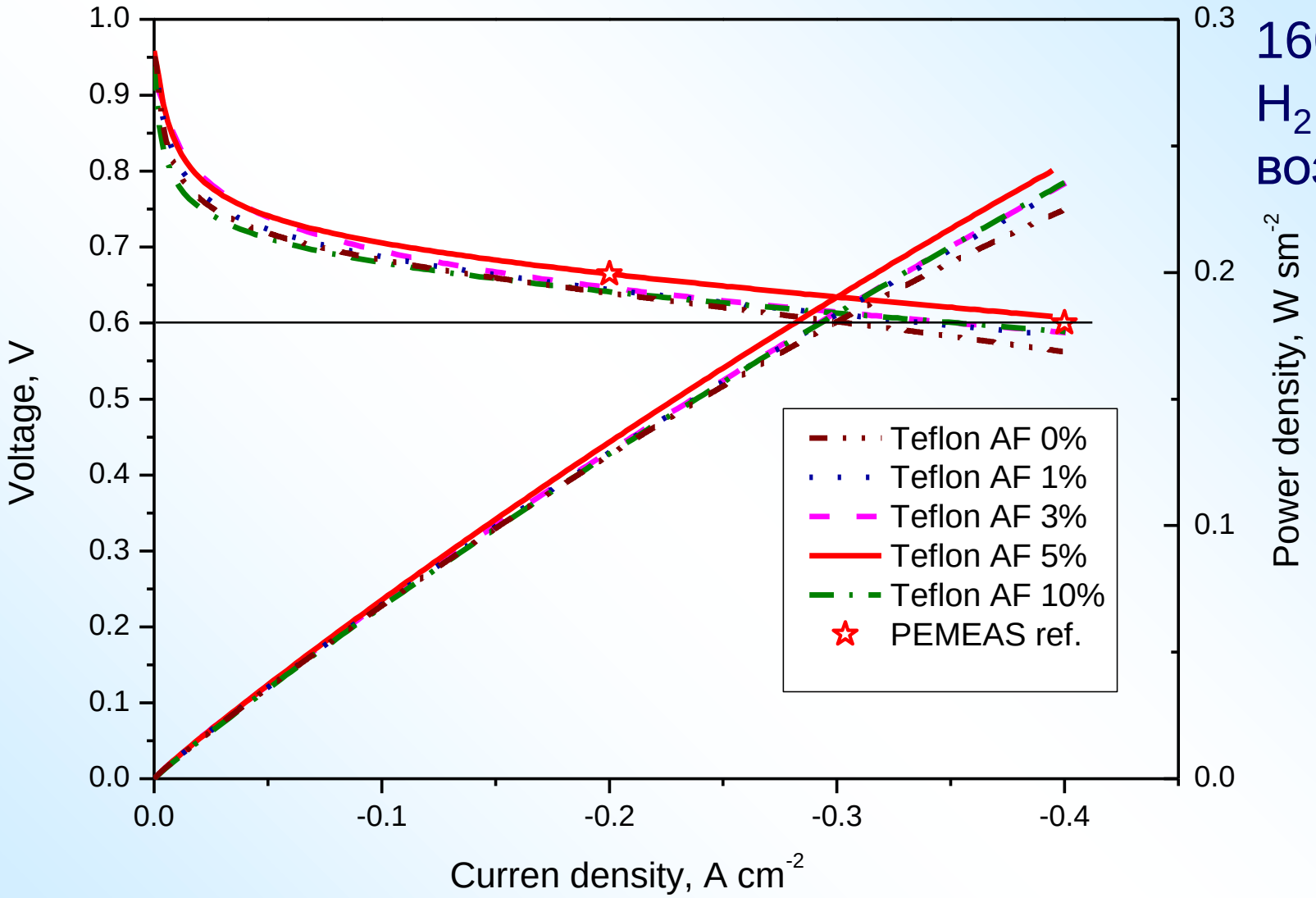
Elmanovich *et al*. // *Int. J. Hydrogen Energy.* **2013**, *38*, 10592

Тестирование в МЭБ



Мембрана: ПБИ (из МЭБ Celtec P-1000)
ГДС: углеродная бумага Toray TGP-H-090 (280 мкм)
АС: катализатор JMFC HiSPEC 3000 с пленкой Teflon AF, нанесенной из раствора в ск CO_2

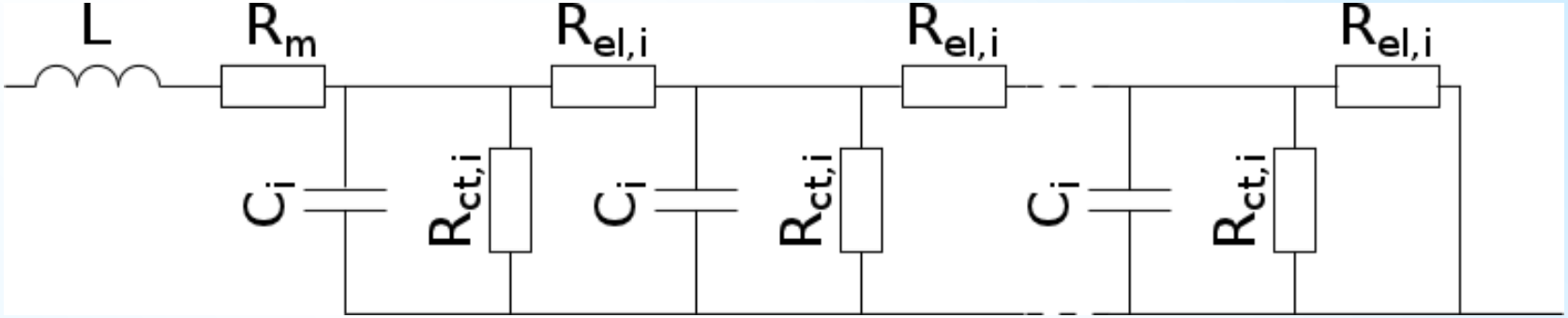
Производительность МЭБ с Teflon AF в АС

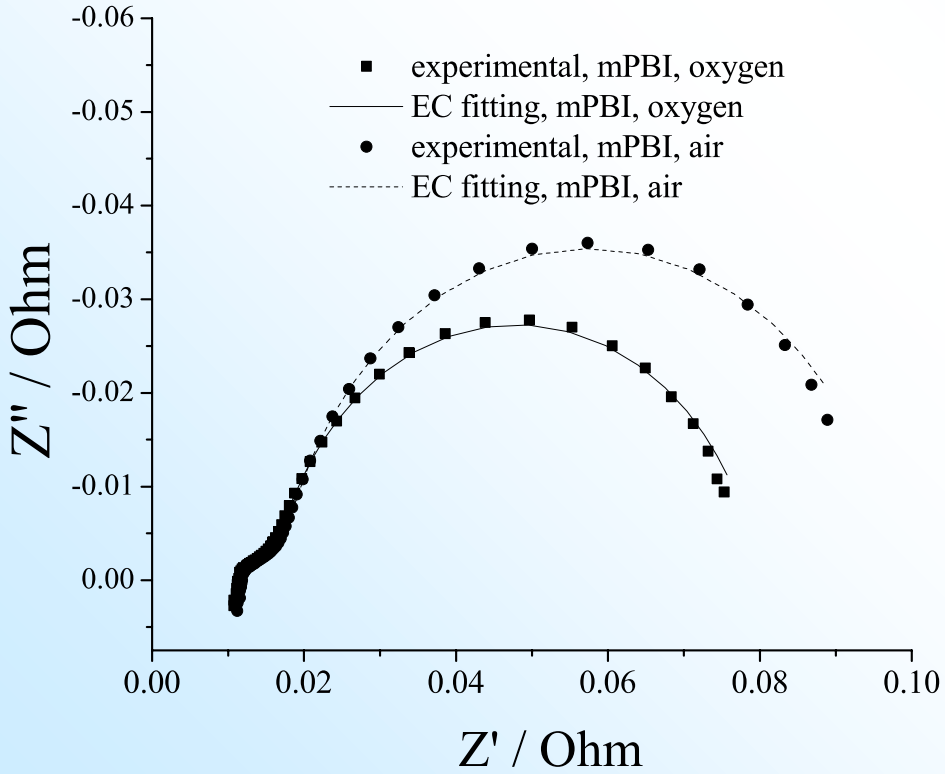


Наилучшая производительность при ~5% загрузке Teflon AF, сопоставление с МЭБ PEMEAS

Elmanovich *et al*. // *Int. J. Hydrogen Energy.* **2013**, *38*, 10592

Импедансная спектроскопия

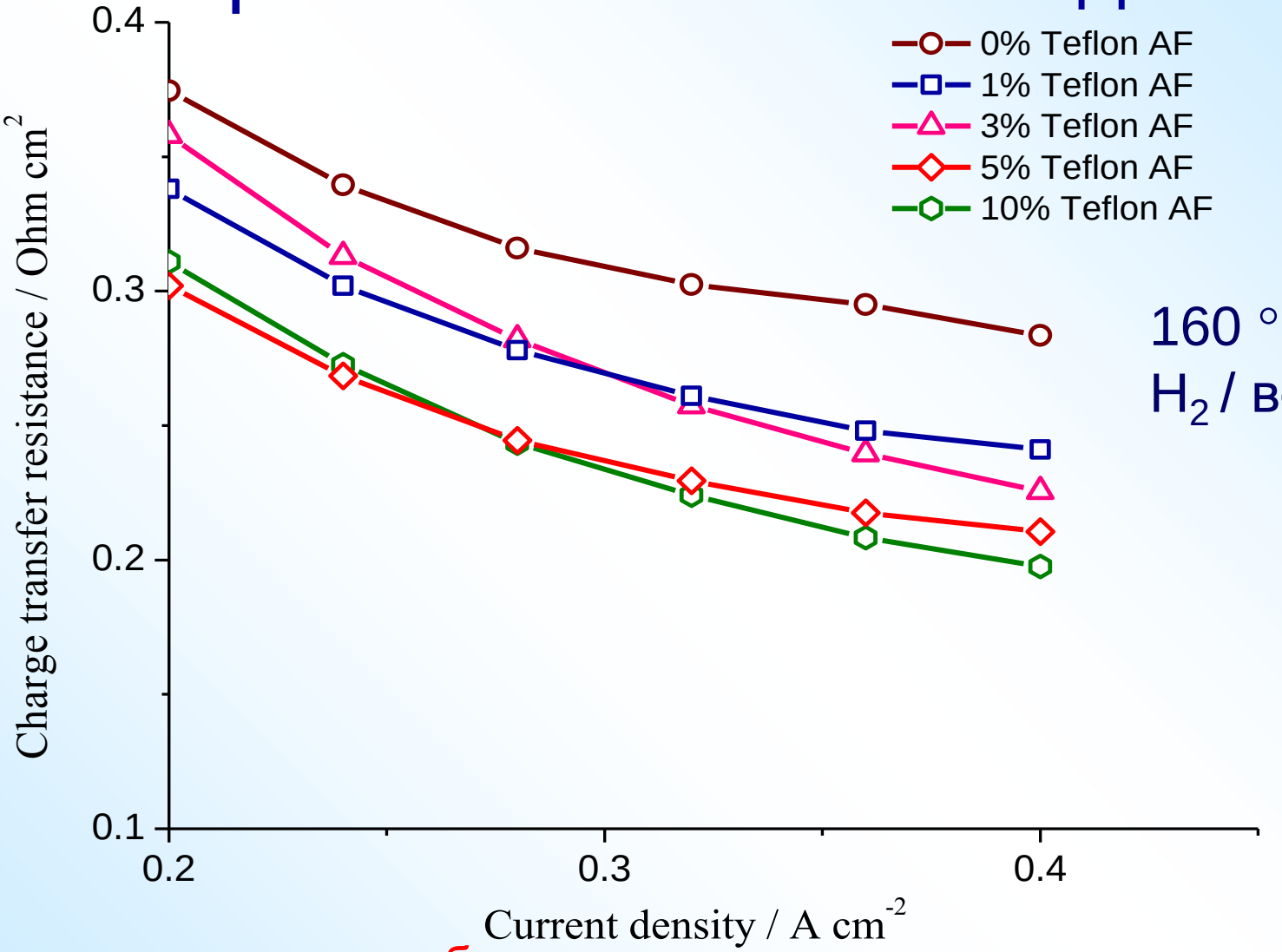




Эквивалентная цепь с длинной линией для моделирования распределенного характера импеданса активного слоя катода, включая сопротивление мембраны (R_m), распределенное омическое сопротивление активного слоя катода ($R_{el,i}$), поляризационное сопротивление на катоде ($R_{ct,i}$), емкость границы раздела катода (C_i), индуктивность контактов (L)

Kondratenko *et al*. // *Int. J. Hydrogen Energy.* **2012**, *37, 2596–3602*

Эффективное поляризационное сопротивление в АС катода



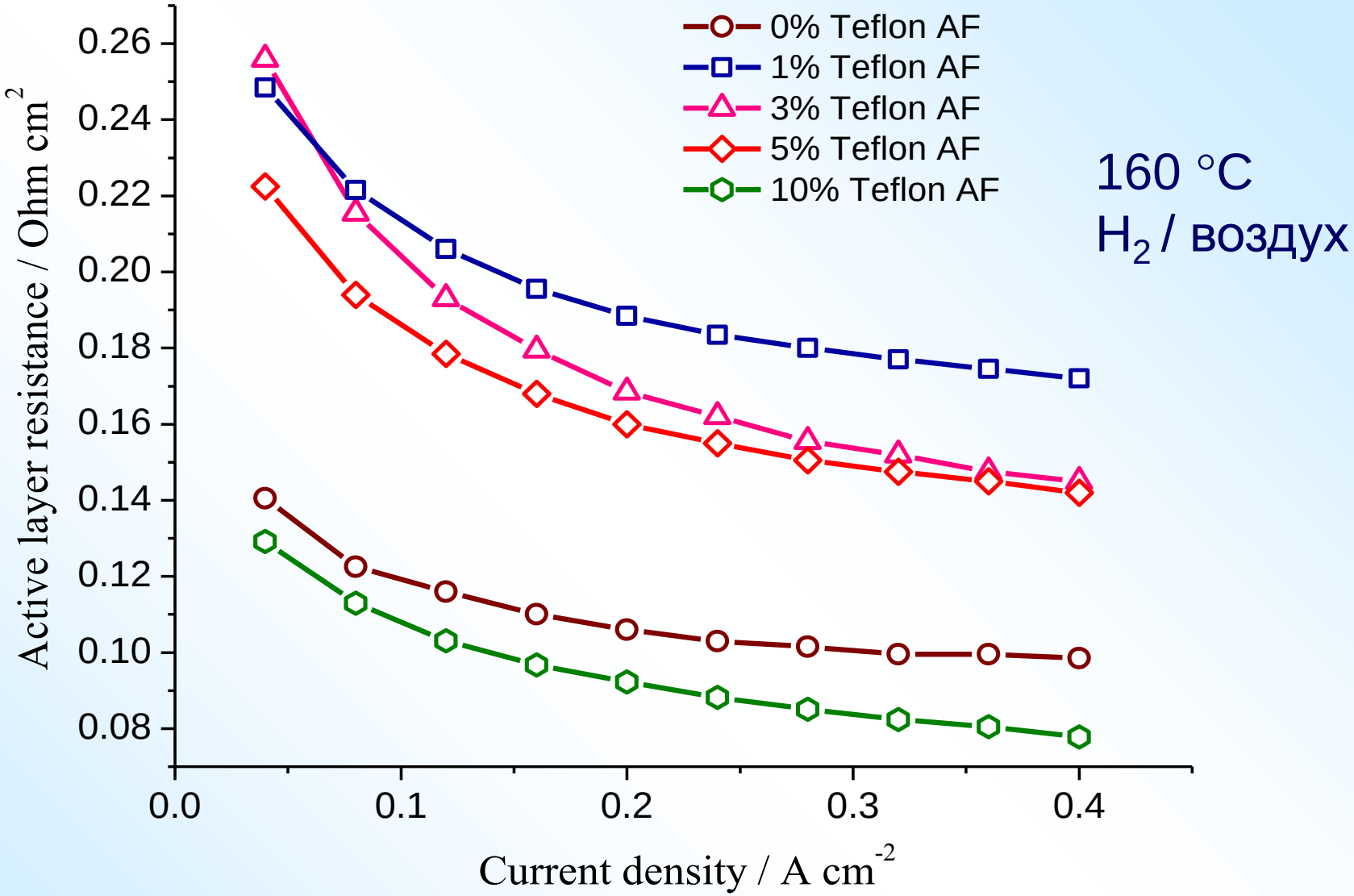
160 °C

H_2 / воздух

Катодная реакция протекает более оптимально с увеличением загрузки Teflon AF(транспорт кислорода)

Elmanovich *et al*. // *Int. J. Hydrogen Energy.* **2013**, *38*, 10592

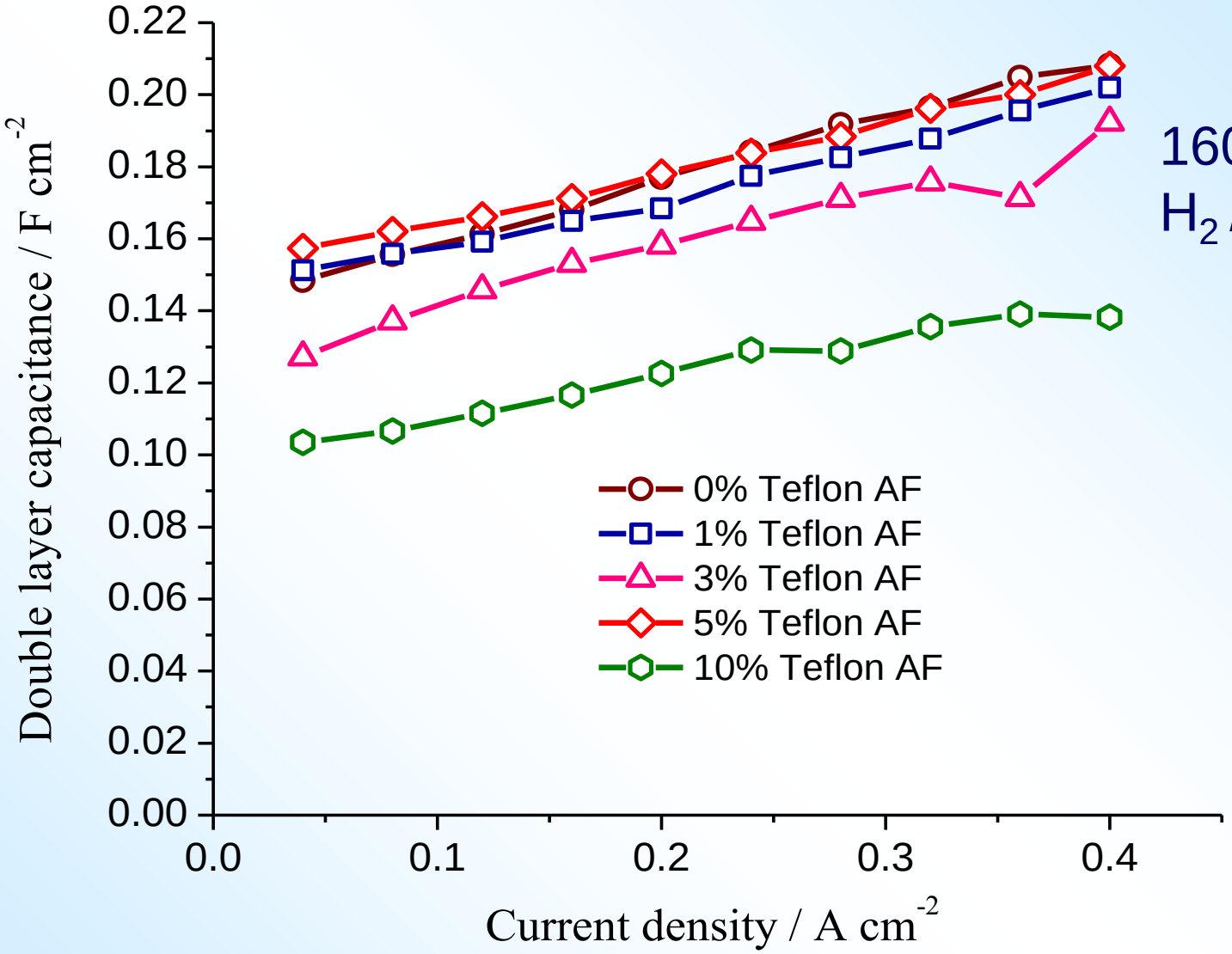
Распределенное протонное сопротивление в АС



Немонотонная зависимость от загрузки Teflon AF: ограниченное проникновение электролита в АС при высоких степенях тефлонизации

Elmanovich *et al*. // *Int. J. Hydrogen Energy.* **2013**, *38*, 10592

Емкость границы раздела АС катода

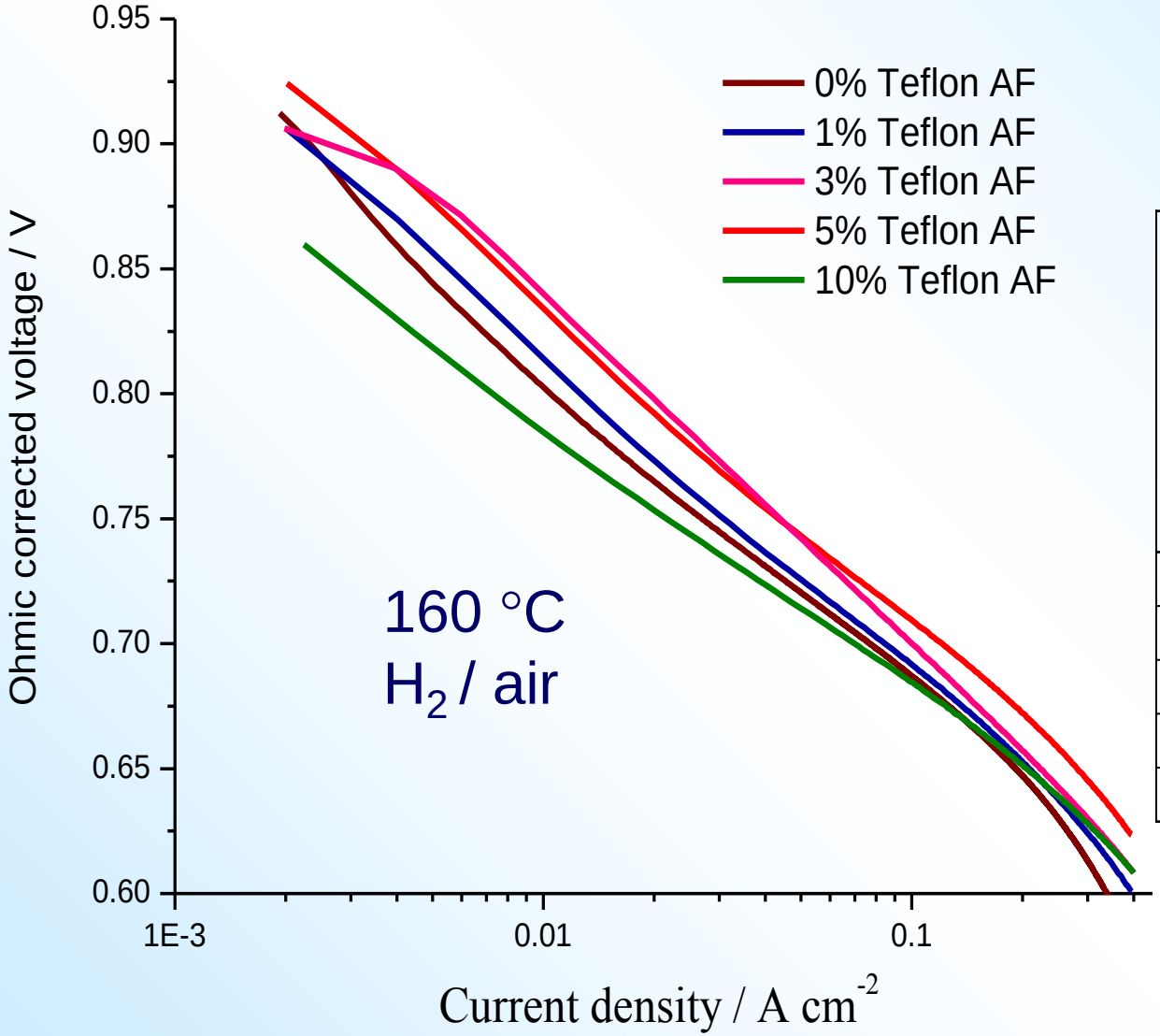


160 °C
H_2 / воздух

Индикатор ограниченного проникновения электролита в АС при высоких степенях тефлонизации

Elmanovich *et al*. // *Int. J. Hydrogen Energy.* **2013**, *38*, 10592

Поляризационные кривые, *iR*-коррекция



$$\Delta V = A \log (i / i_0)$$

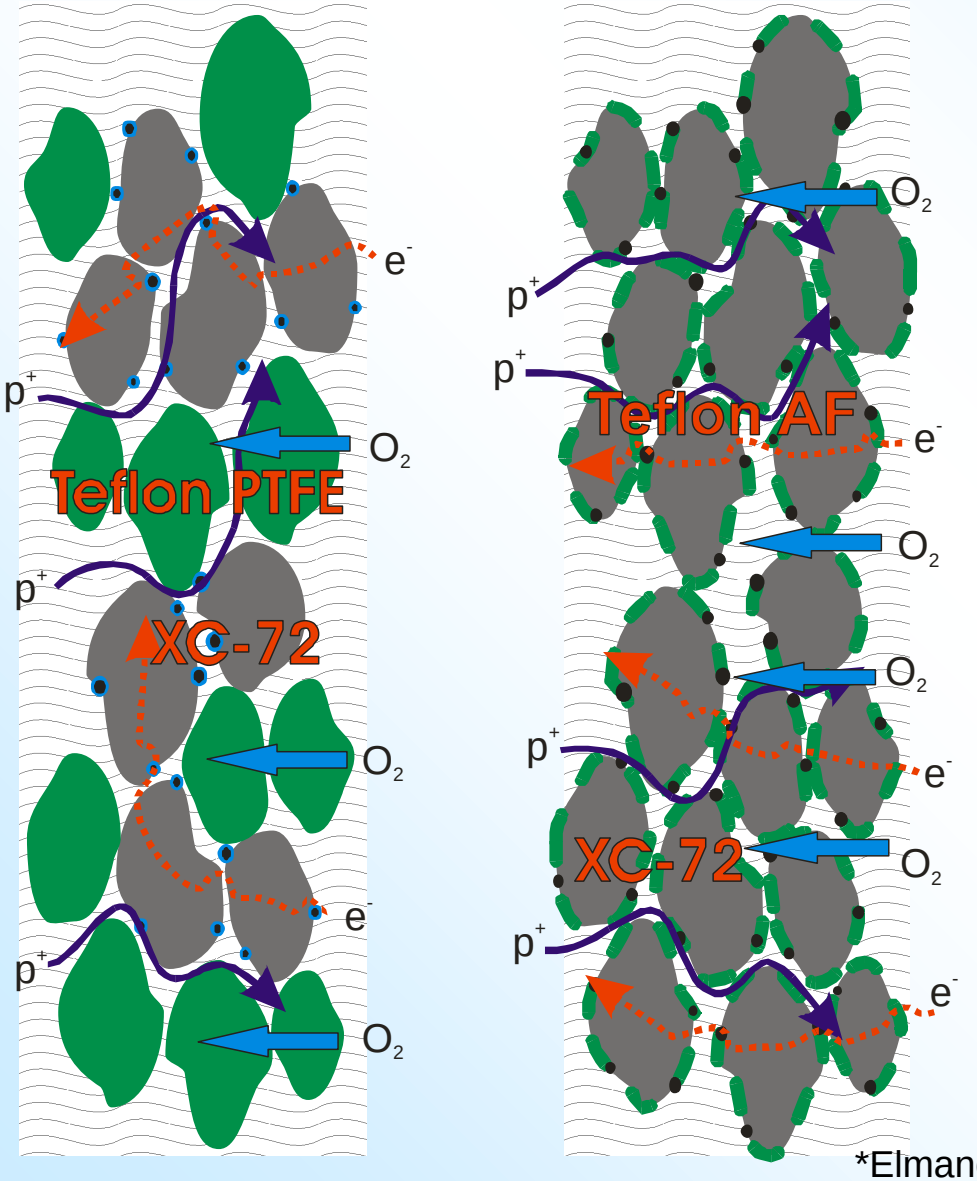
Загрузка Teflon AF, %	Эффективный тафелевский наклон, мВ/дек	Эффективная плотность тока обмена на см^2 поверхности Pt , А см$^{-2}$
0	120	3 E-8
1	120	3 E-8
3	140	20 E-8
5	120	10 E-8
10	100	1 E-8

A ≈ 2.3 RT / F = 86 mV/dec at 160 °C
[Neyerlin et al. // J. Power Sources 2008, 176, 112–117]
[Schmidt & Baurmeister // J. Power Sources 2008, 176, 428–434]

Высокие загрузки Teflon AF: лучше кинетика реакции. Но меньше доступность Pt

Elmanovich *et al*. // *Int. J. Hydrogen Energy.* **2013**, *38*, 10592

Оптимальные количества фторполимера в АС



- Дисперсионный дизайн:
  - **16%, не менее** [Mazur et al. // J. Appl. Electrochem. 2011, 41, 1013–1019]
  - **до 40%** [Mamlouk & Scott // Int. J. Energy Res. 2011, 35, 507-519]
- Тонкопленочный дизайн:
  - **3-5%** [наша работа*]

*Elmanovich *et al*. // *Int. J. Hydrogen Energy.* **2013**, *38*, 10592

Растворимый в СК CO_2 прекурсор платины

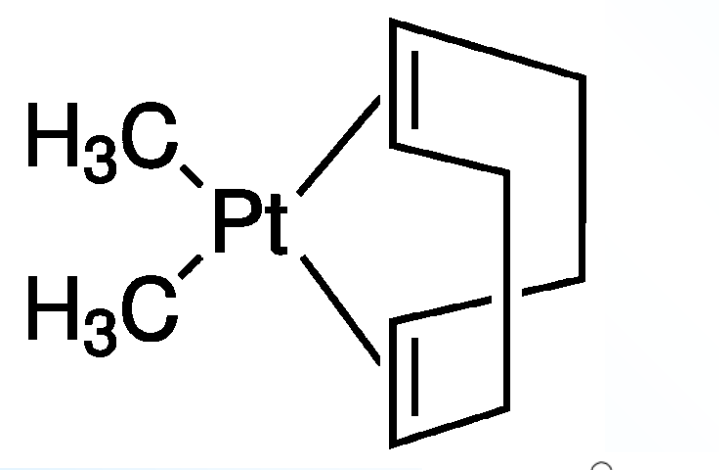
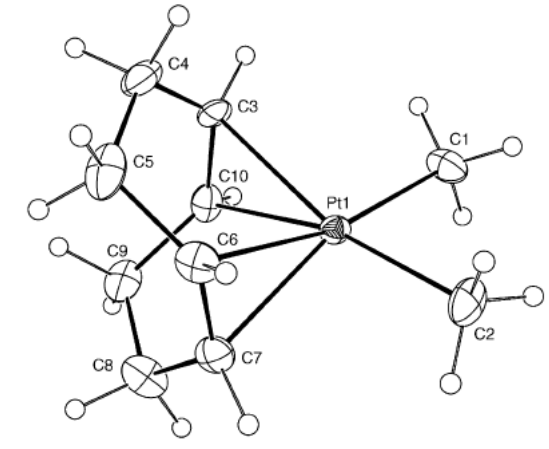


Table 3. Solubility of Pt(cod)(me)$_2$ in Carbon Dioxide

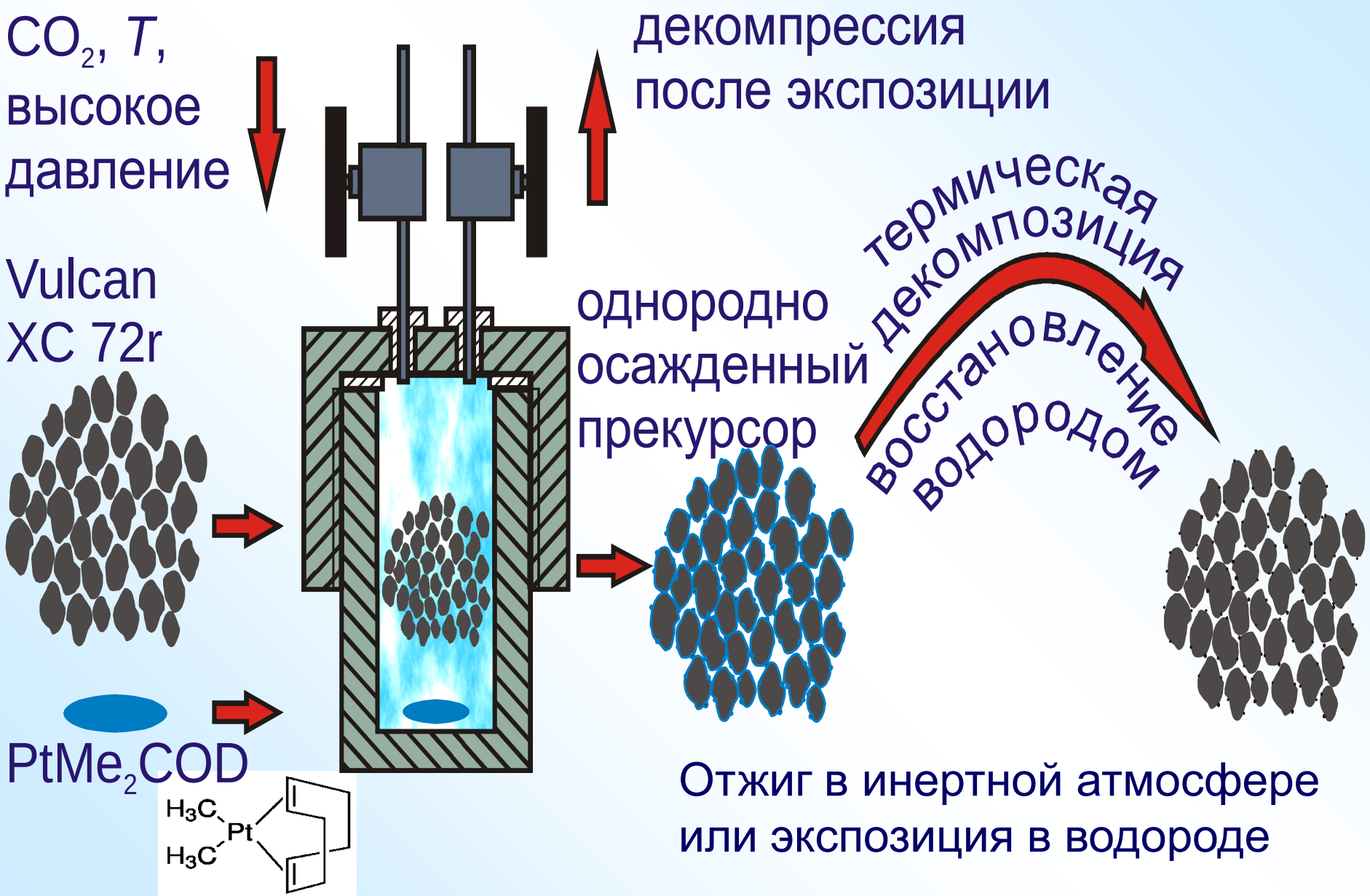
temperature (K)	pressure (MPa)	CO_2 density (kg m^{-3})	solubility (mg cm^{-3})
333	13.9	556.4	3.14
333	15.0	604.1	4.36
333	16.1	640.5	5.81
353	14.0	383.4	1.81
353	15.0	427.2	2.96
353	16.0	468.4	3.98



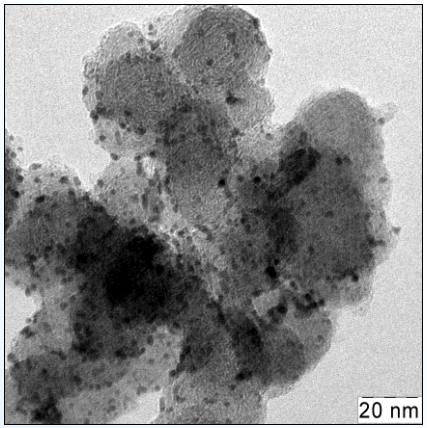
Aschenbrenner *et al.* // *Ind. Eng. Chem. Res*. **2008**, 47, 3150

(1,5-циклооктадиендиметил) платина(II), $C_8H_{12}Pt(CH_3)_2$, коммерческий продукт Aldrich

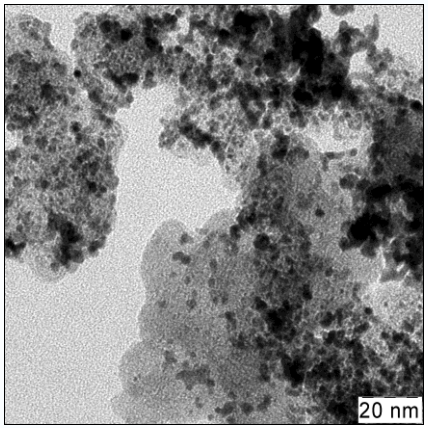
Синтез катализаторов с помощью СК CO_2



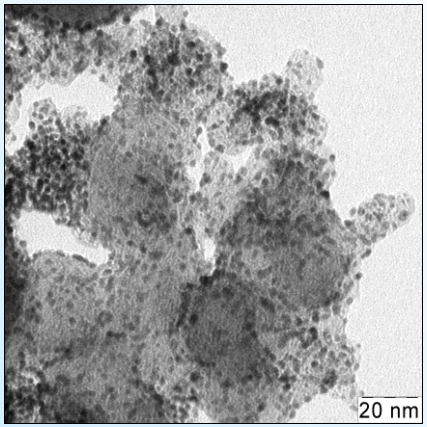
Синтез катализаторов в СК CO_2



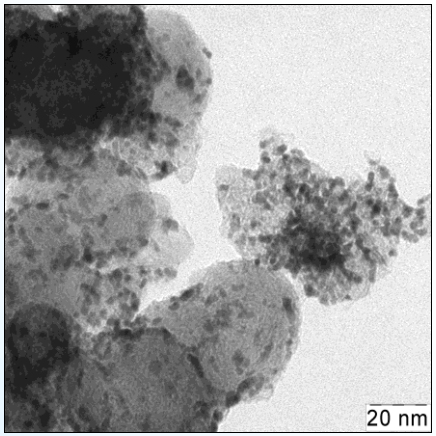
а) HiSpec 3000, 19% Pt



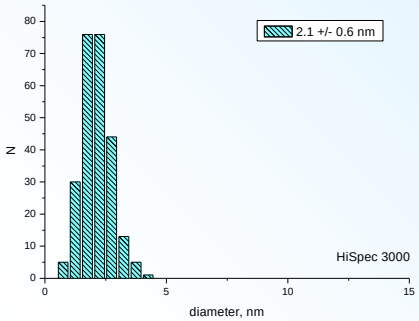
в) HS4000, 38% Pt



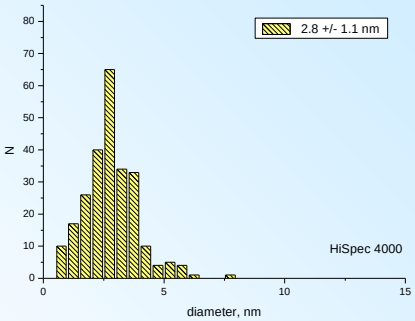
б) А, 20 % Pt



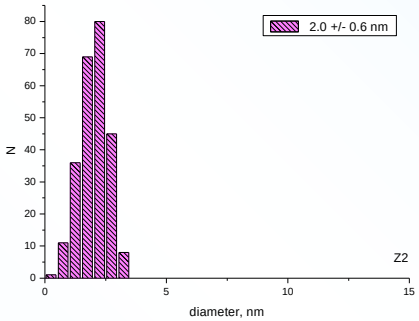
г) Н, 39% Pt



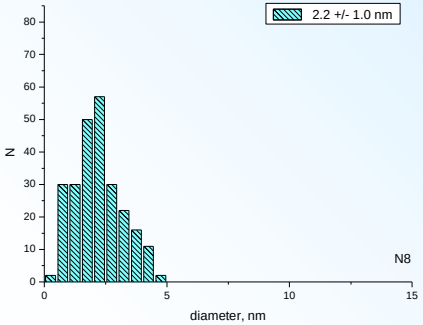
а) Hispec 3000; 19% Pt



в) HiSpec 4000; 38% Pt



б) А, 20% Pt

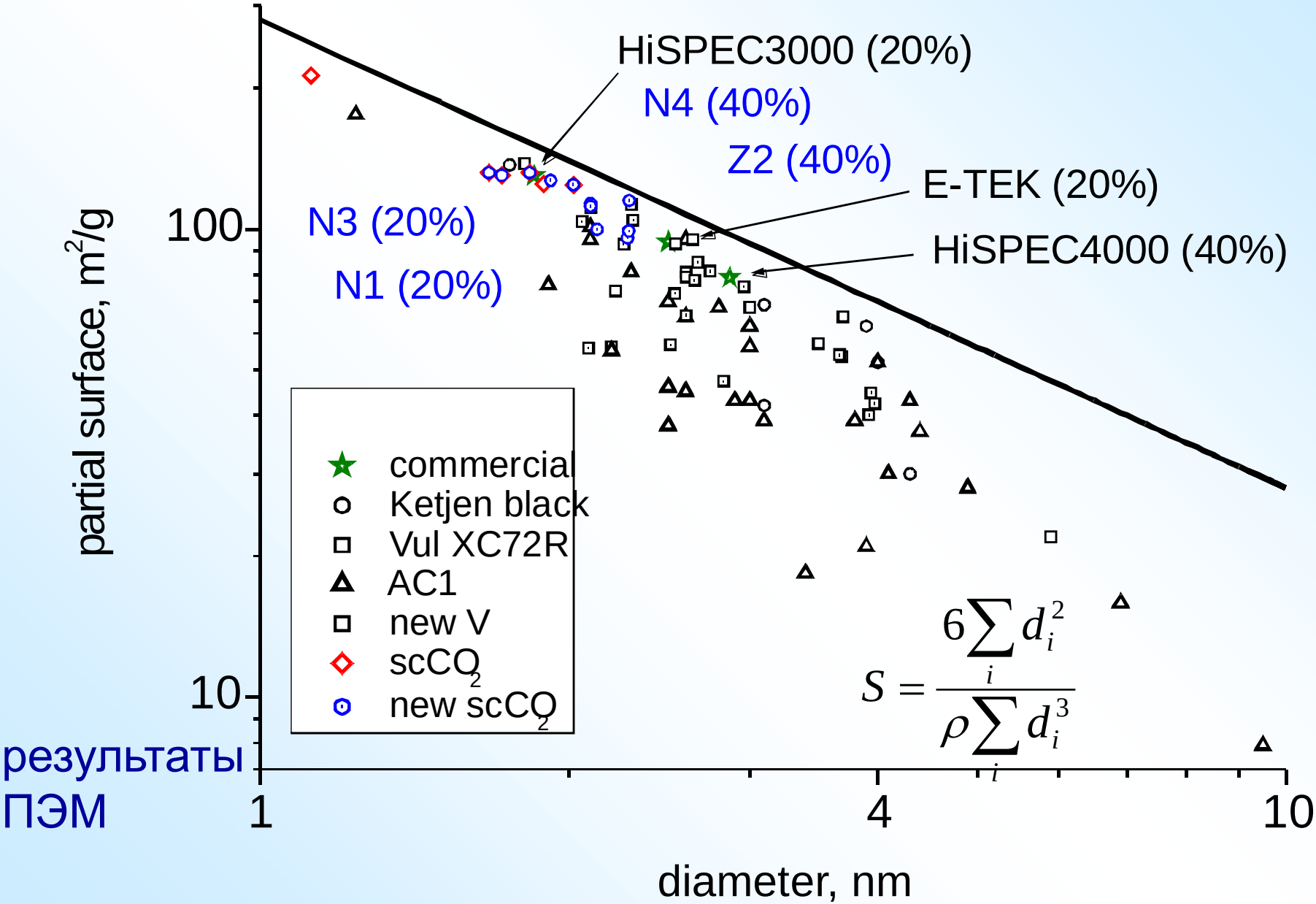


г) Н, 39%

ПЭМ: выше степень однородности, более мелкие и более монодисперсные наночастицы Pt в сравнении с коммерческими аналогами (HiSPECs,Johnson-Matthey) при одинаковой загрузке

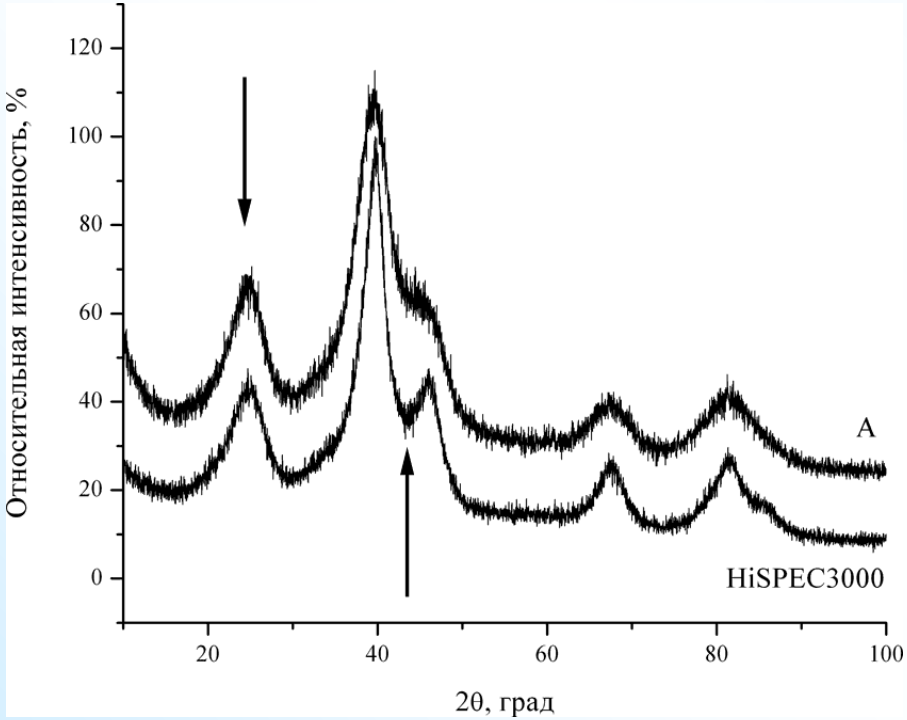
Said-Galiyev *et al*. // *J. Solid State Electrochem.* **2011**, *25*, 623-633

Геометрические параметры наночастиц

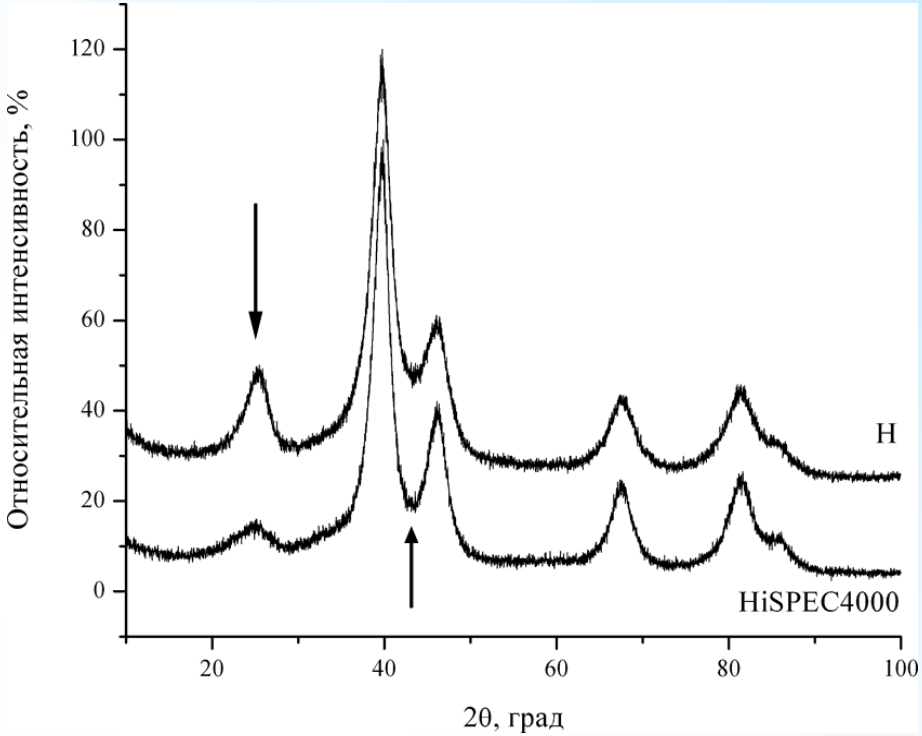


результаты ПЭМ

Синтез катализаторов в СК CO_2



а) A, HiSpec 3000

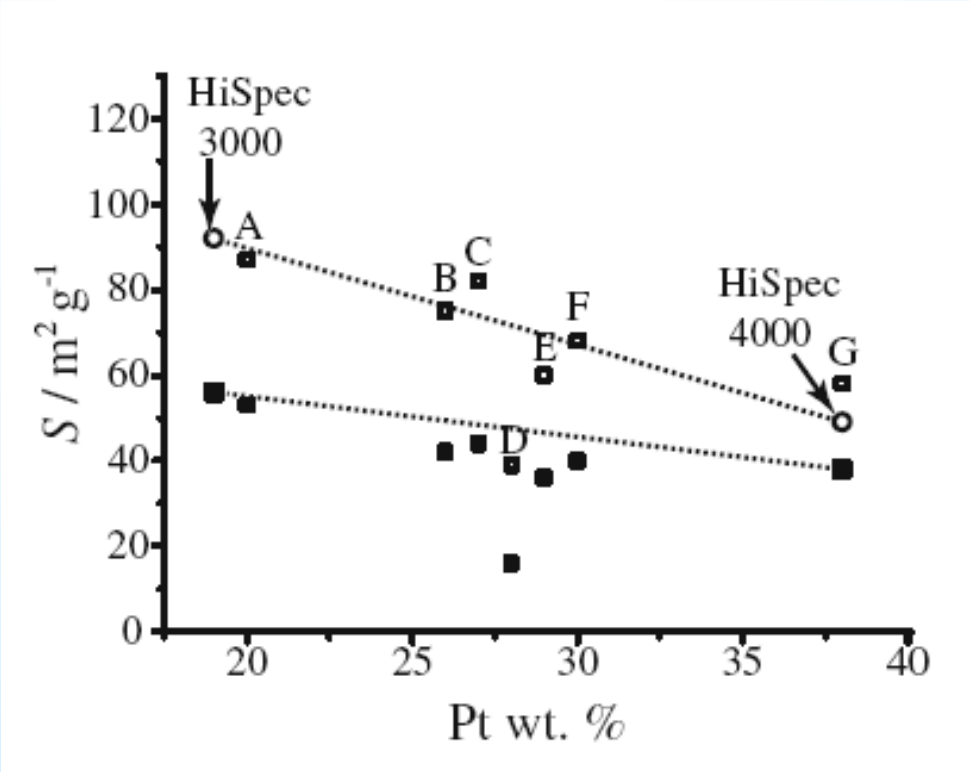


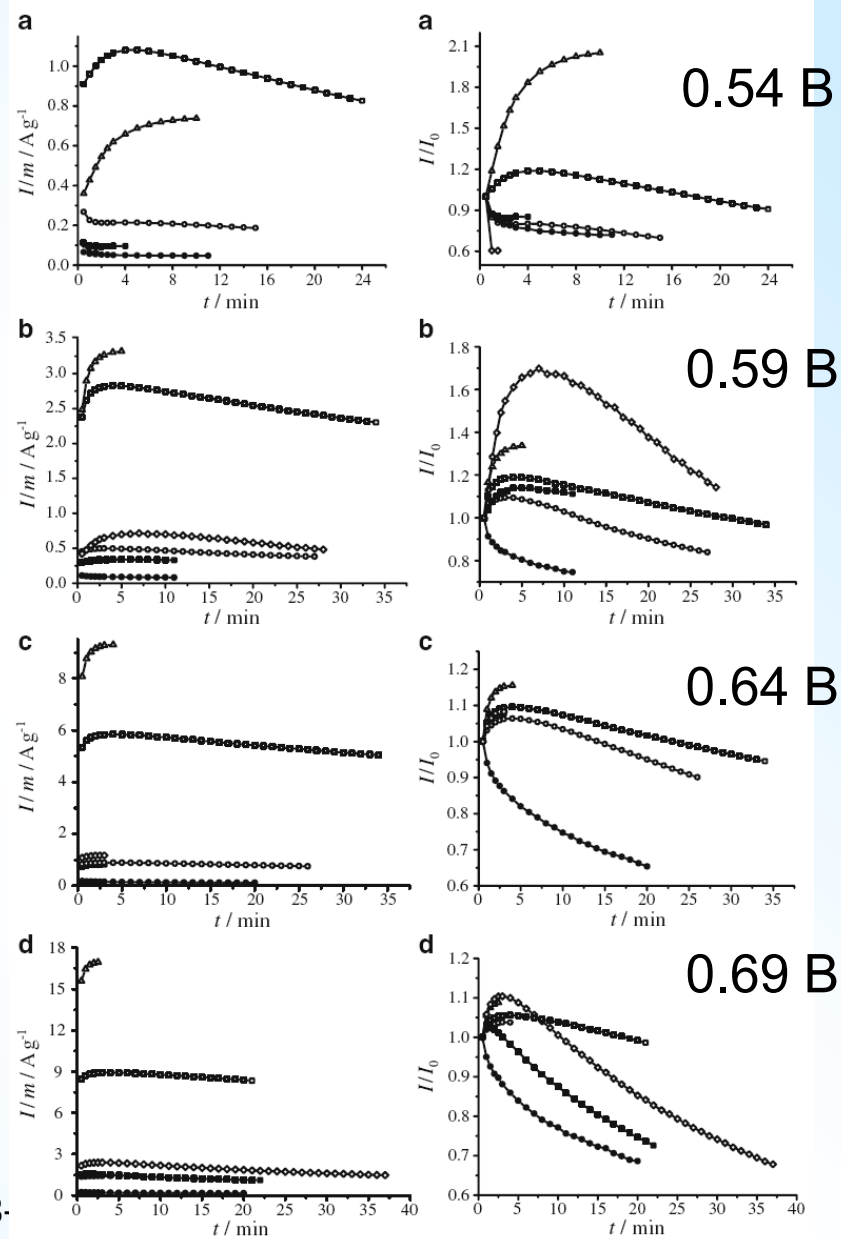
б) H, HiSpec 4000

РДА: меньший размер нанокристаллитов Pt в сравнении с коммерческими аналогами (HiSPECs of Johnson-Matthey Co.) при одинаковой загрузке Pt / C (20% и 40%, соответственно)

Said-Galiyev *et al*. // *J. Solid State Electrochem.* **2011**, *25*, 623-633

Характеристики катализаторов

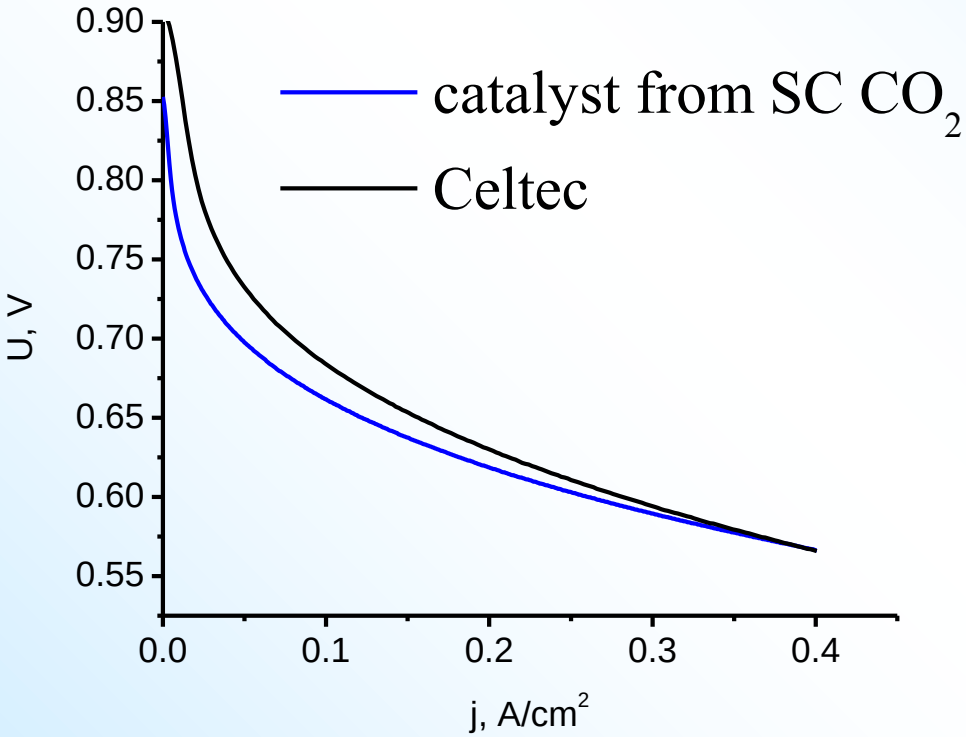




Электрохимически доступная удельная поверхность Pt для СК-образцов в сравнении с аналогами (HiSPECs of Johnson-Matthey Co.) при разной загрузке Pt / C (измерено по адсорбции водорода и CO)

Said-Galiyev *et al*. // *J. Solid State Electrochem.* **2011**, *25*, 623-

Производительность ТЭ с СК CO_2-катализаторами



Поляризационные кривые для ТЭ с катодом, содержащим синтезированный в СК CO_2 Pt катализатор, и референсного ТЭ (Celtec P-1000 MEA), 160 ^oC, H_2/воздух

Удельная поверхность Pt на единицу площади электрода:

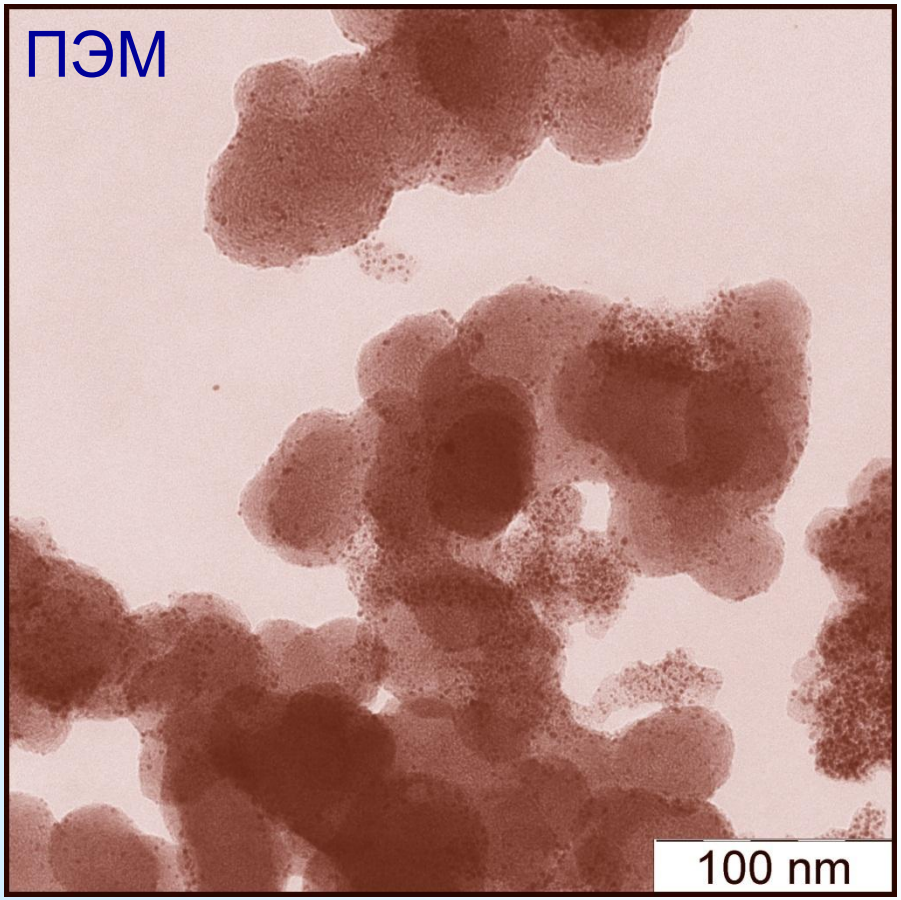
~400 см^2/ см^2 для ТЭ с СК CO_2-катализатором

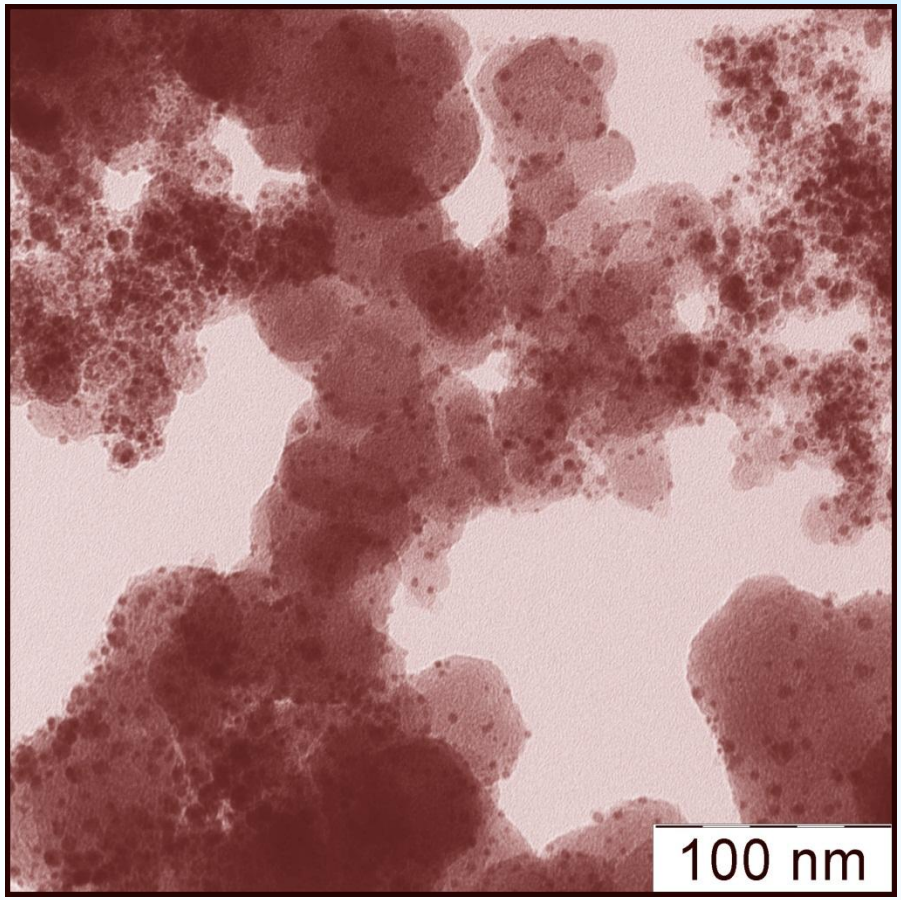
~500 см^2/см^2 для ТЭ на Celtec MEA

НРЦ для Celtec выше, поскольку был меньше кроссовер и больше удельная поверхность Pt, но производительность при 0,4 А/см^2 одинакова

Grigor'ev *et al*. // *Nanotechnologies in Russia* **2011**, *6*, 311

Синтез сплавных катализаторов в СК CO_2



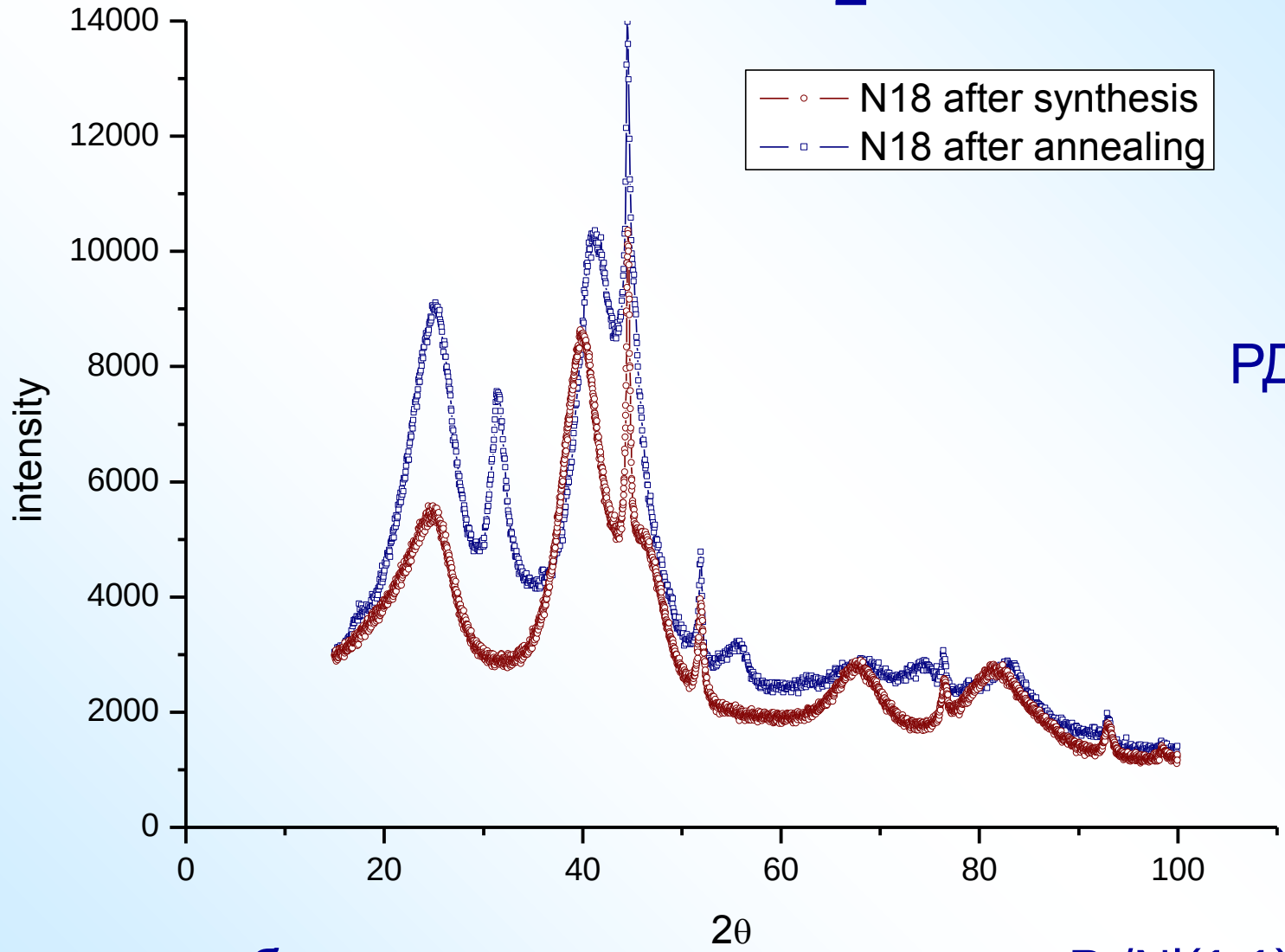


до отжига (800 °C)

после отжига (800 °C)

Смешанные прекурсоры -- Pt : Ni (1 : 1) сплавной катализатор

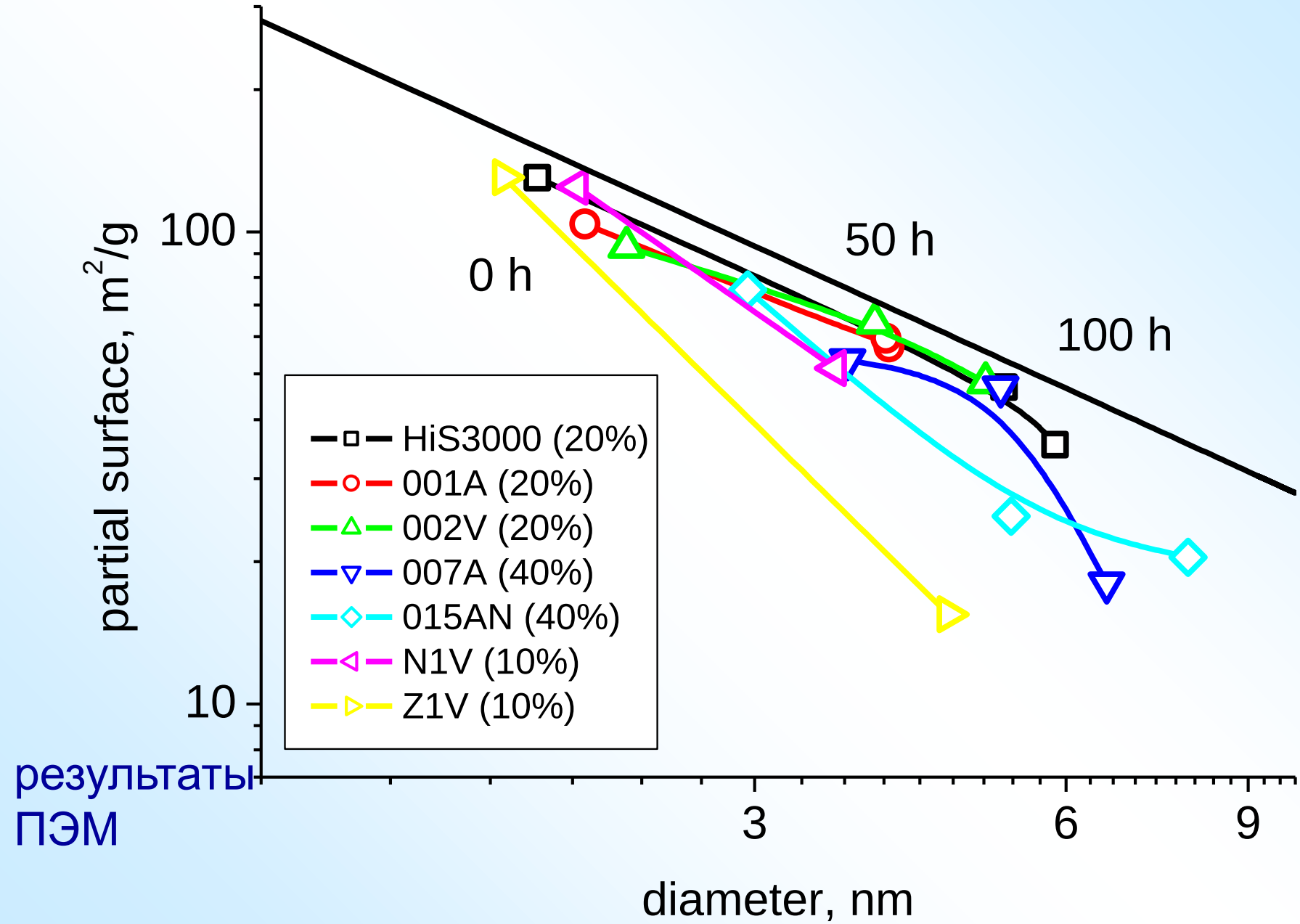
Синтез сплавных катализаторов в СК CO_2



РДА

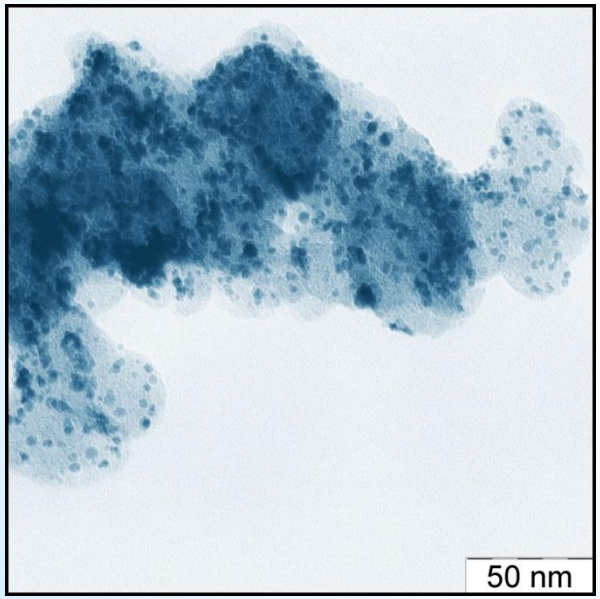
детектирование биметаллических частиц сплава Pt/Ni(1:1), 2-5нм

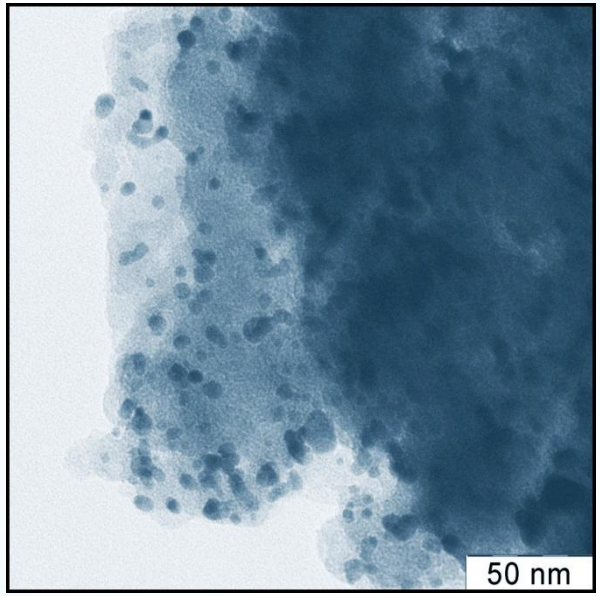
Деградационные испытания, ФК, 150 °C

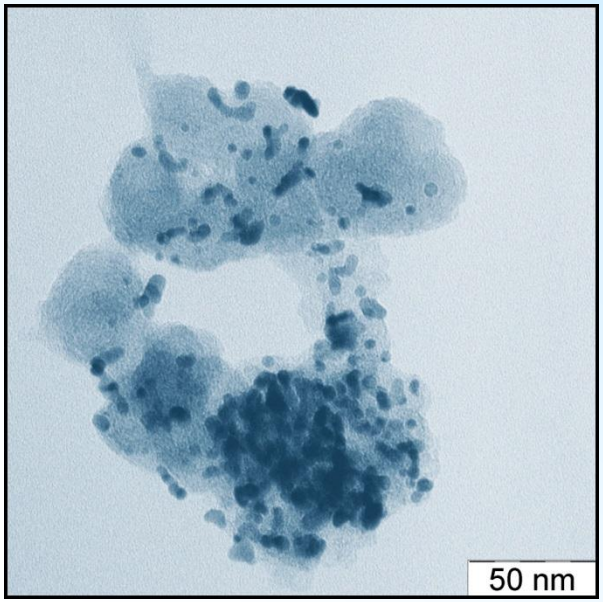


результаты ПЭМ

Морфология частиц Pt в электродах PEMEAS до и после старения в ФК (12 ч, 160 °C)





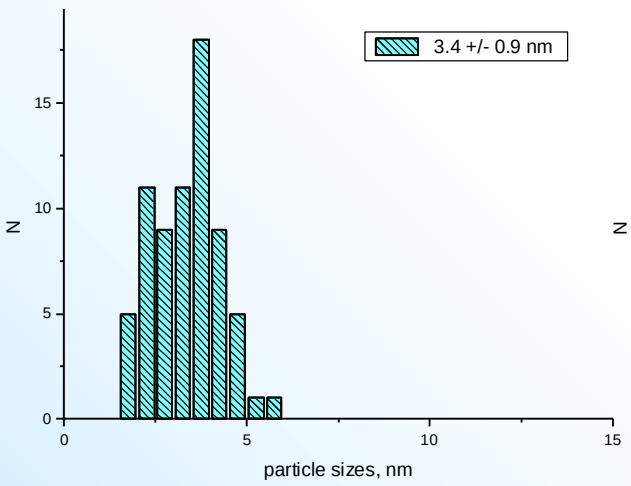


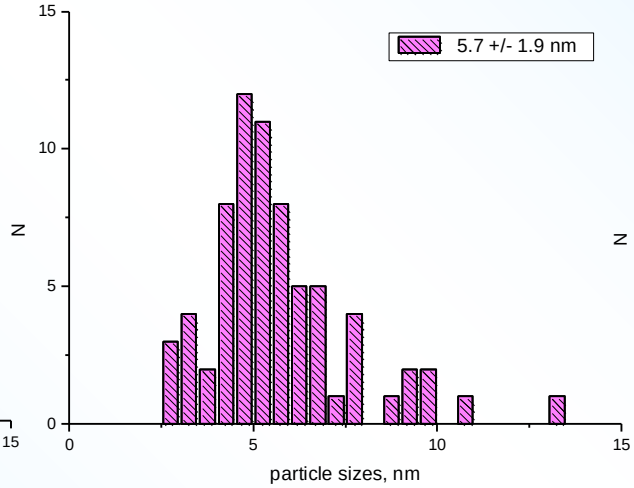
Исходно:
<d> = 3.4 ± 0.9 нм
$S_{уд}$ = 70 м^2/г

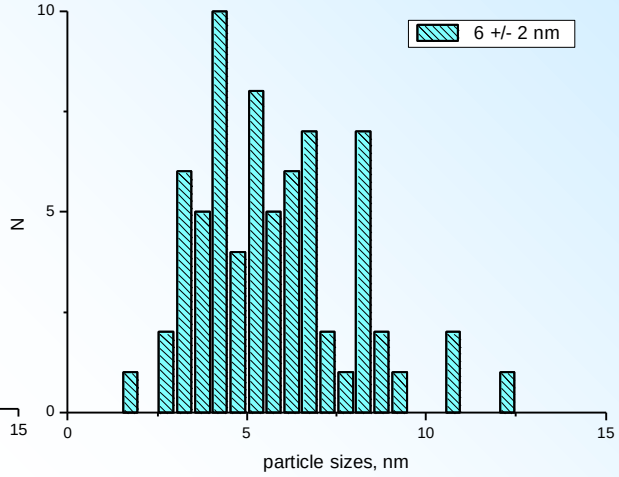
Старение при 0.9 В:
<d> = 5.7 ± 1.9 нм
$S_{уд}$ = 40 м^2/г

Старение при 0.9 В, в ФК добавлен ПБИ:
<d> = 6 ± 2 нм
$S_{уд}$ = 40 м^2/г

Размеры частиц Pt в электродах PEMEAS до и после старения в ФК (12 ч, 160 °C)





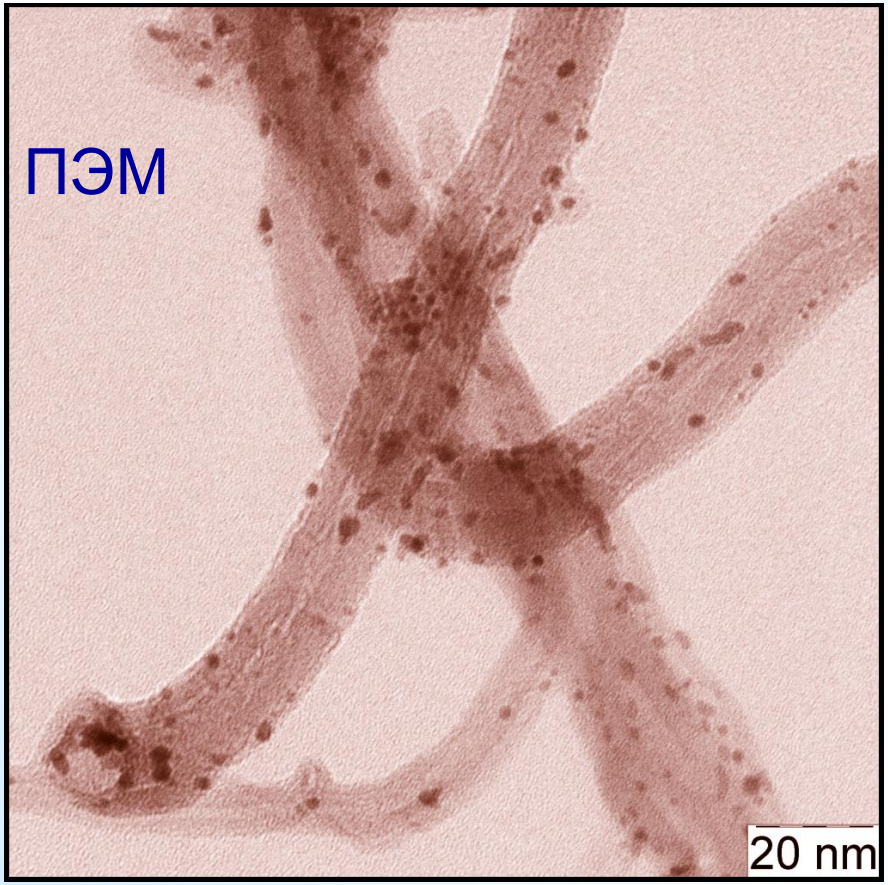


Исходно:
<d> = 3.4 ± 0.9 нм
$S_{уд}$ = 70 м^2/г

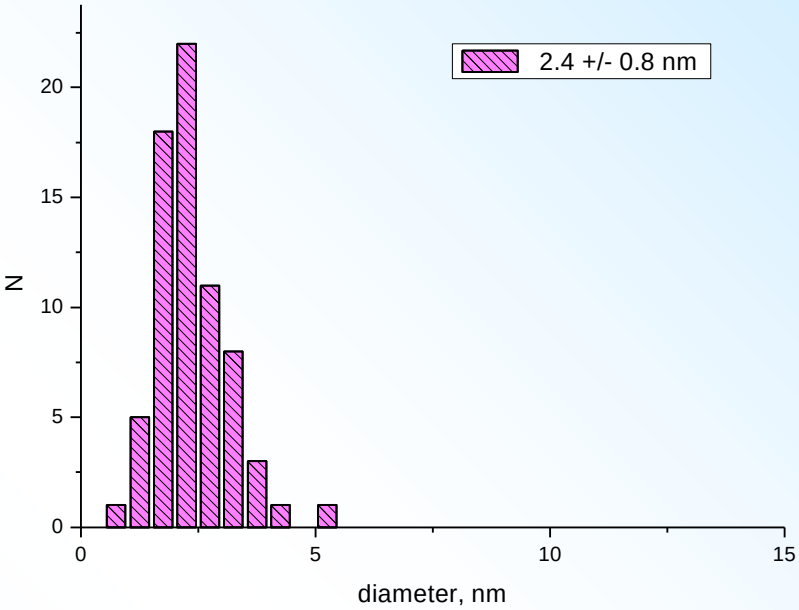
Старение при 0.9 В:
<d> = 5.7 ± 1.9 нм
$S_{уд}$ = 40 м^2/г

Старение при 0.9 В в ФК добавлен ПБИ:
<d> = 6 ± 2 нм
$S_{уд}$ = 40 м^2/г

Синтез катализаторов в СК CO_2



а)

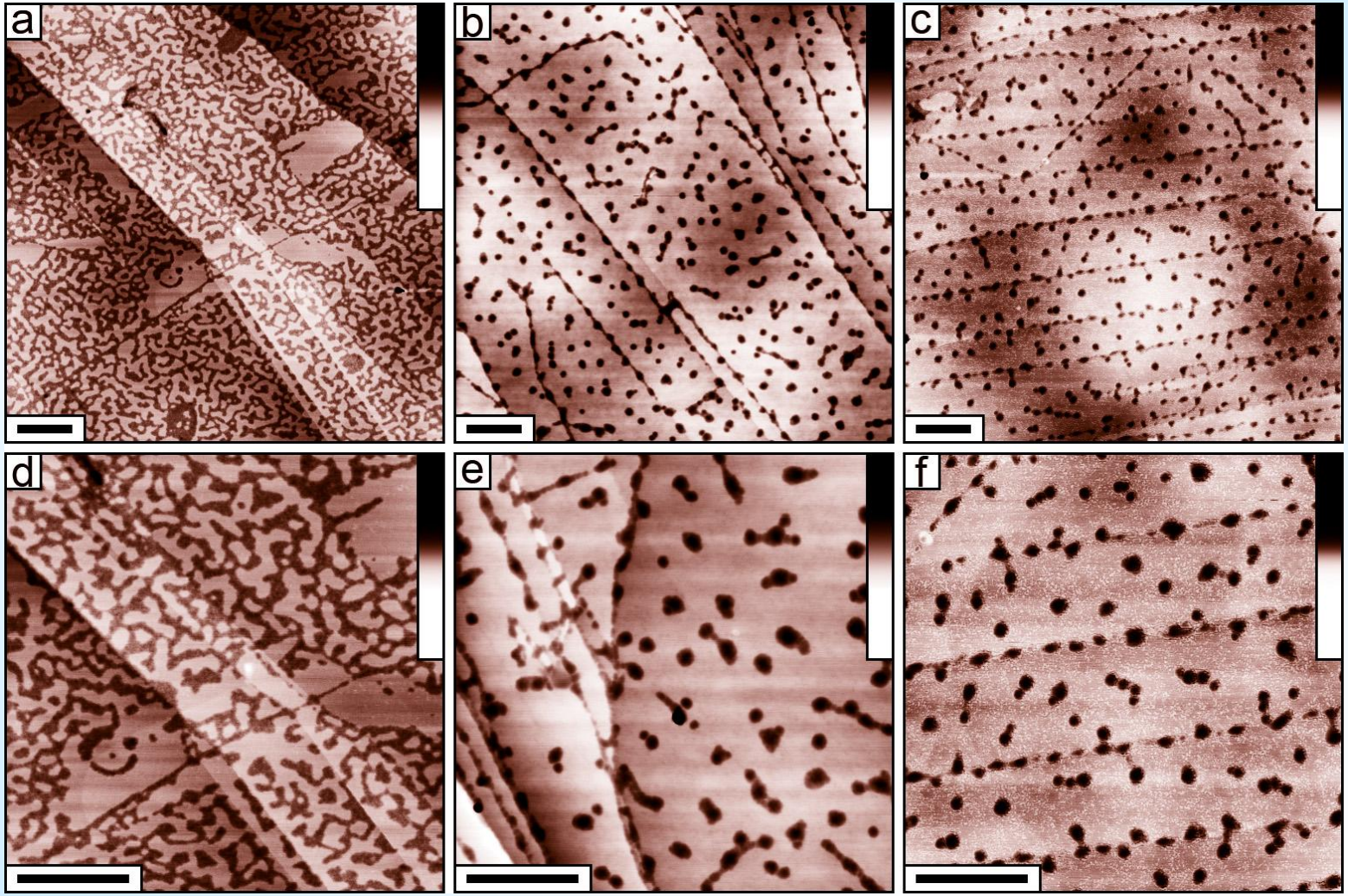


б)

Углеродные нанотрубки в качестве подложки: неполярный флюид -- СК CO_2 -- способен эффективно служить в качестве дисперсионной среды для сравнительно гидрофобных нанотрубок, так же как и для иных гидрофобных частиц углеродных носителей (графитизованная сажа, СИБУНИТы, и т.д.)

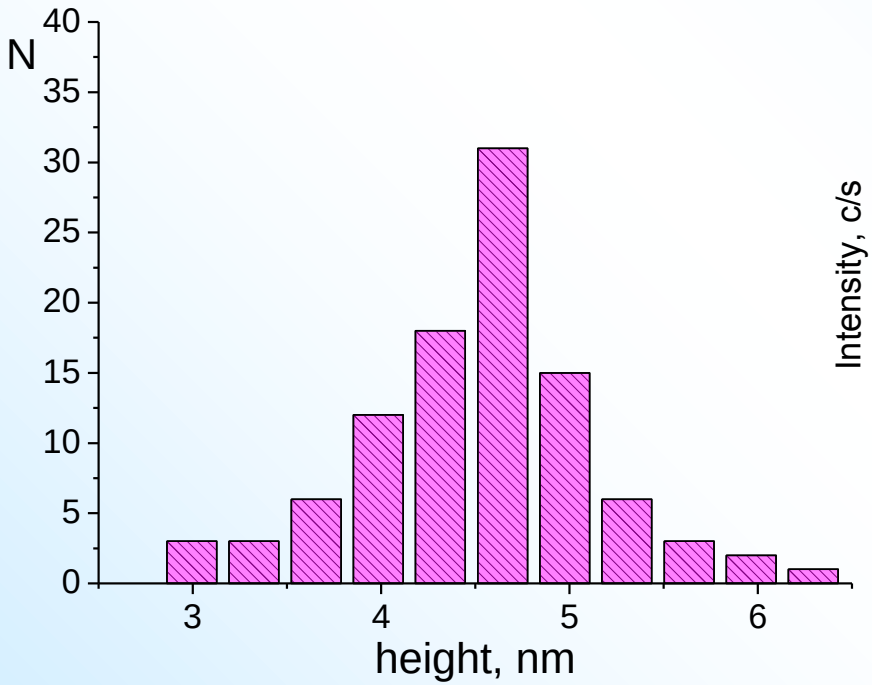
Grigor'ev *et al*. // *Nanotechnologies in Russia* **2011**, *6*, 311-322

Осаждение и восстановление ($Pt(CH_3)_2COD$) на ВОПГ

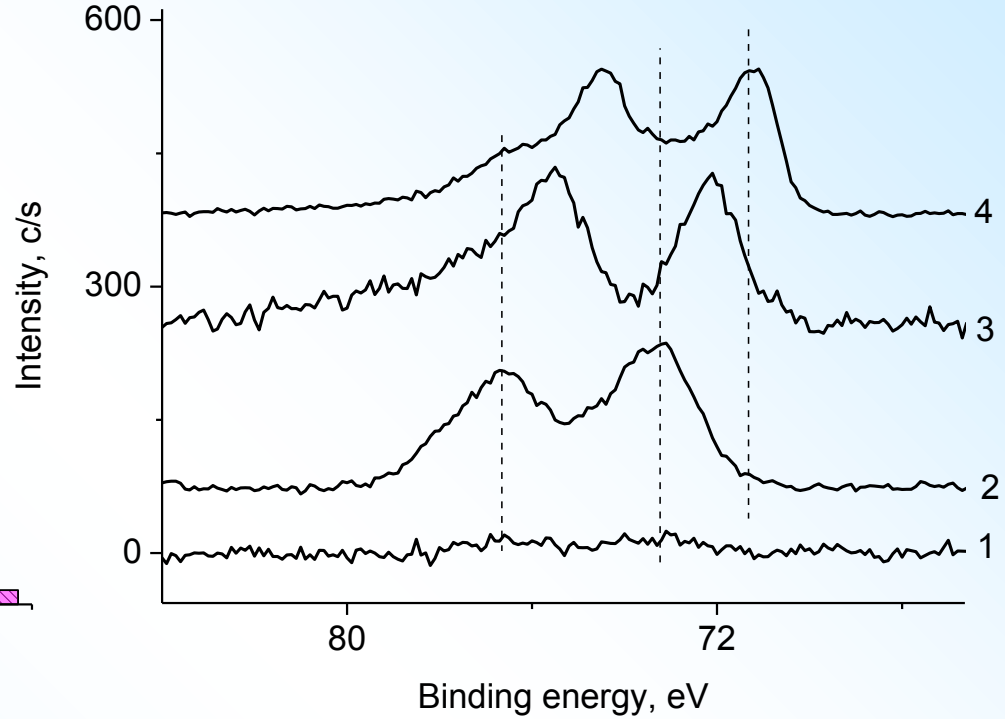


Осаждение $Pt(CH_3)_2COD$ островков из СК CO_2 на ВОПГ, восстановление Т и H_2, размер: 4×4 мкм^2 (a–c), 2×2 мкм^2 (d–f), черта: 500 нм, палитра: 30 нм

Осаждение и восстановление ($Pt(CH_3)_2COD$) на ВОПГ



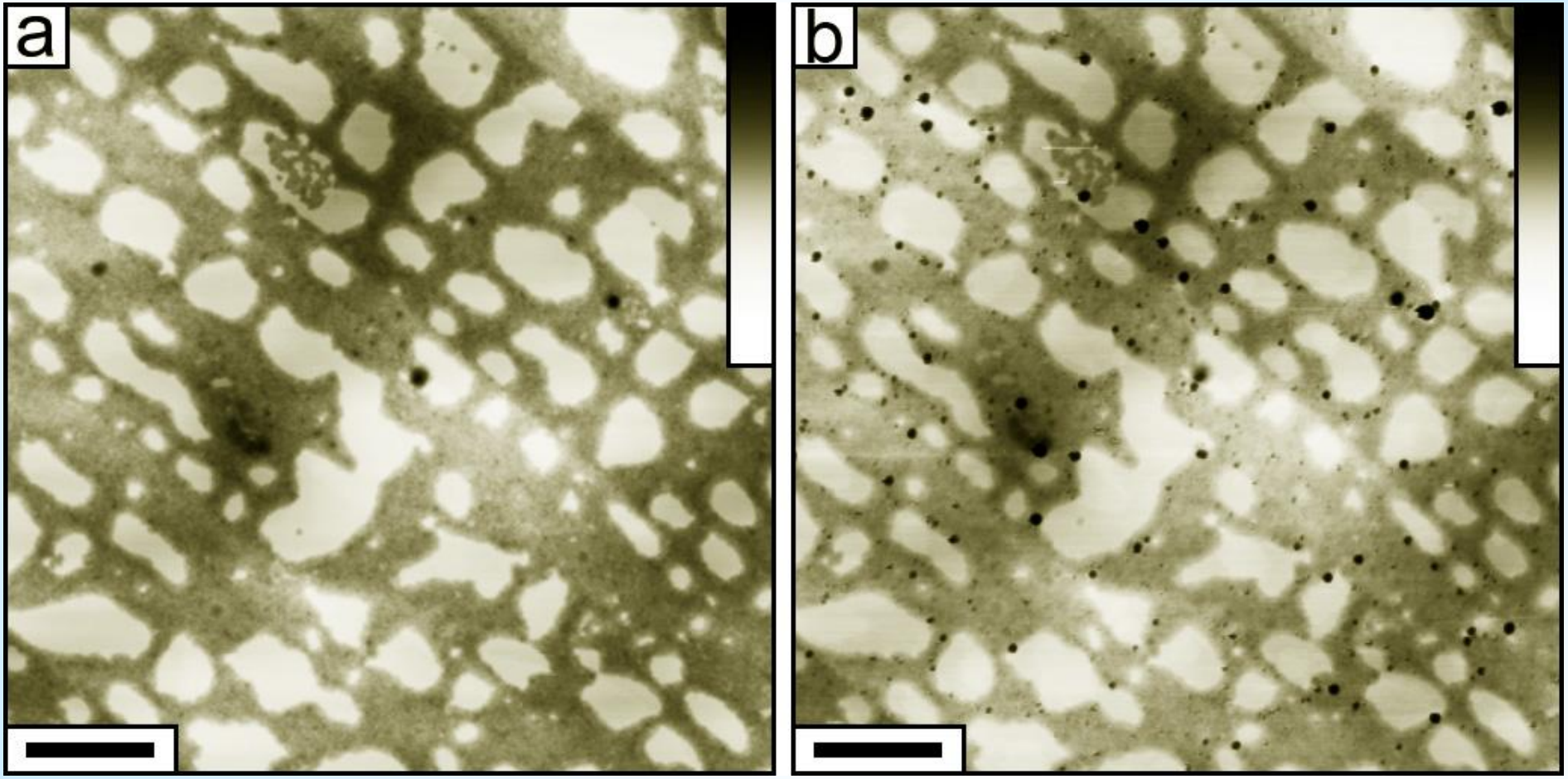
Распределение по размерам частиц Pt на ВОПГ, полученных разложением прекурсора $PtMe_2COD$, осажденного из раствора в СК CO_2



Спектры РФЭС Pt $4f_{7/2–5/2}$: исходный ВОПГ (1, нет пиков) и ВОПГ с прекурсором $PtMe_2(COD)$ после осаждения из раствора в СК CO_2 (2), после термического разложения (3), и после восстановления водородом (4).

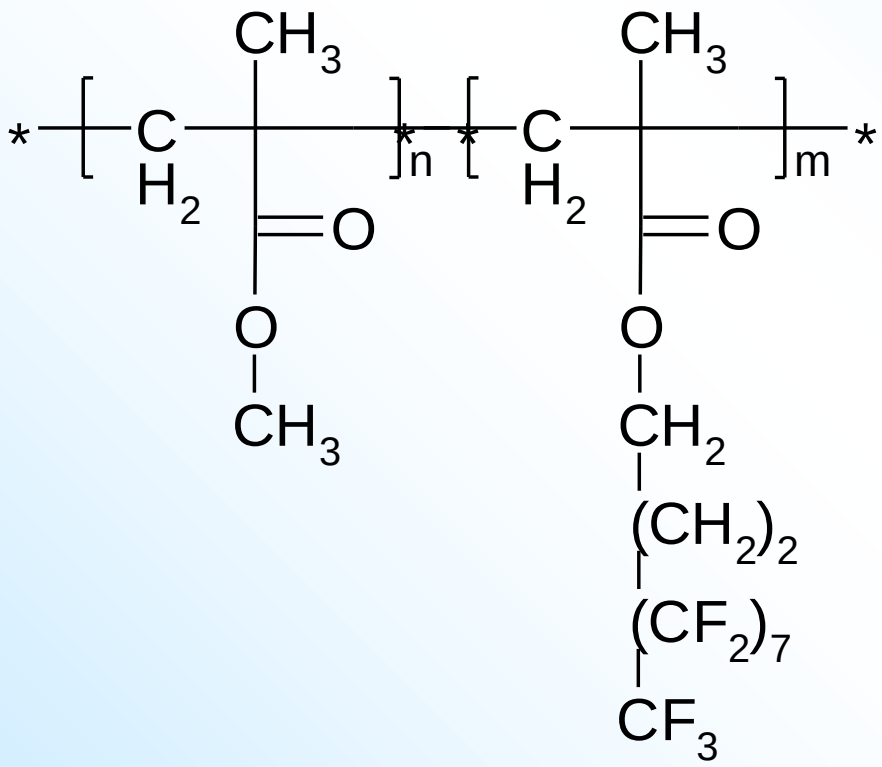
Elmanovich *et al*. // *J. Nanopart. Res.* **2012**, *14, 733*

Контроль восстановления $Pt(CH_3)_2COD$ в реальном времени



Восстановление осажденных из СК CO_2 островков $Pt(CH_3)_2COD$ на ВОПГ в режиме реального времени, контроль методом ССМ, восстановление потоком H_2, 5 часов. Размер кадра: 3×3 мкм^2, масштабная линия: 500 нм, палитра высот: 30 нм

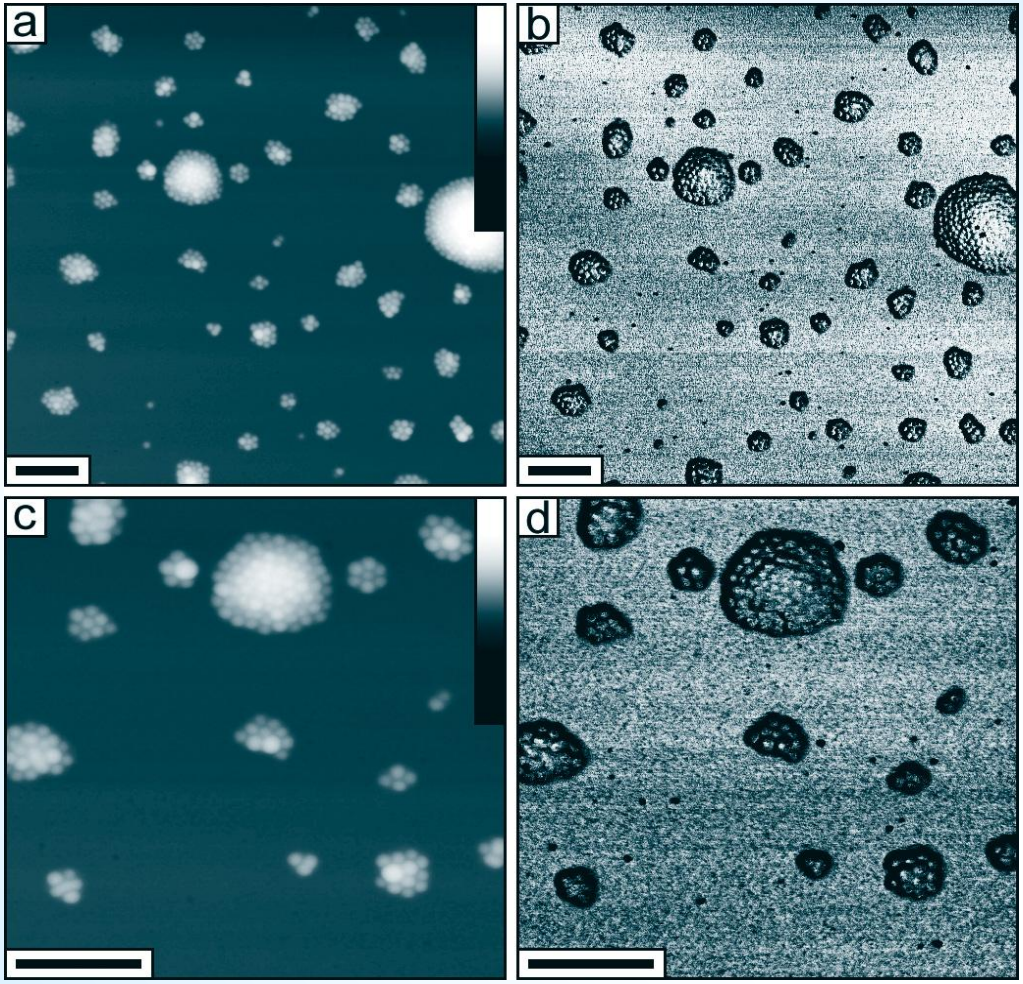
Самоорганизация XF_nH_mY-блоксополимеров



Приготовлены в группе прив.-доц., д-ра, Doris Pospiech (Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.)

PMMA/PsfMA (mol) : 73 / 27, M_n = 26 200, M_w = 28 900

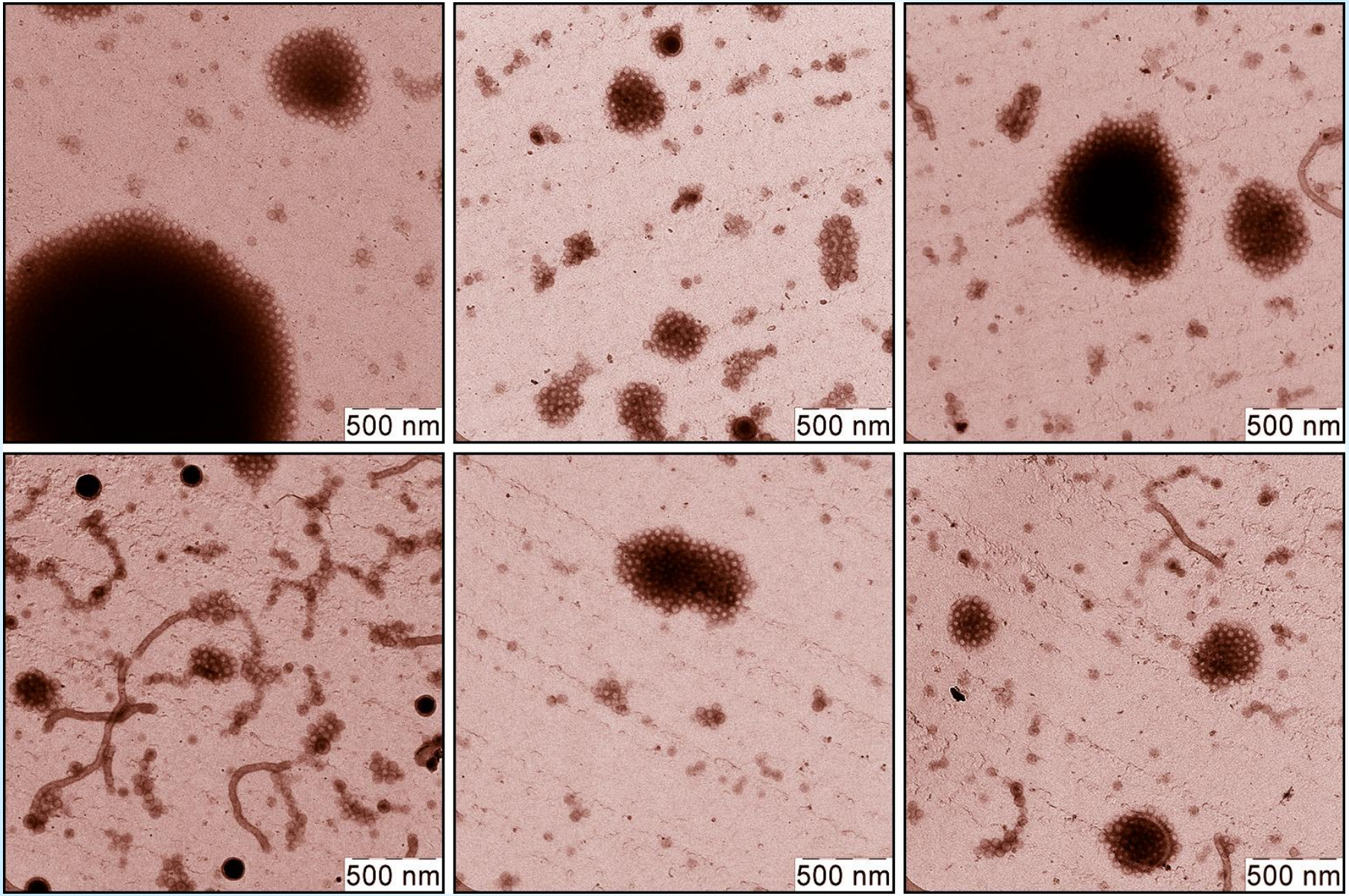
Результаты ССМ: самоорганизация XF_nH_mY-блоксополимеров



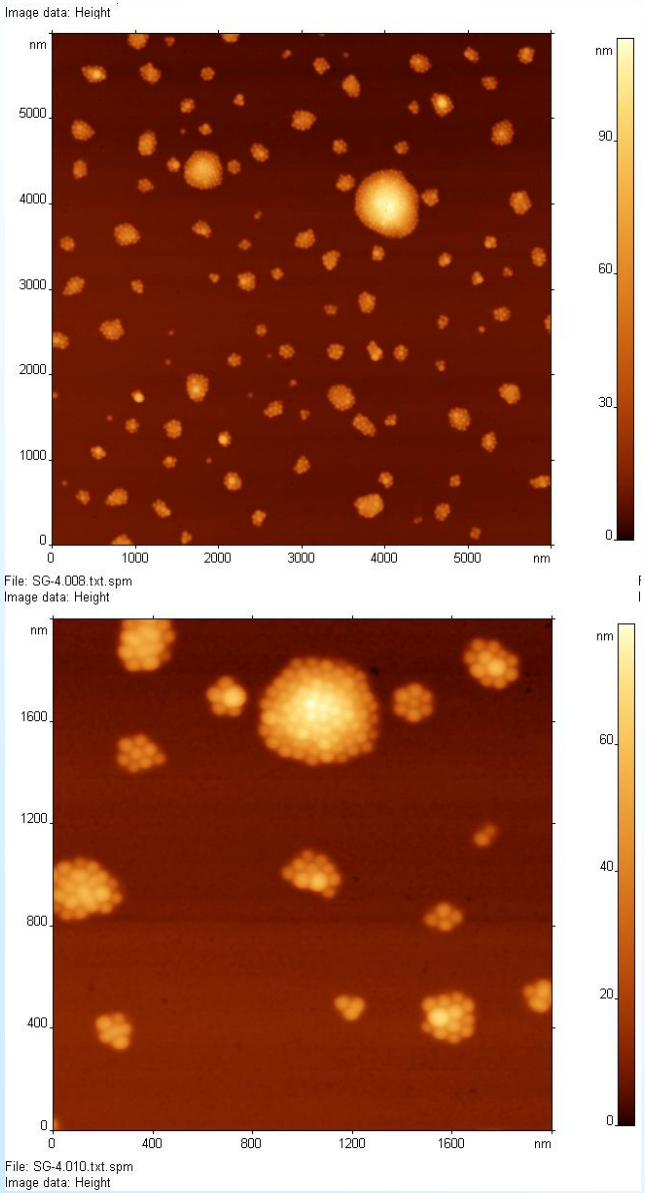
Медленная декомпрессия

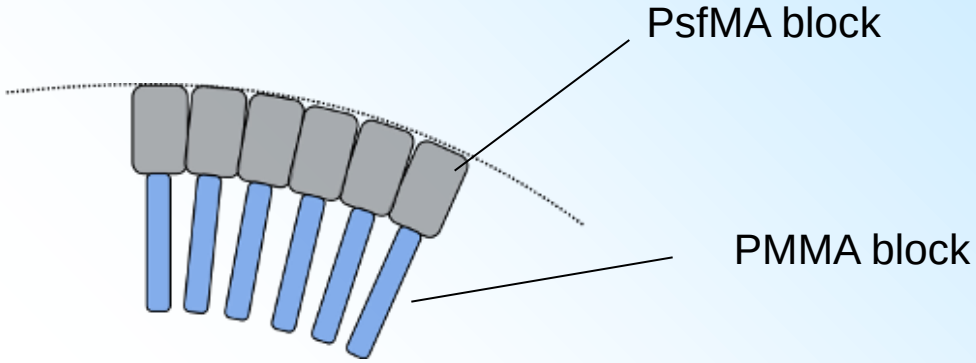
Мицеллы XF_nH_m,Y на слюде, осаждение из растворов в СК CO_2,
Размер кадра : 4 × 4 мкм^2 (a, b), 2 × 2 мкм^2 (c, d), черта: 500 нм, высоты: 250 нм

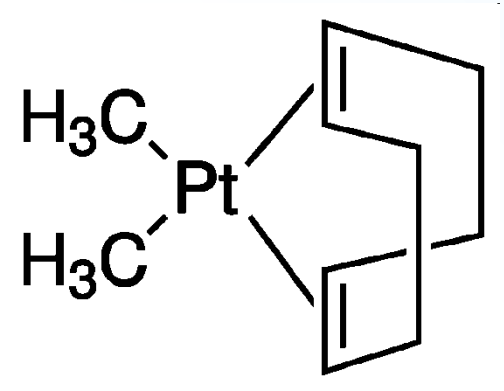
ПЭМ: XF_nH_mY-блоксополимеры



Мицеллы, нагруженные Pt, как материал для АС

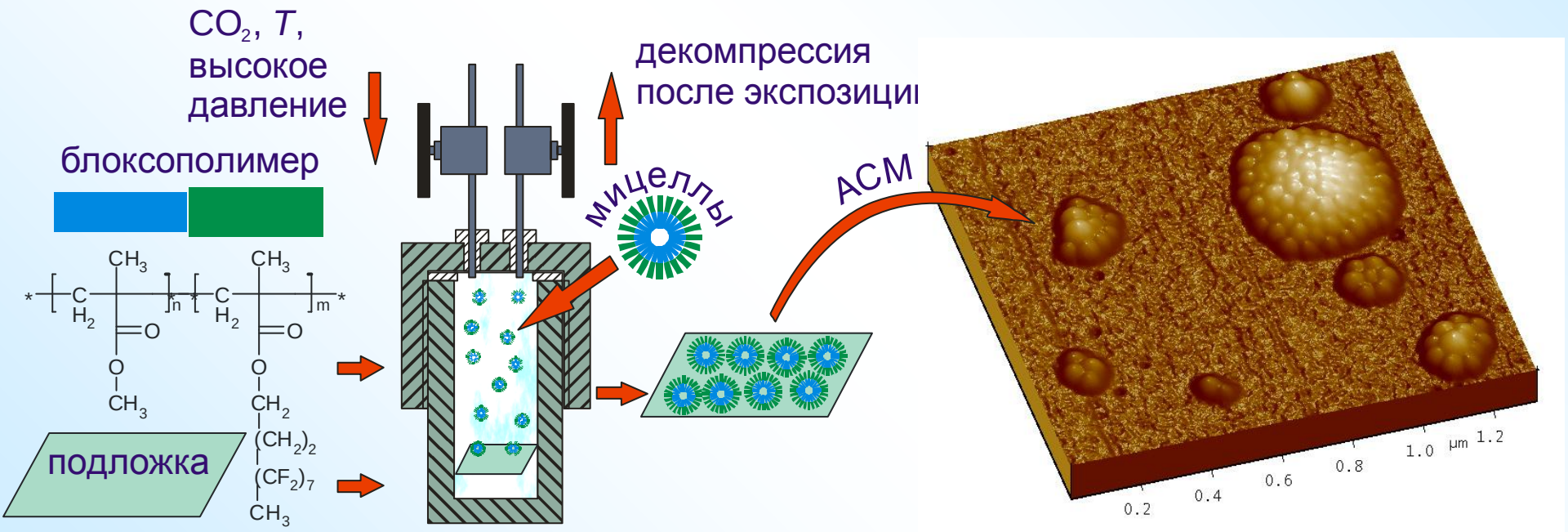




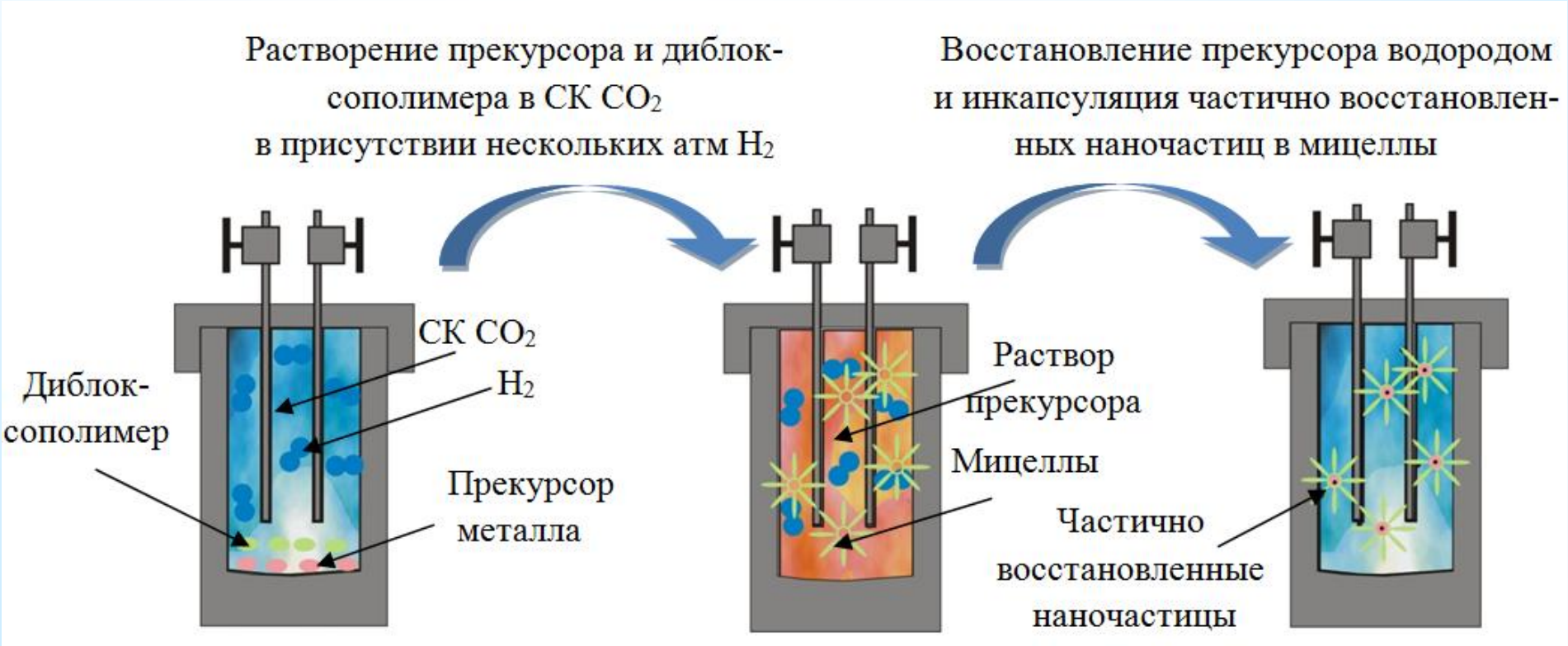


Фторполимерная фаза в окрестности заведомо каждой Pt частицы

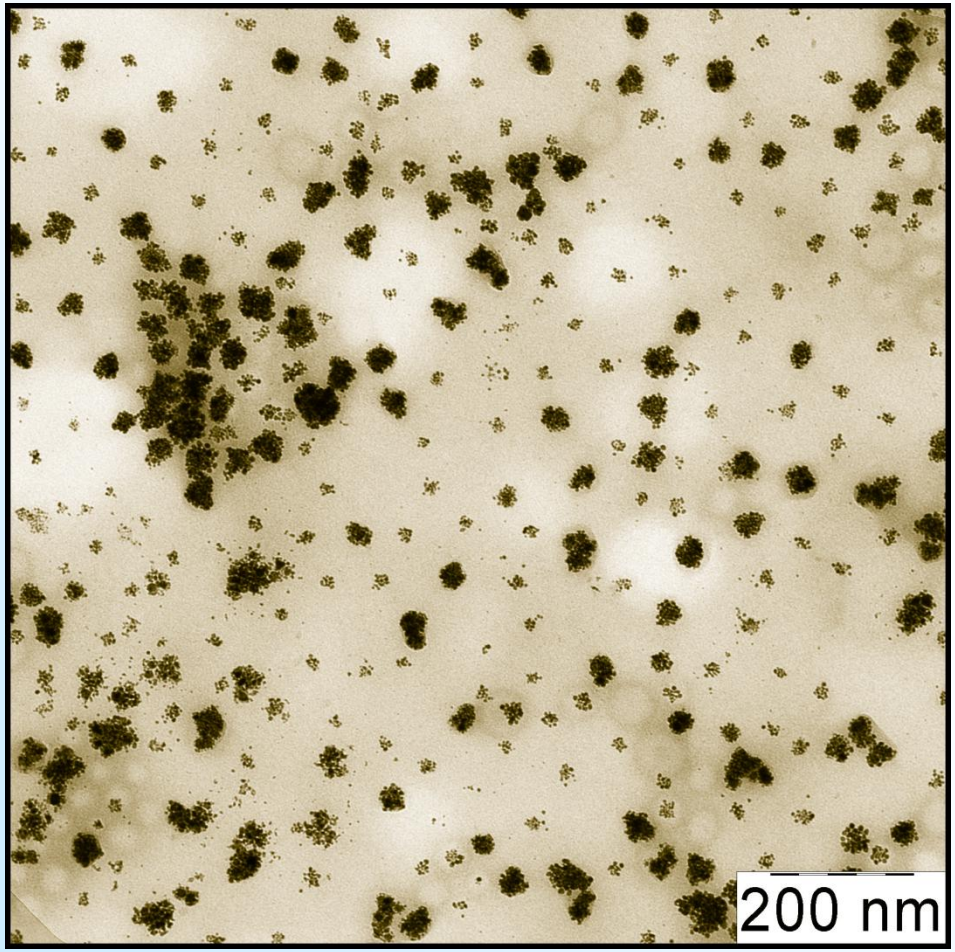
Темплатирование подложек мицеллами с прекурсором

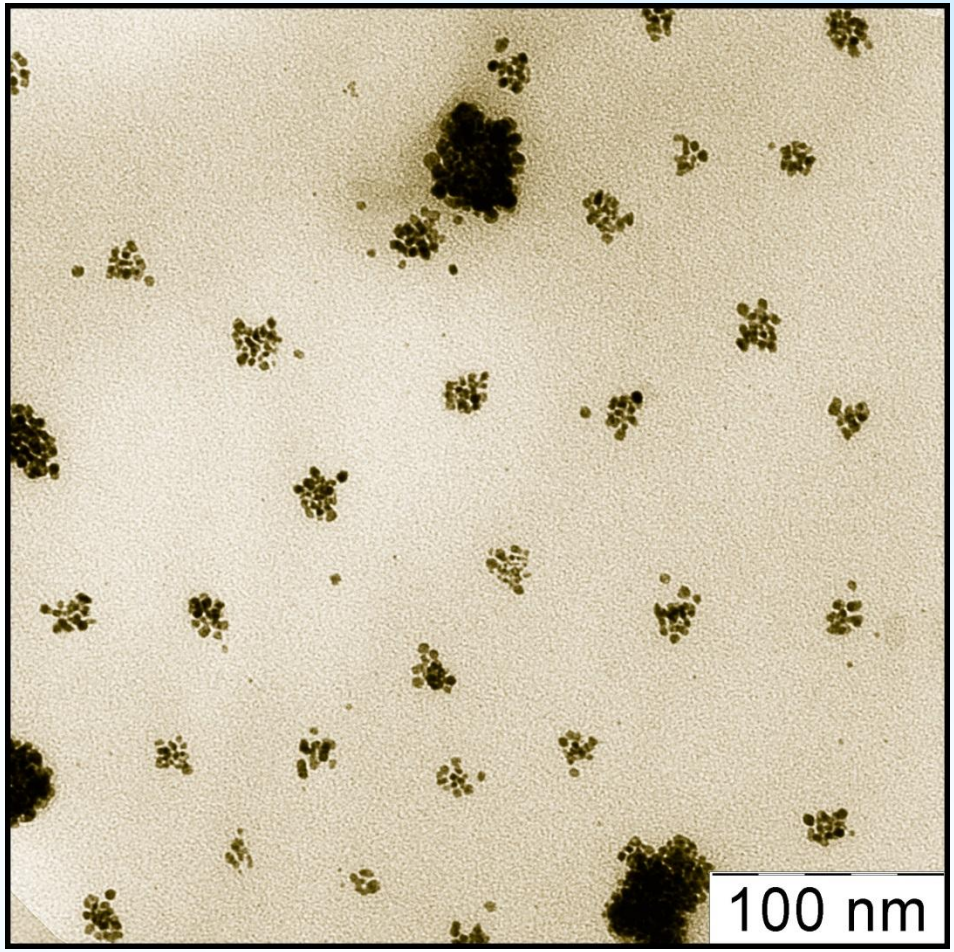


Инкапсуляция металла в мицеллы при постепенном восстановлении прекурсора

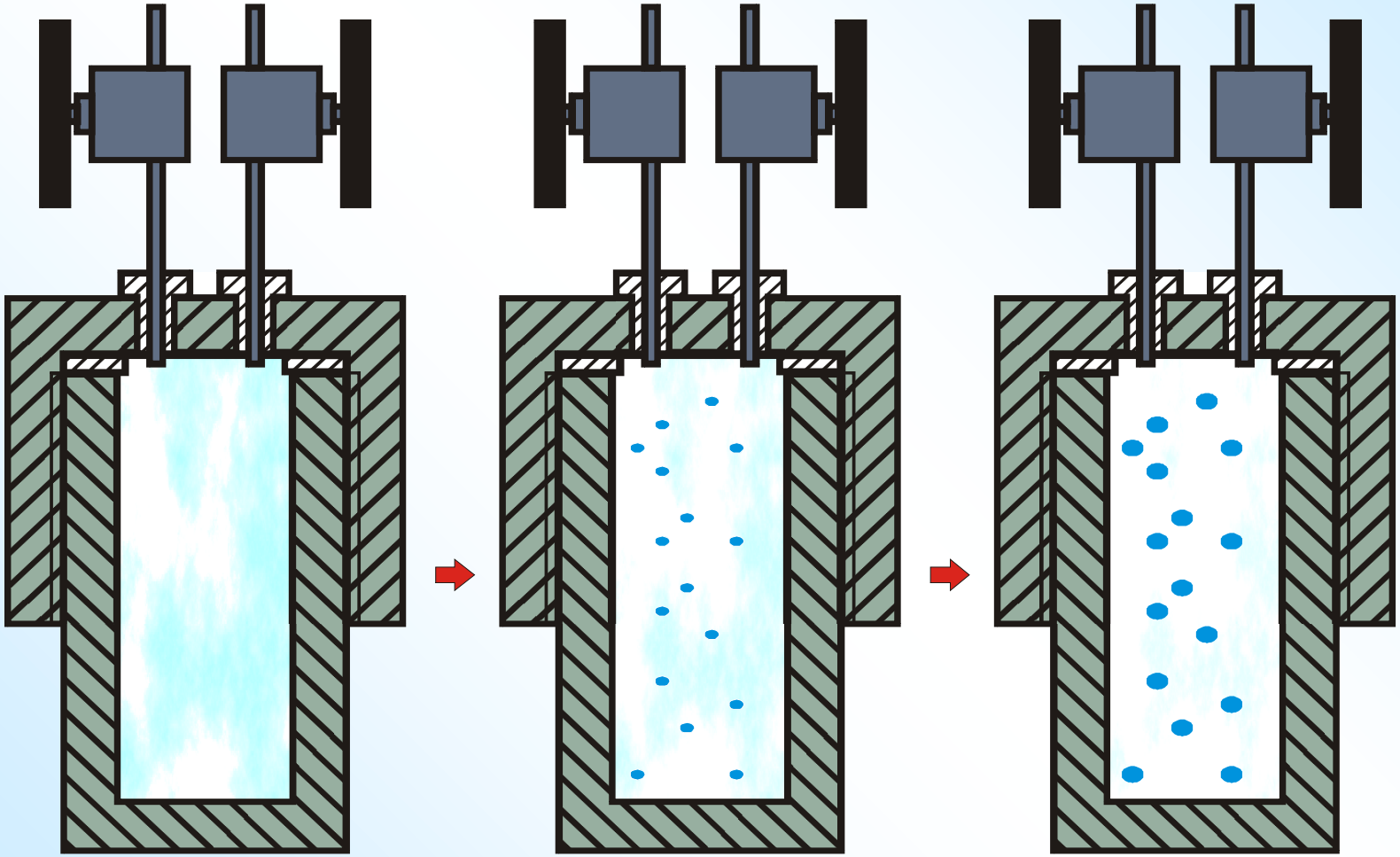


Темплатирование подложек мицеллами с прекурсором



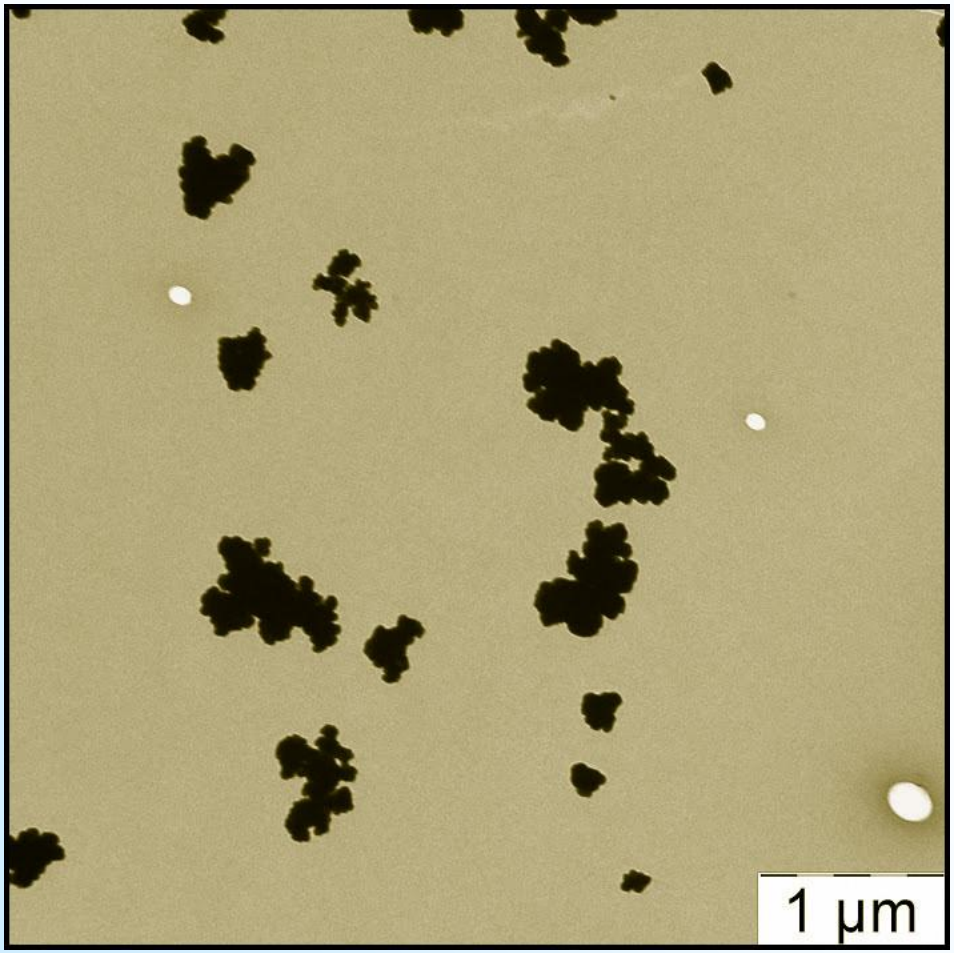


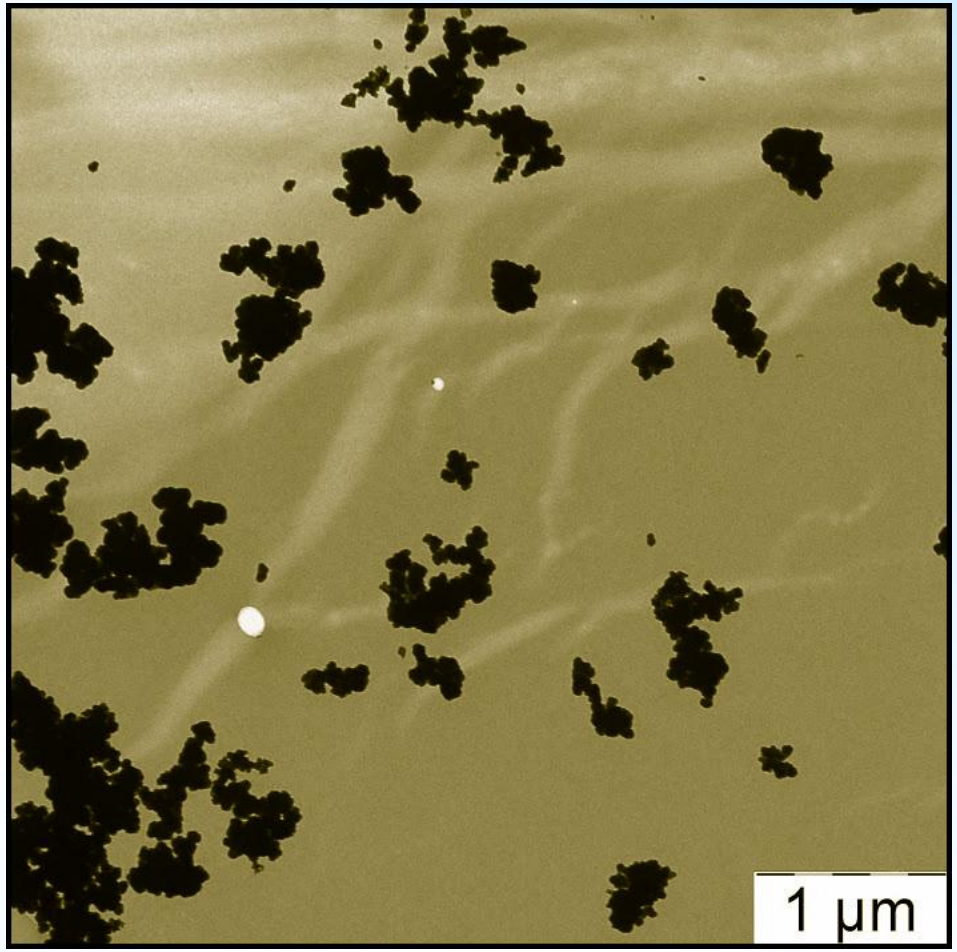
Формирование дисперсных частиц в среде СК CO_2



Постепенный рост частиц из растворимого в СК CO_2 прекурсора

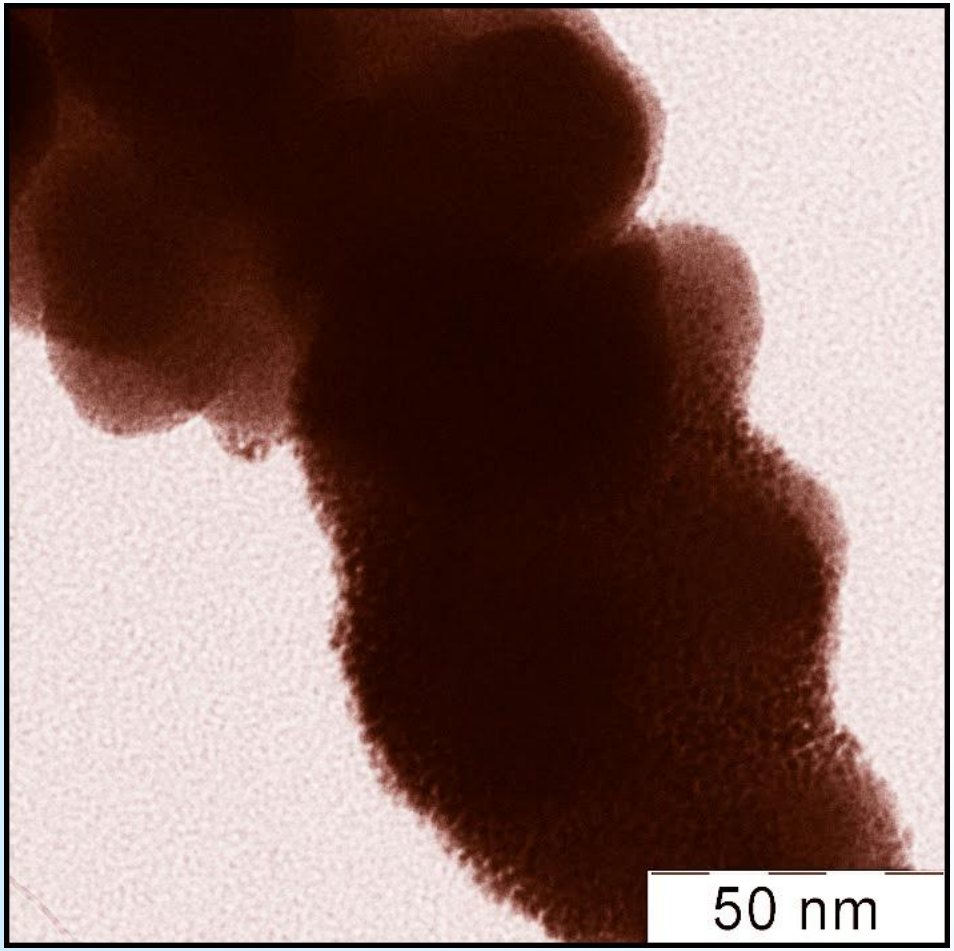
Разложение $W(CO)_6$ в СК CO_2 в присутствии кислорода

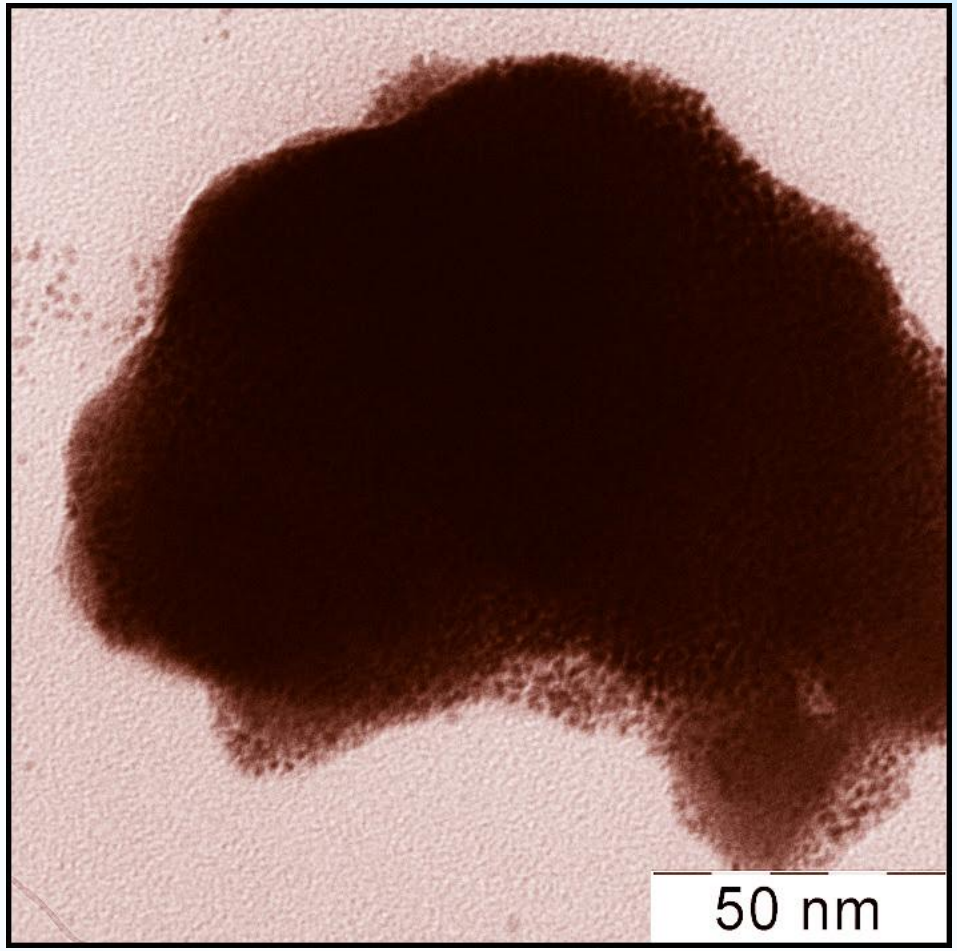




Аморфные частицы нестехиометрических оксидов вольфрама (по данным РДА после отжига / кристаллизации)

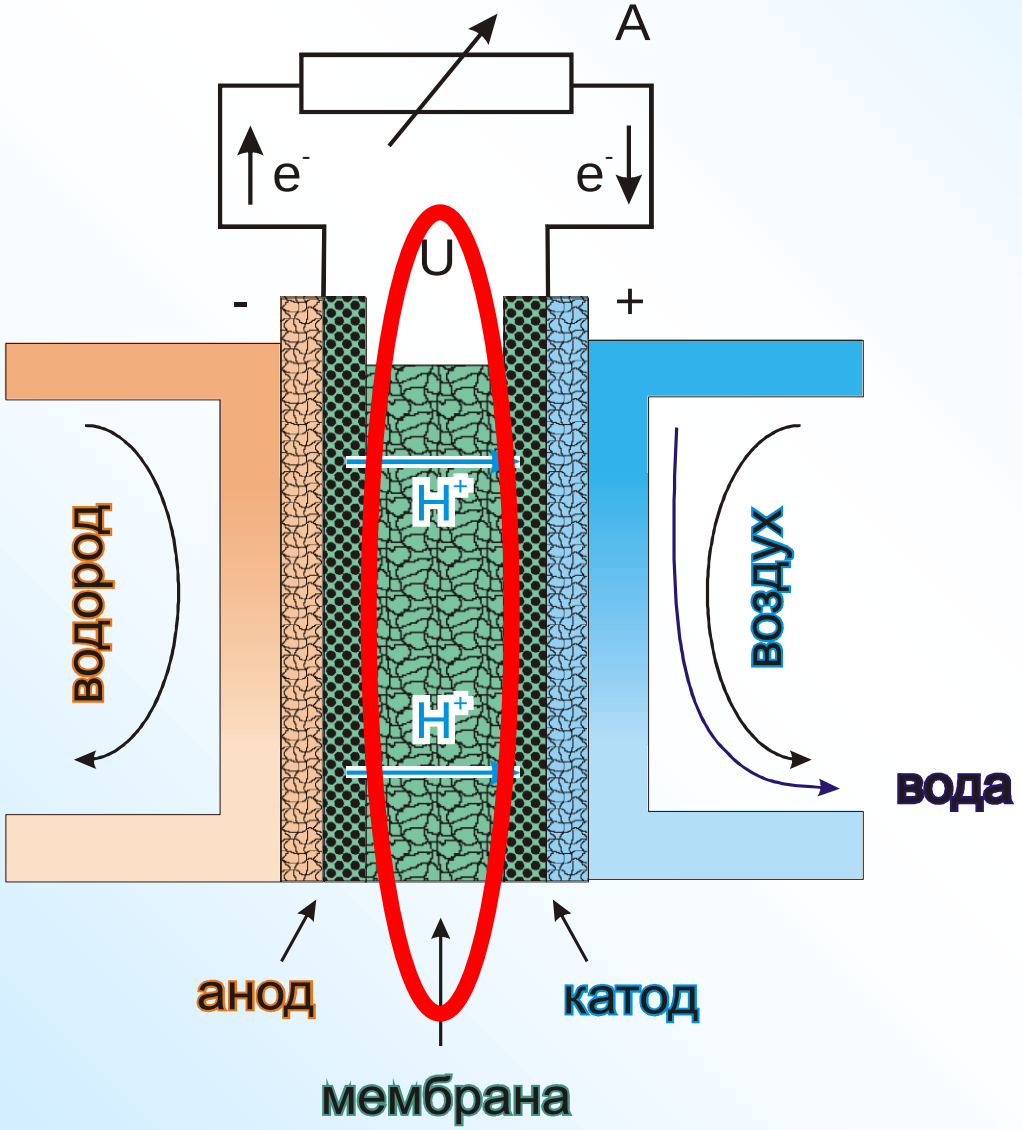
Осаждение платины на полученные дисперсные частицы WO_{3-x}





Высокая поверхностная плотность при массовой загрузке в единицы процентов

Общая схема МЭБ топливного элемента



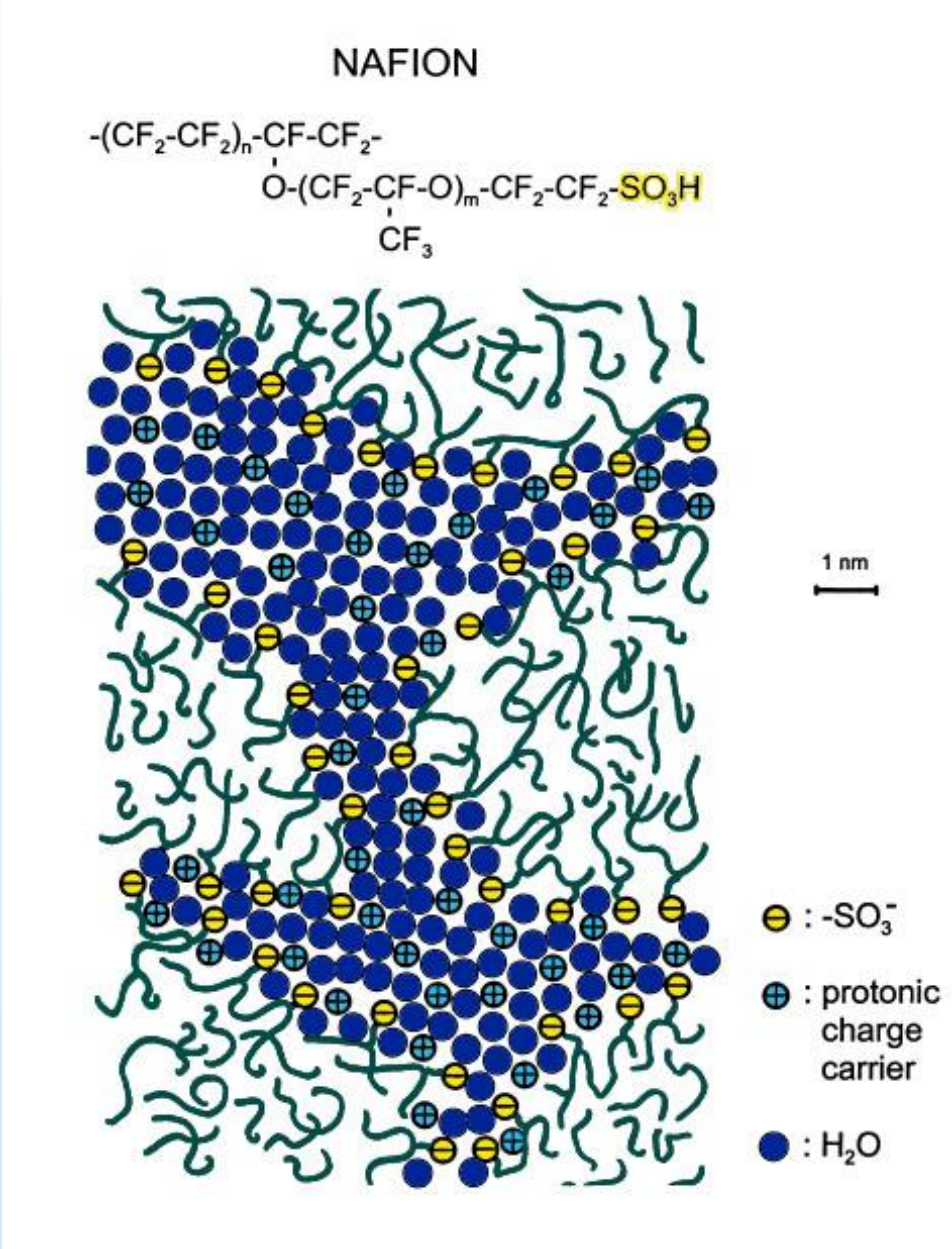
ЭДС элемента определяется изменением свободной энергии в химической реакции окисления водорода

1.23 В при 20° С для H_2/O_2.

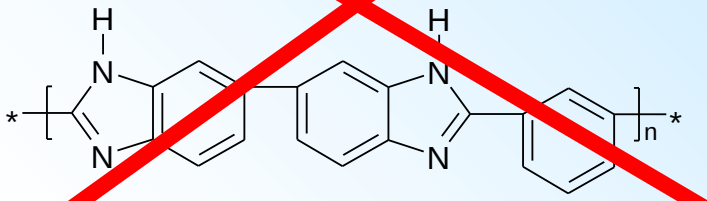
$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

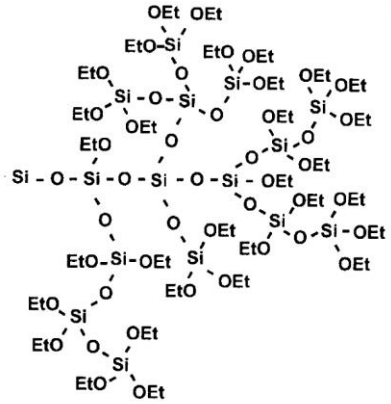
Имитация Нафиона для ФК ТЭ

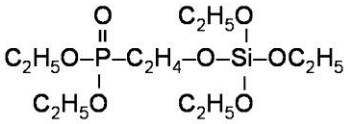


~~вместо ПБИ + H_3PO_4~~

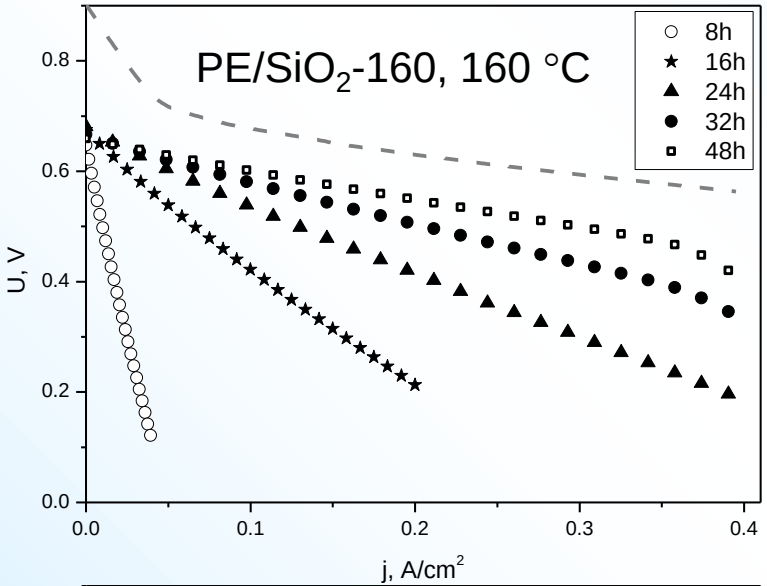


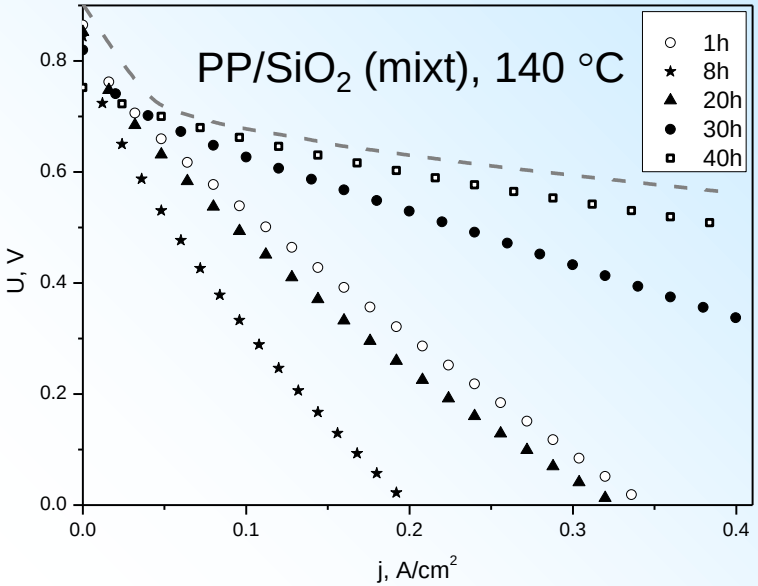
полиолефины / кремнезем / H_3PO_4 – композитные мембраны с пространственно неоднородной структурой

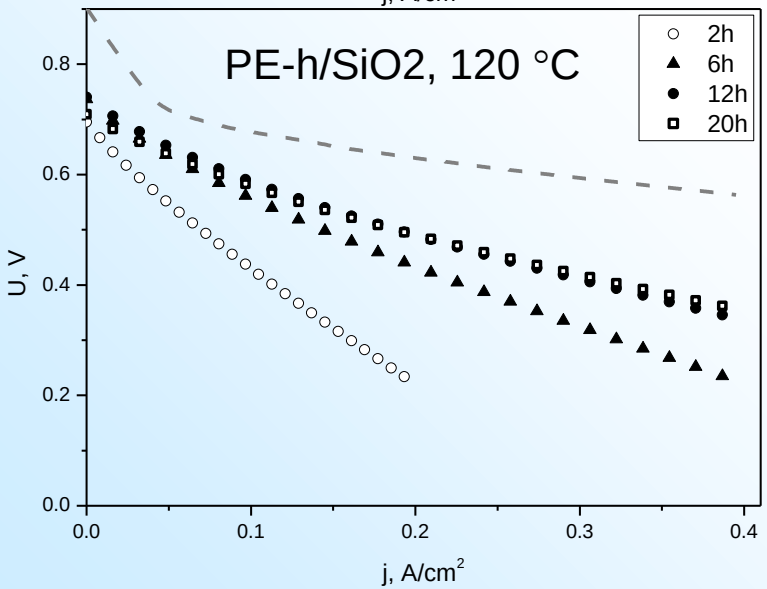




Сравнительная производительность в МЭБ





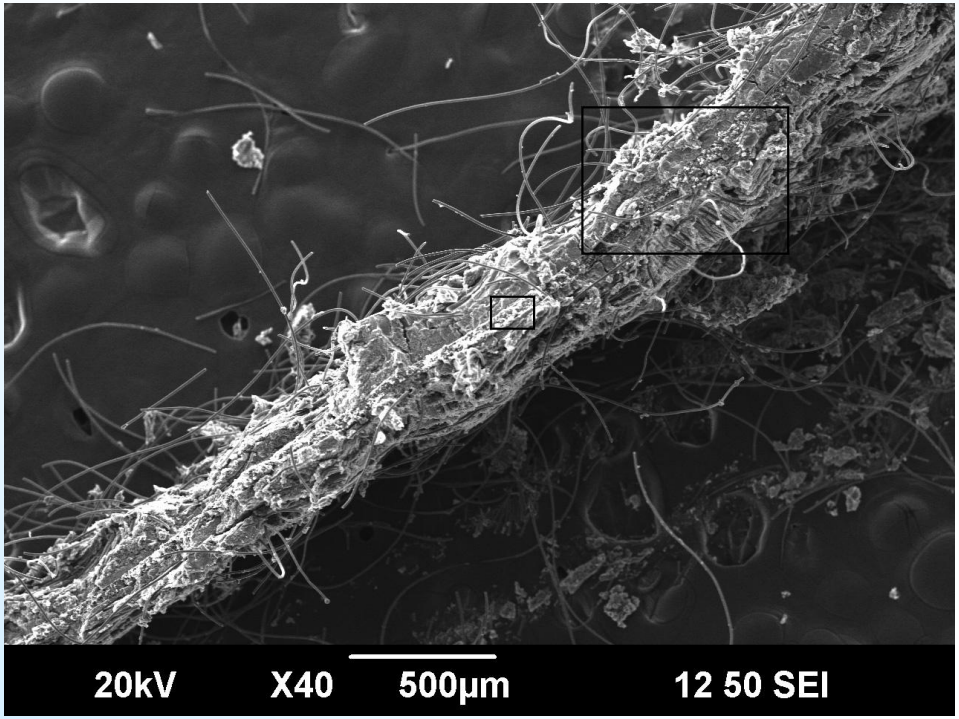


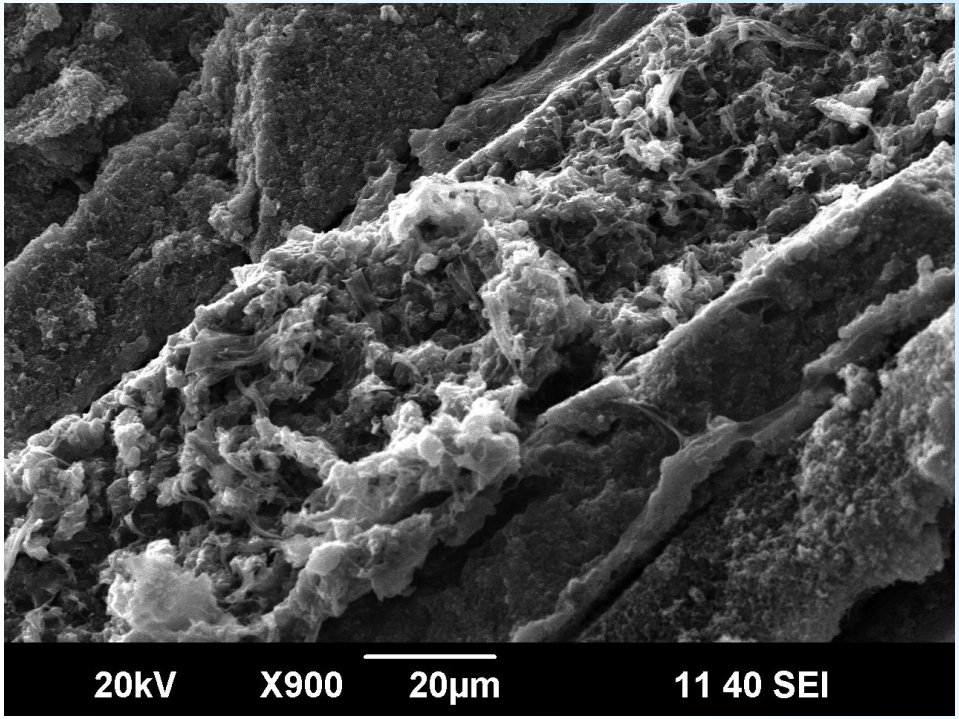
Кривые напряжение *U* / плотность тока *j* для МЭБ, собранных с различными матрицами для разных времен тестирования и разных температур.

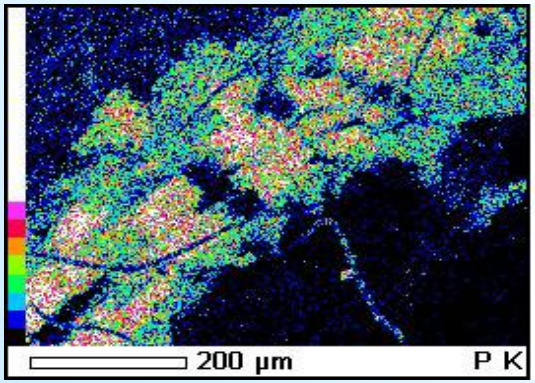
Референсная типичная кривая для АБПБИ мембран (160 °C, с теми же электродами) показана пунктиром

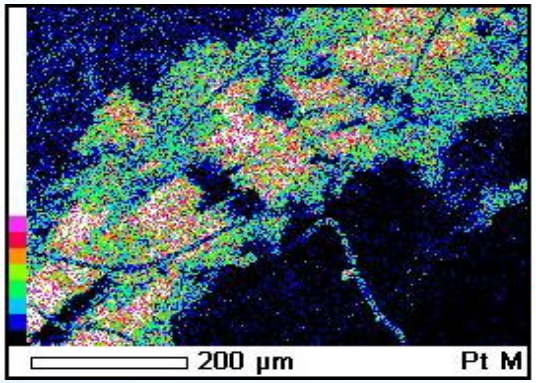
Gruzd *et al*. // *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38, 4132*

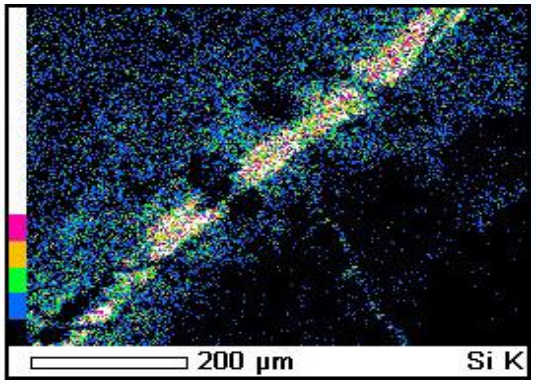
Неоднородность структуры сохраняется после долговременного тестирования











Gruzd *et al*. // *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38, 4132*

Вывод:

Сверхкритический диоксид углерода – перспективная среда для создания новых материалов мембран и электродов ТЭ

Дальнейший анализ предоставляемых этой средой новых возможностей представляется актуальным

Благодарности

- Коломыткин Д.О. (физфак МГУ)
- Эльманович И.В. (ИНЭОС / физфак МГУ)
- Кондратенко М.С. (физфак МГУ)
- Грузд А.С. (физфак МГУ)
- Николаев А.Ю. (ИНЭОС)
- Абрамчук С.С. (ИНЭОС)
- Саид-Галиев Э.Е. (ИНЭОС)
- Наумкин А.В. (ИНЭОС)
- Трофимчук Е.С. (химфак МГУ)
- Григорьев Т.Е. (ИНЭОС)