Полимерные электролиты

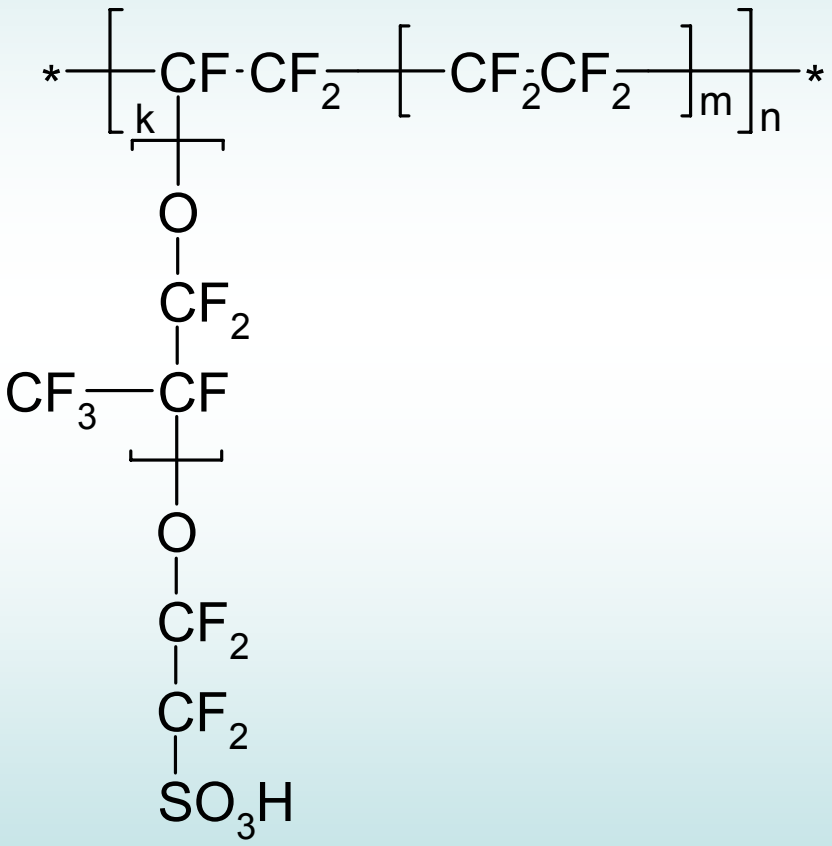
Общие требования к мембране

- Высокая протонная проводимость
- Отсутствие электронной проводимости
- Механическая стабильность
- Малая проницаемость для газовых реагентов
- Нерастворимость в воде
- Химическая стабильность (H_2O_2, кислотное окружение)

Типы полимерных электролитов

- Нафион и иные перфторсульфоновые поликислоты
- Нефторированные полимеры (полиэфиркетоны и т.п.)
- Полибензимидазолы

Перфторированные сульфокислоты (Нафион и др.)



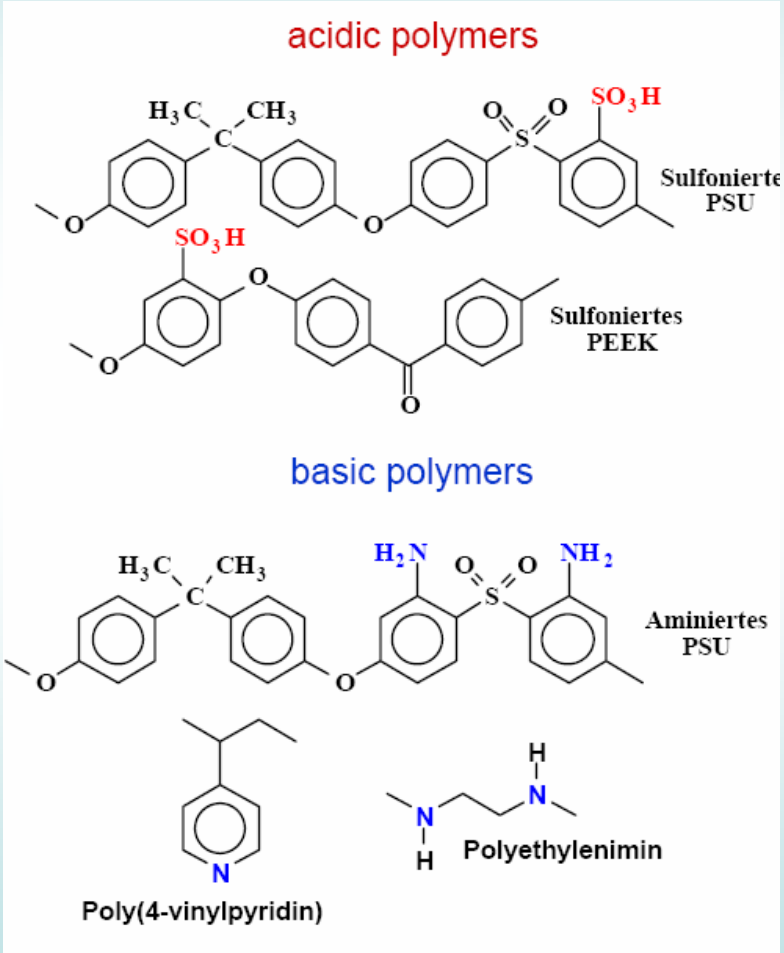
- Обычно:
- m ~ 6.5
- 100 < n < 1000

- Nafion 117 означает:
  - Эквивалентный вес 1100 гр/моль
  - Толщина 0.007 дюйма

Перфторированные сульфокислоты (Нафион и др.)

- Механически стабильны при эквивалентном весе 1000-1100 г/моль, и толщине до 25 мкм
- Химически стабильны и инертны
- Высокая протонная проводимость (но чувствительная к содержанию воды)
- Высокая стоимость
- Проблема долговременной стабильности

Углеводородные полимеры



Сульфированный полиарилен

(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 010 411 A1** 2006.09.14

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2005 010 411.8**
(22) Anmeldetag: **07.03.2005**
(43) Offenlegungstag: **14.09.2006**

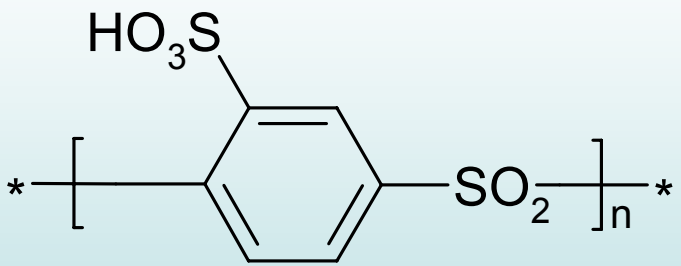
(51) Int Cl.[8]: ***C08G 75/20*** (2006.01)
B01D 71/68 (2006.01)
H01M 8/02 (2006.01)

(71) Anmelder:
Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V., 80539 München, DE

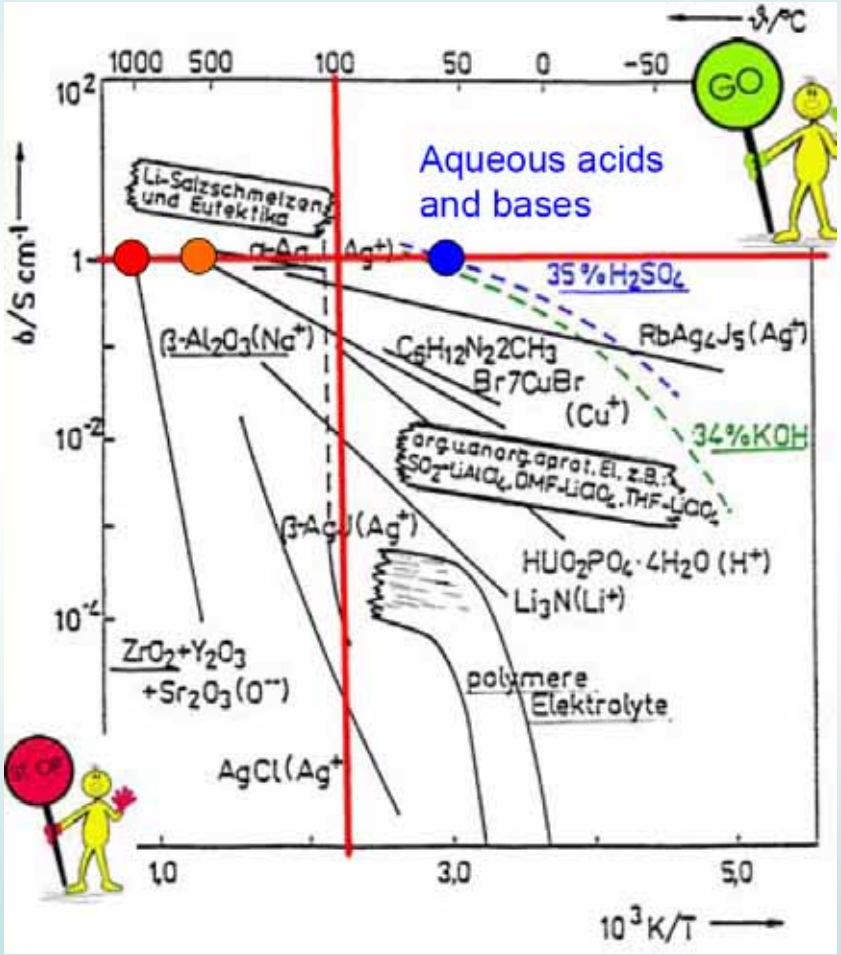
(74) Vertreter:
v. Bezold & Sozien, 80799 München

(72) Erfinder:
Schuster, Michael, Dr., 86157 Augsburg, DE; Kreuer, Klaus-Dieter, Dr., 71034 Böblingen, DE; Thalbitzer Andersen, Henrik, Kongens Lyngby, DK; Maier, Joachim, Prof. Dr., 75446 Wiernsheim, DE

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.



Проводимость электролитов



Закон Аррениуса

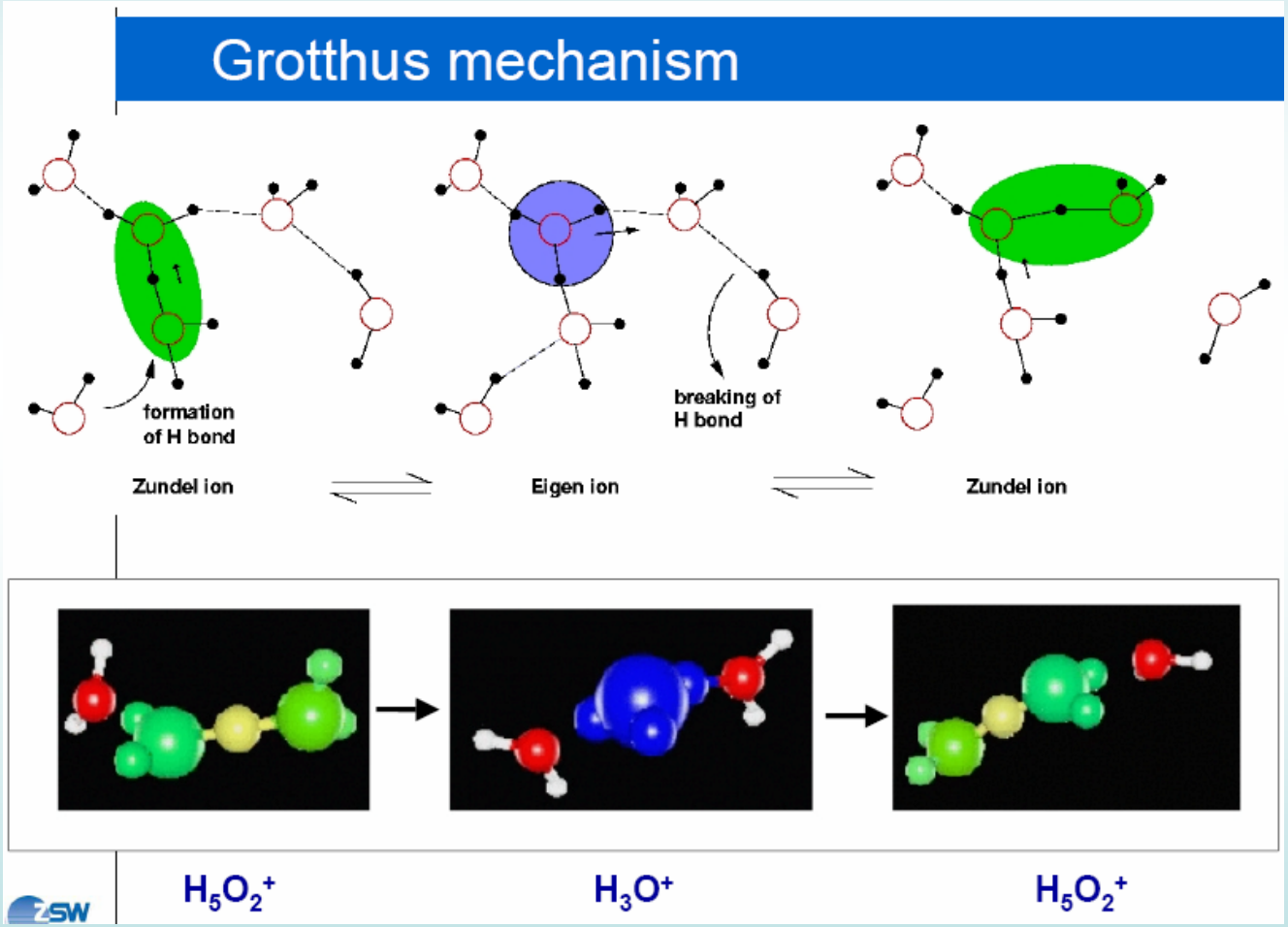
$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right)$$

k: reaction velocity constant
k_0: constant
E_A: Activation energy
R: Gas constant for ideal gassee
R=8.3413 J/(K·mol)
T: Absolute temperature



Svante August Arrhenius
(1859-1927)

Проводимость по механизму Гротгуса



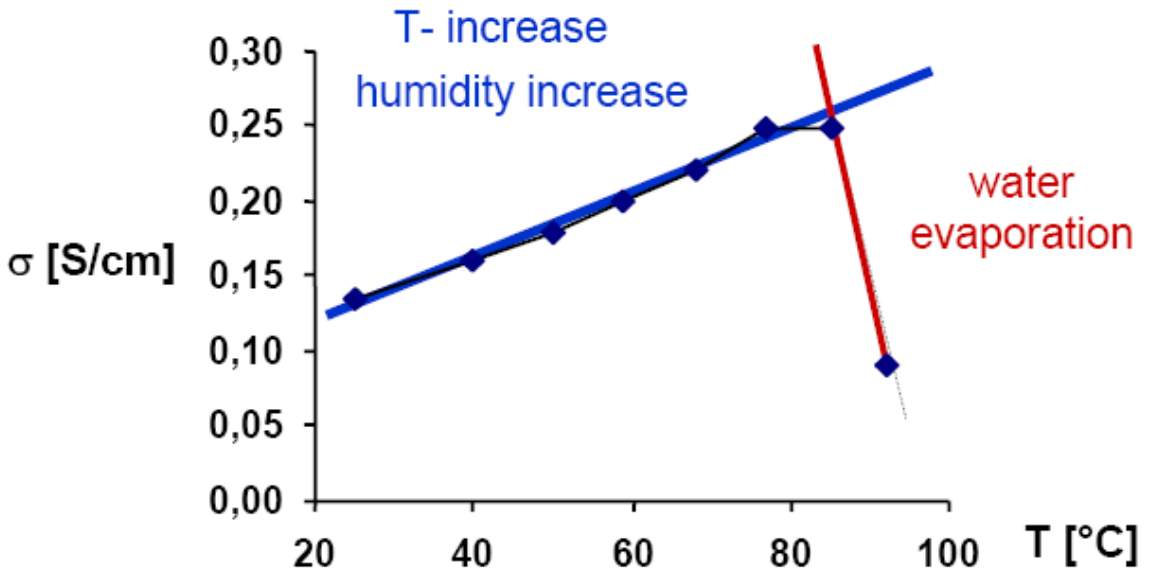
Перенос заряда без массопереноса

Требования к проводимости электролита

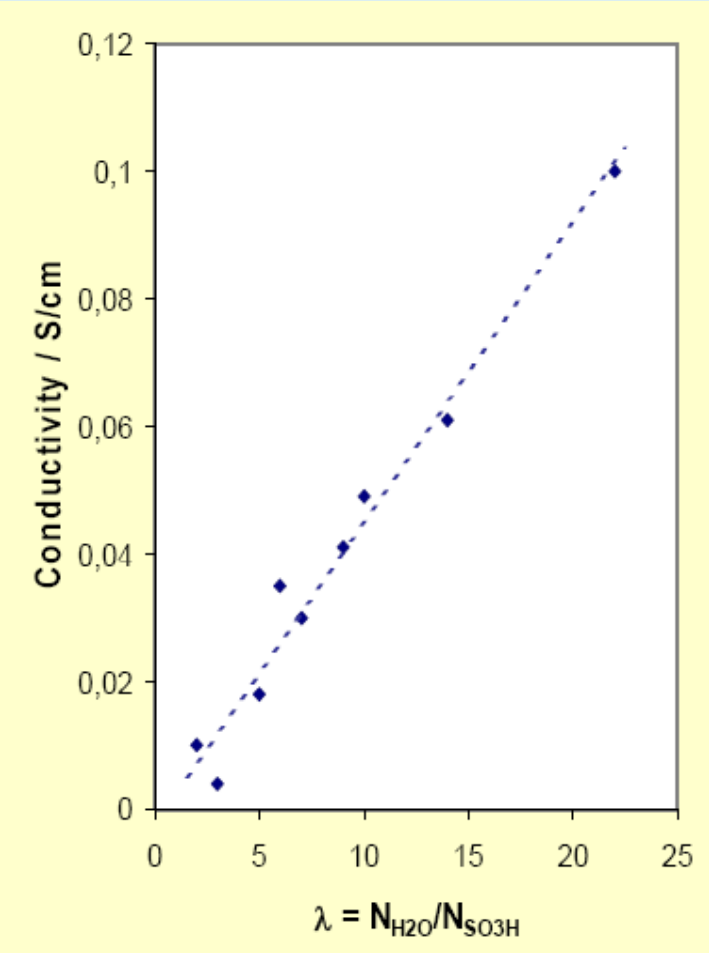
- Омические потери в электролите – не более 100 мВ при плотности тока 1 А/см^2
- => Сопротивление на единицу площади не более 0.1 Ом/см^2
- Тогда проводимость электролита:
  - При толщине 100 мкм -- не менее 100 мСм/см
  - При толщине 10 мкм -- не менее 10 мСм/см
  - При толщине 1 мкм -- не менее 1 мСм/см

Проводимость Нафиона

ionic conductivity of a Nafion 117 membrane in a water saturated gas atmosphere (100% rel. hum.)
Van der Pauw, 4 point measurement @ 1 kHz

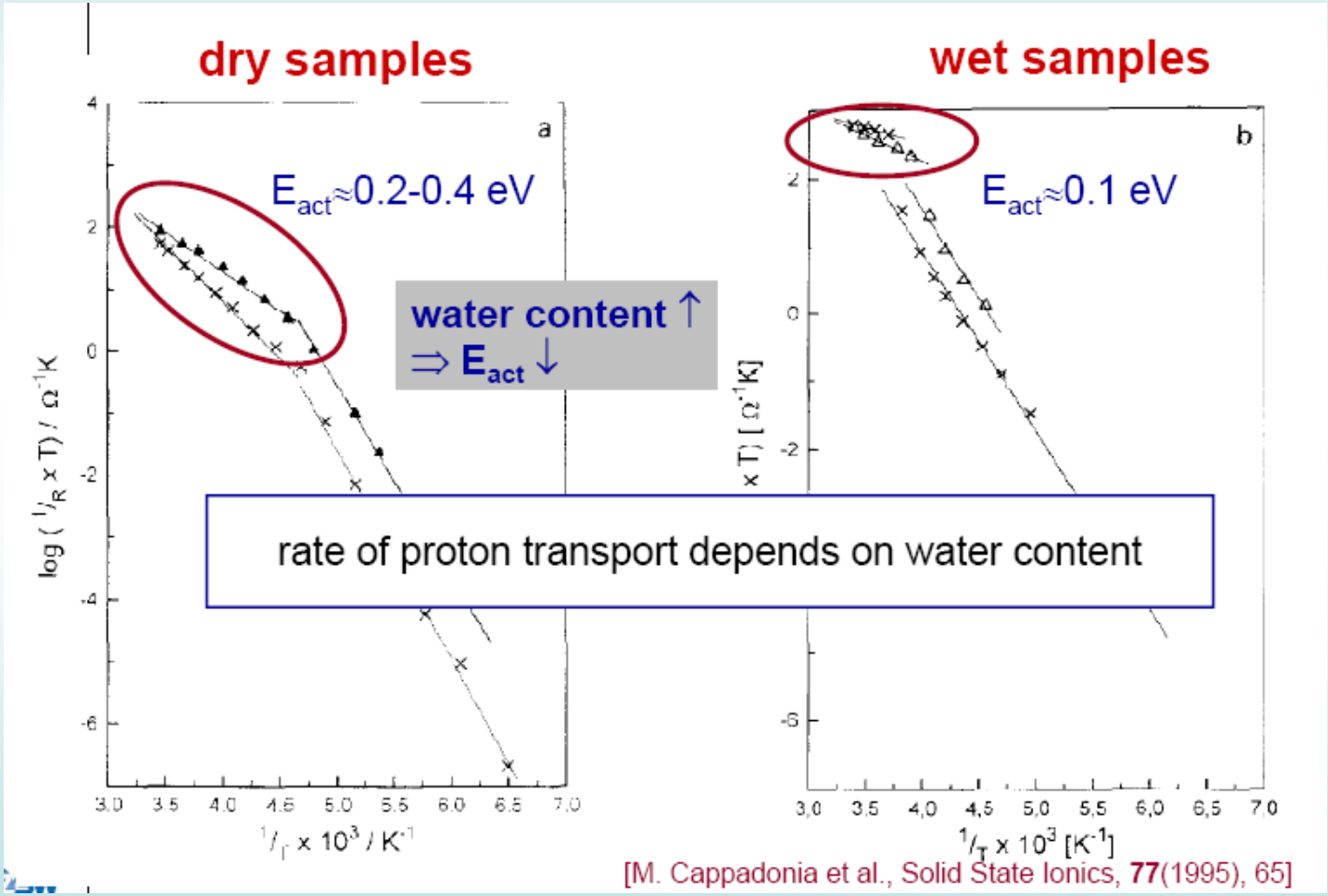


Проводимость Нафиона

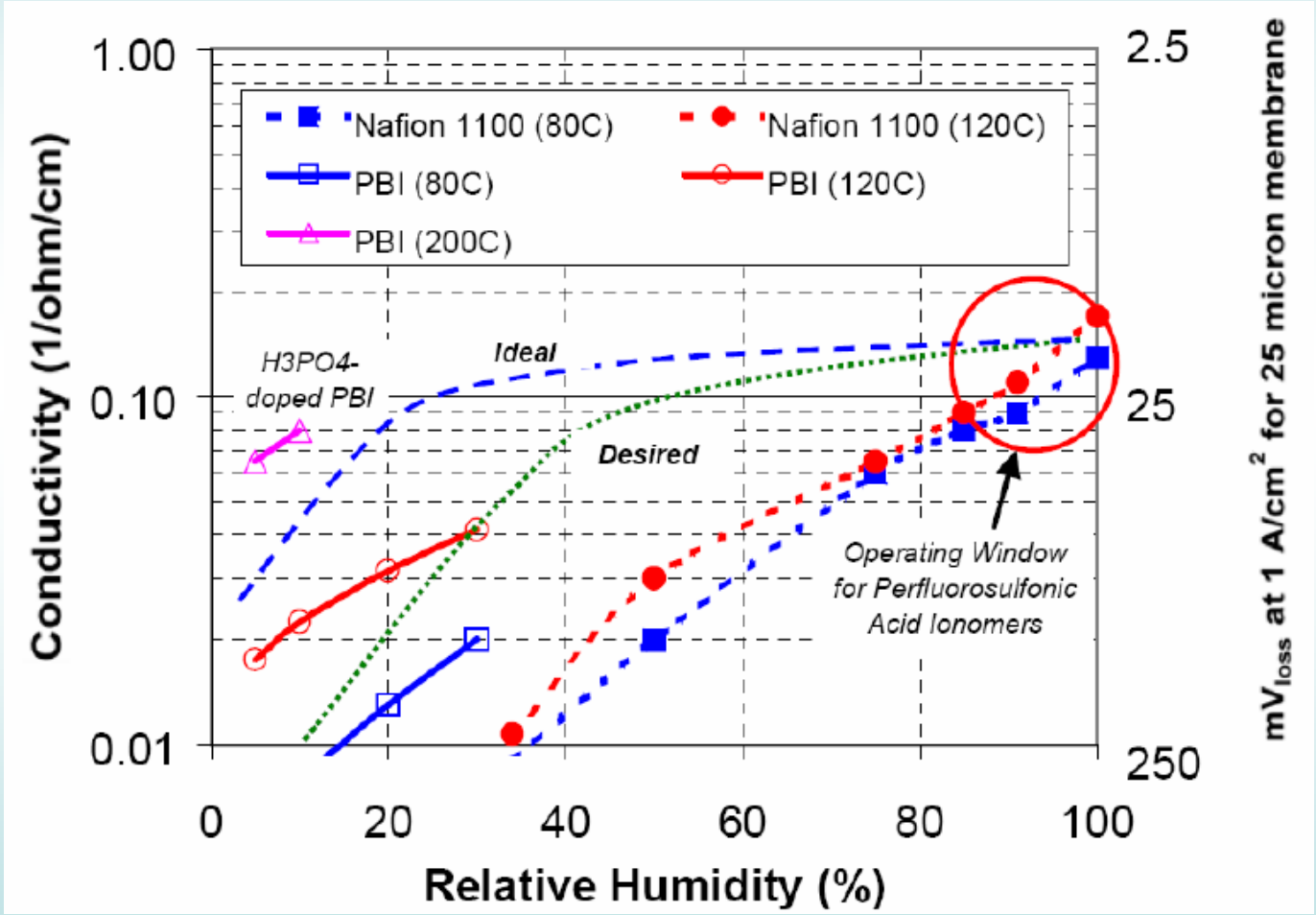


- Из жидкой водной фазы нафион принимает до 22 молекул воды на – SO_3H группу
- Из паровой фазы – до 14 молекул

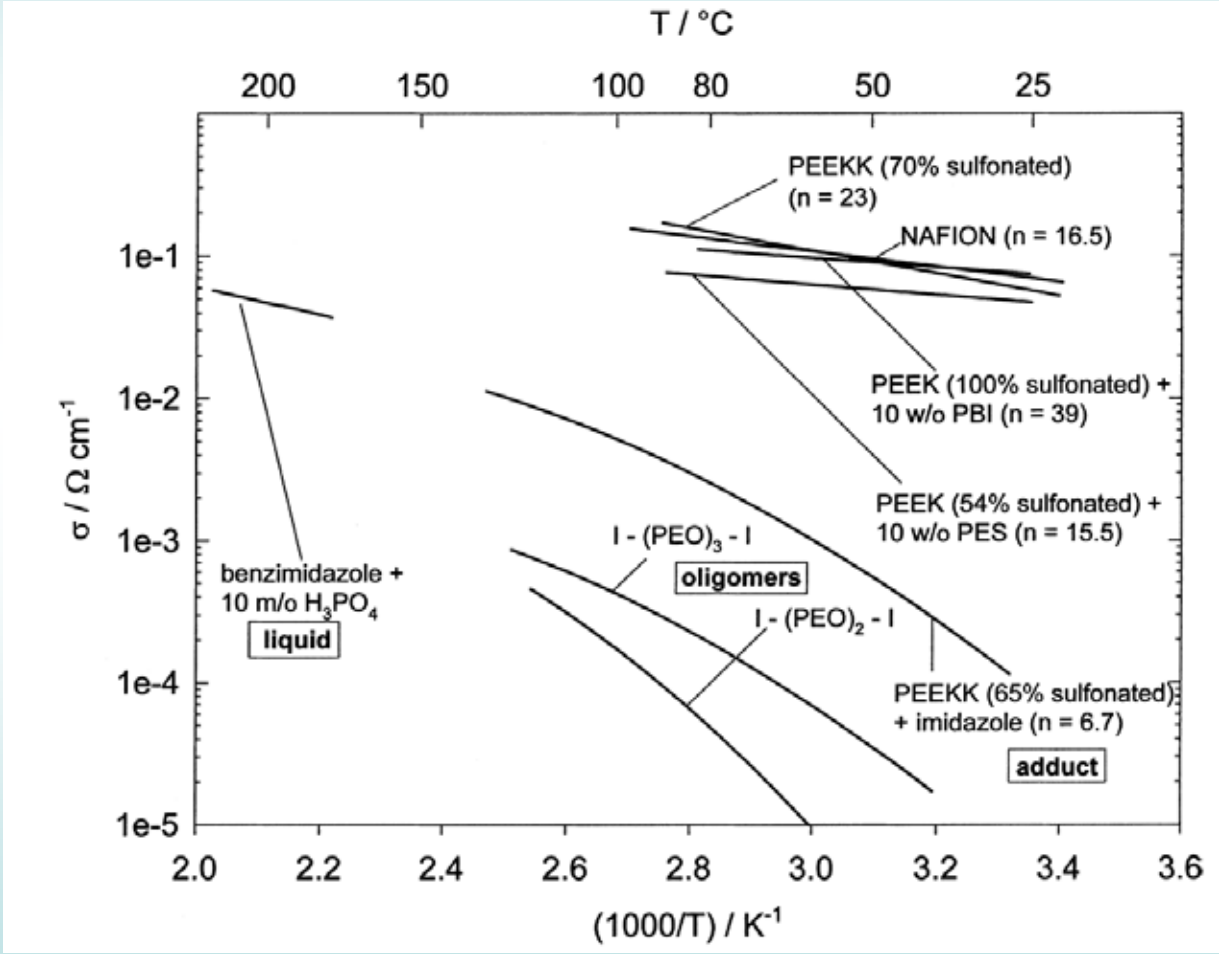
Снижение активационного барьера



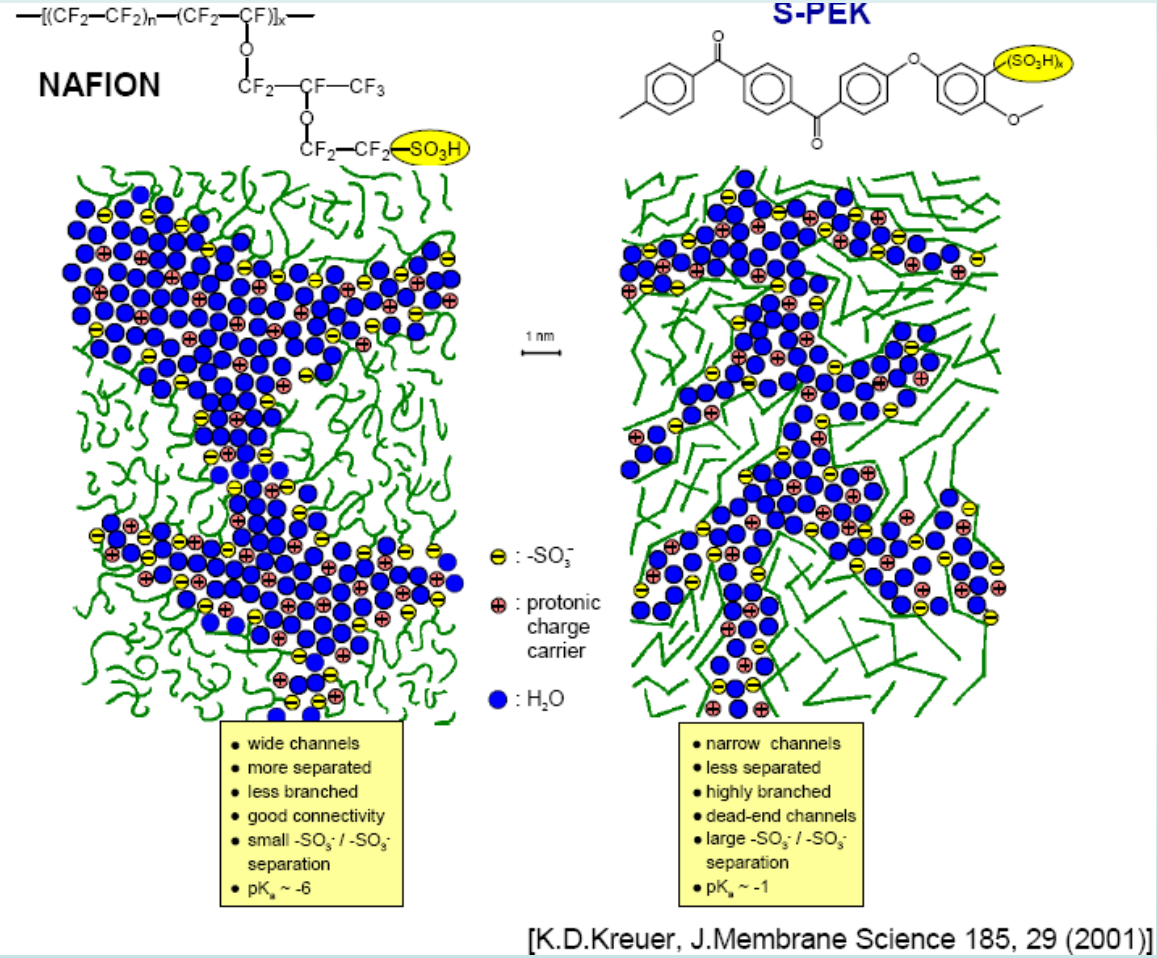
Проводимость при разной влажности



Проводимость при разной температуре

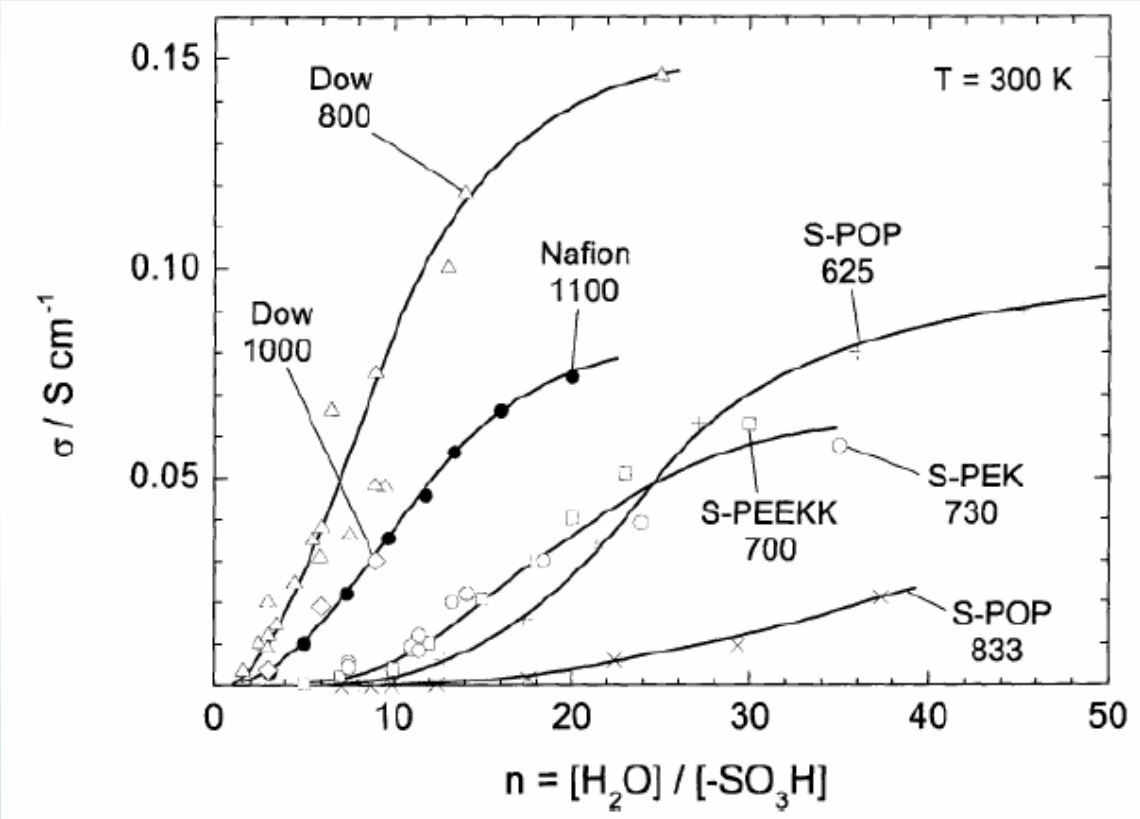


Сравнение микроструктуры



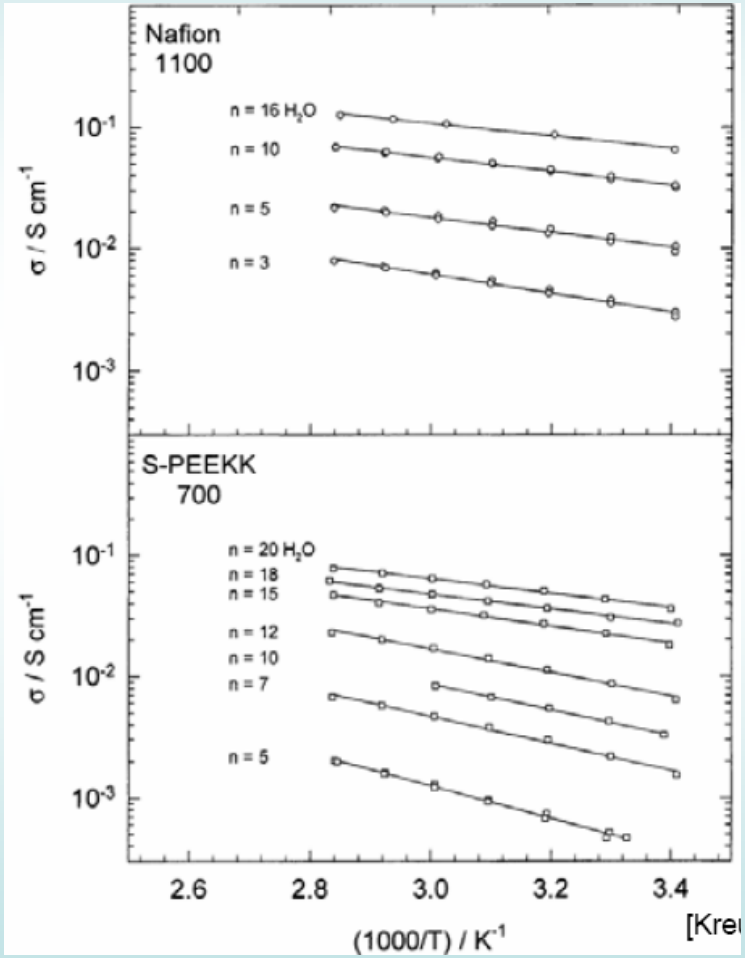
[K.D.Kreuer, J.Membrane Science 185, 29 (2001)]

Проводимость в зависимости от эквивалентного веса

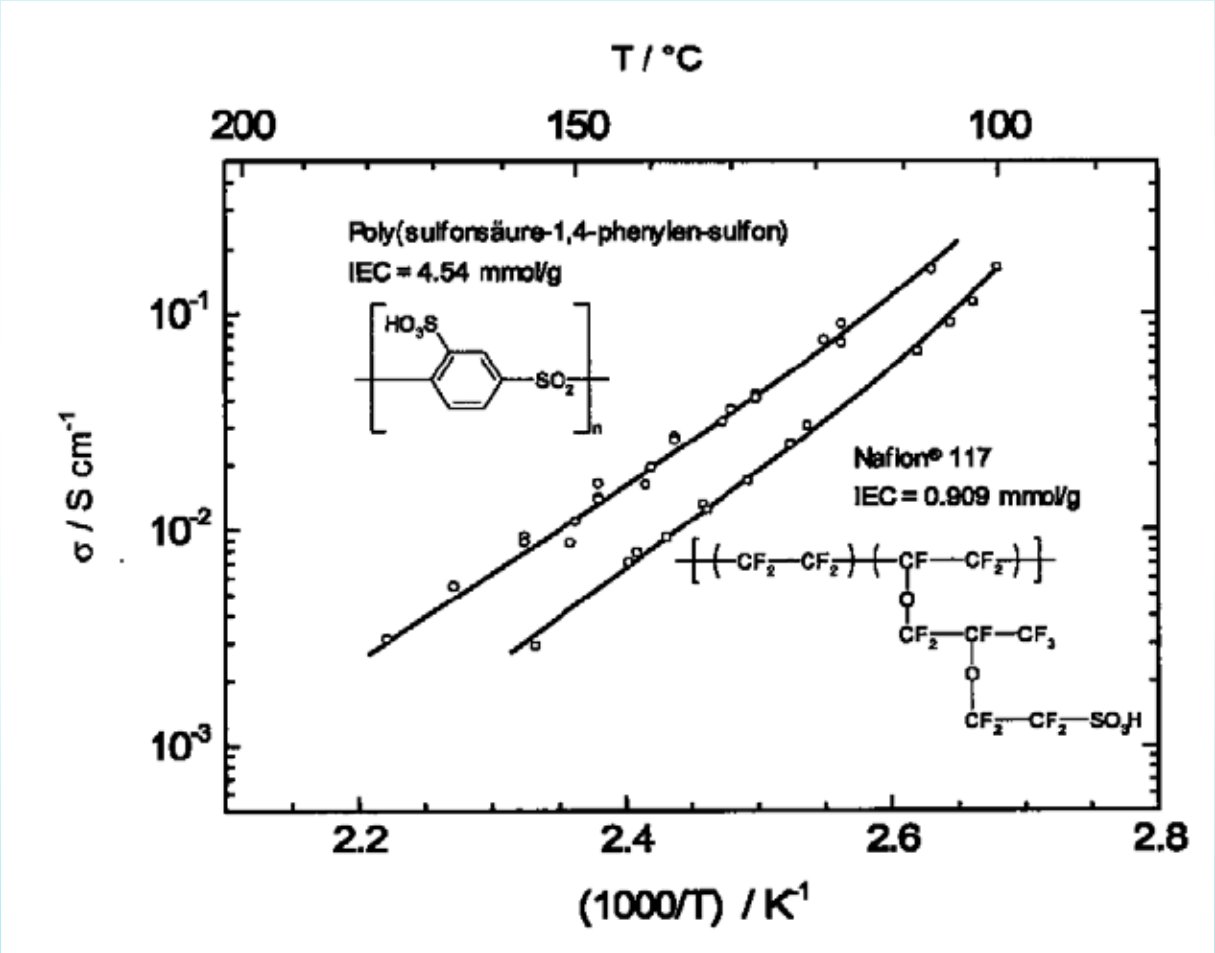


Комнатная температура

Проводимость Нафиона и s-PEEKK



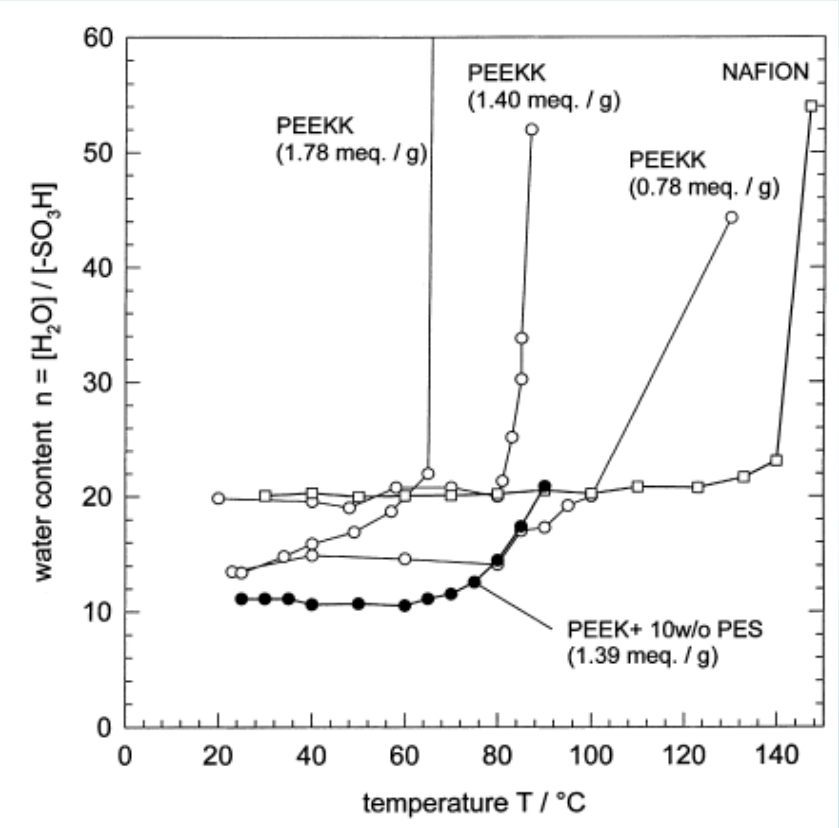
Проводимость Нафиона и сульфированного полиарилена



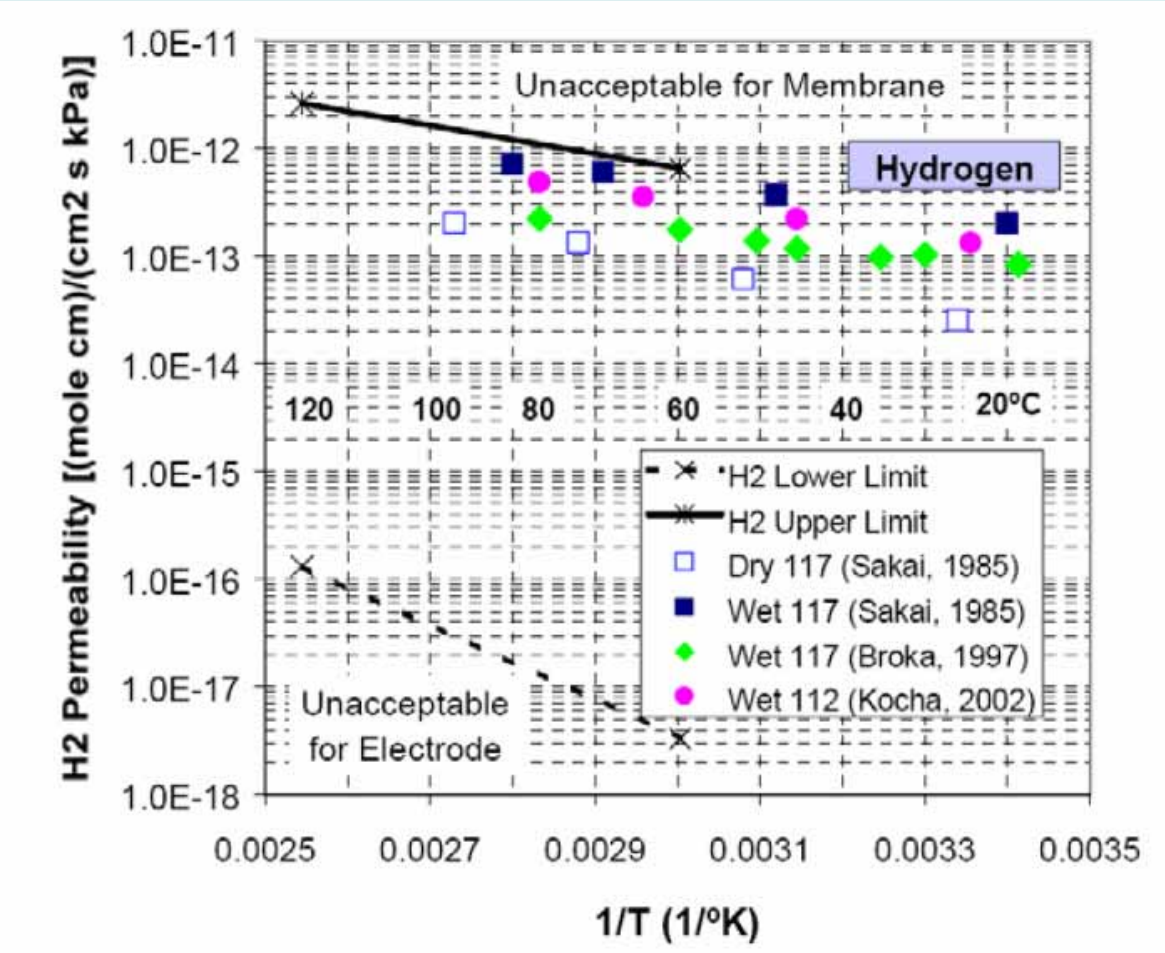
Набухание мембран в воде

- Мембраны нафиона – 20% изменение размеров
  - Изотропное для пленок, полученных поливом
  - Анизотропное для пленок, полученных экструзией
- Сшитые мембраны
  - Изменение размеров определяется степенью сшитости
  - Однако, высокая степень сшитости приводит к уменьшению проводимости
- Армированные мембраны
  - Наименьшее изменение размеров
  - Пористая матрица ПТФЭ (“Gore”)

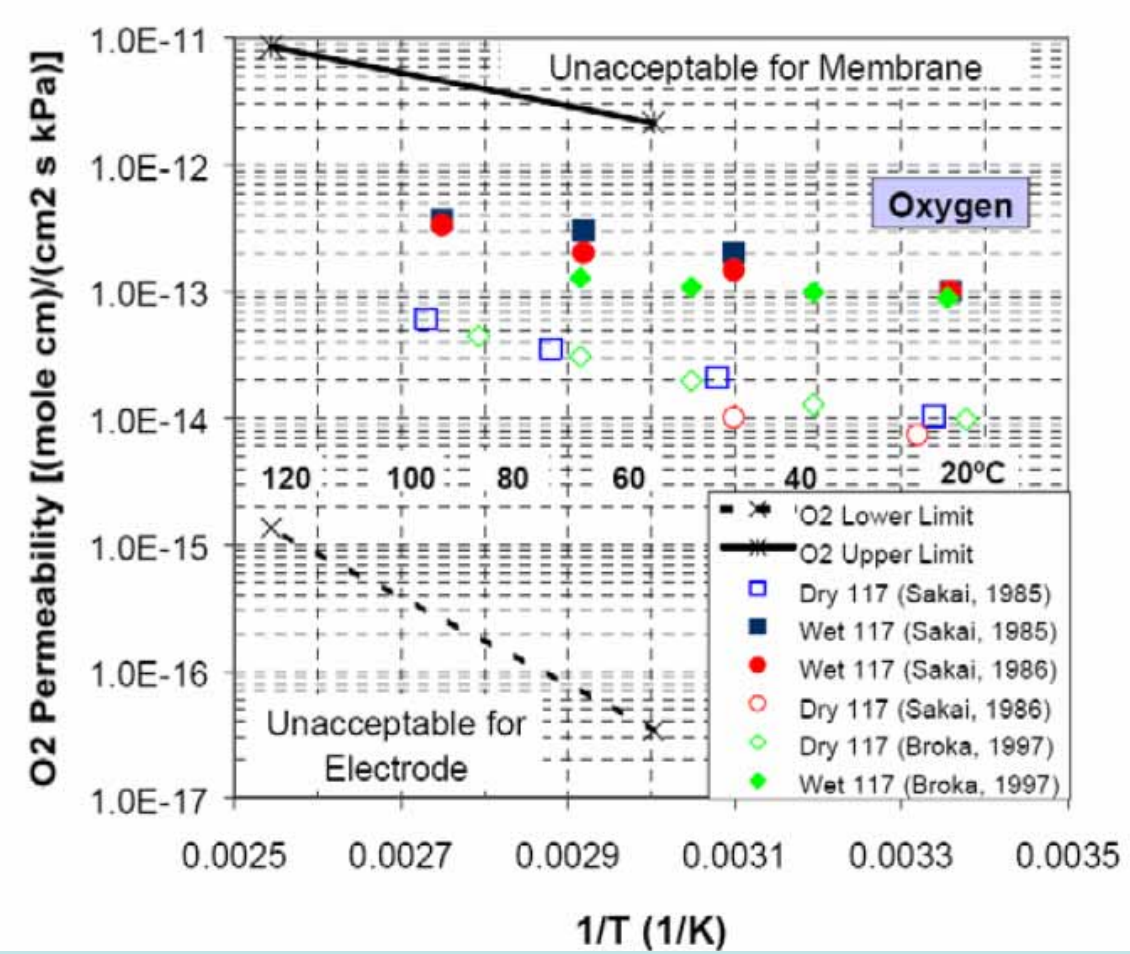
Набухание ТП электролитов в воде



Требования к газо(не)проницаемости электролита



Требования к газо(не)проницаемости электролита



Дизайн полимерных электролитов
(баланс «проводимость – механические свойства»)

- Чистые кислотные полимеры
  - Фазовое разделение гидрофобных (стабильность) и гидрофильных (проводимость) групп
    - Перфторированные полисульфоновые кислоты
    - Углеводородные полисульфоновые кислоты
  - Сшитые полимеры
    - Химическое или ионное сшивание
  - Пришитые мембраны
    - Радиационная пришивка или модификация треков электронных и ионных пучков

- Композиты
  - Фосфорная кислота в матрице полибензимидазолов
  - Инертные неогранические включения (SiO_2, TiO_2)
  - Протонпроводящие неорганические включения (фосфаты, фосфонаты циркония, фосфоровольфрамовая кислота ит.п.)

- Увеличение рабочей температуры, проводимости и механических характеристик

“Water management”

- Вода образуется на катоде в результате реакции (количество определяется законом Фарадея)
- Вода поступает на анод (и катод) в виде пара (увлажнение газовых реагентов)
- Проводимость мембраны достаточна только в присутствии воды
- Излишки воды затопляют пористые структуры АС и ГДС и должны удаляться
- Электроосмотическое увлечение потоком протонов

Механизмы деградации полимерных мембран

- Активационный процесс с энергией активации 18-19 ккал/моль
- Пероксидные или гидроксидные радикалы
  - Источник радикалов: неполное восстановление кислорода, кроссовер кислорода (низкий потенциал относительно д.в.э.)
- Образование ионов фтора или олигомерных перфторированных сульфоновых кислот

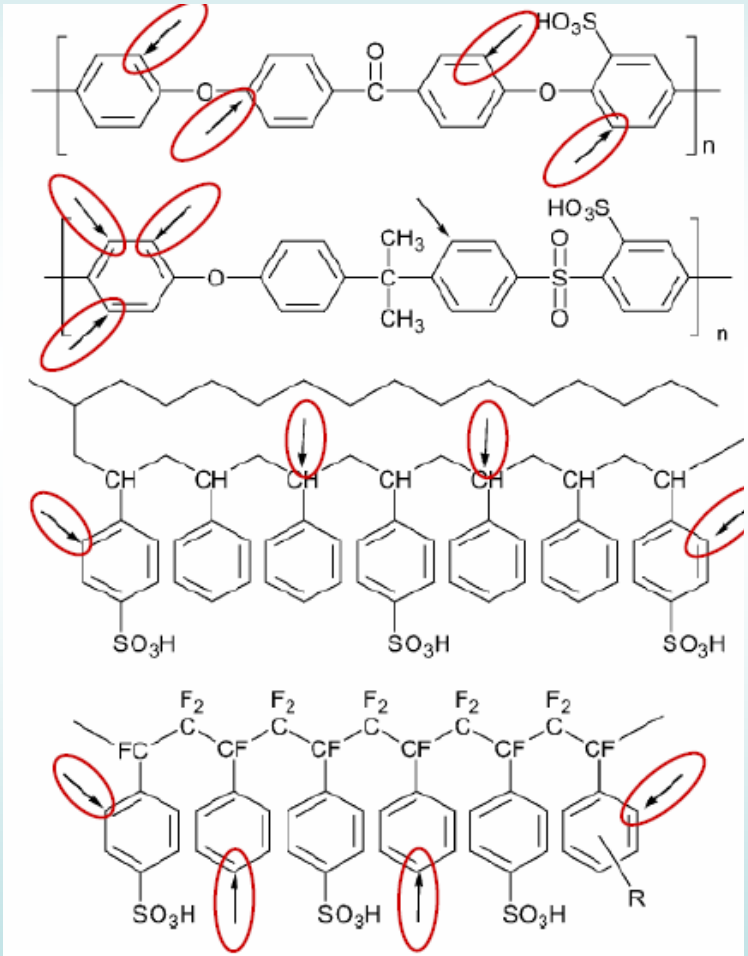
Стабильность полимерных материалов

- Nafion, Flemion, etc. >
- Сшитые сульфированные полифосфазены, сульфированный политрифторстирол >
- Фосфорилированный ПБИ >
- Сшитый сульфированный полистирол (высокая степень сшивания) >
- Сульфированный полифенилен >
- Сшитый сульфированный полистирол (низкая степень сшивания), сульфированный ПБИ, полисульфоны

Минимизация процессов деградации

- Уменьшение загрязнений ионами металлов (Fe^{2+}, Cu^{2+}, …)
- Использование агентов, связывающих радикалы
- Минимизация кроссовера кислорода

Механизмы деградации: связи, атакуемые OH радикалами



Среднетемпературные полимерные мембраны на основе полибензимидазолов

- Производство компании PEMEAS



- www.pemeas.com

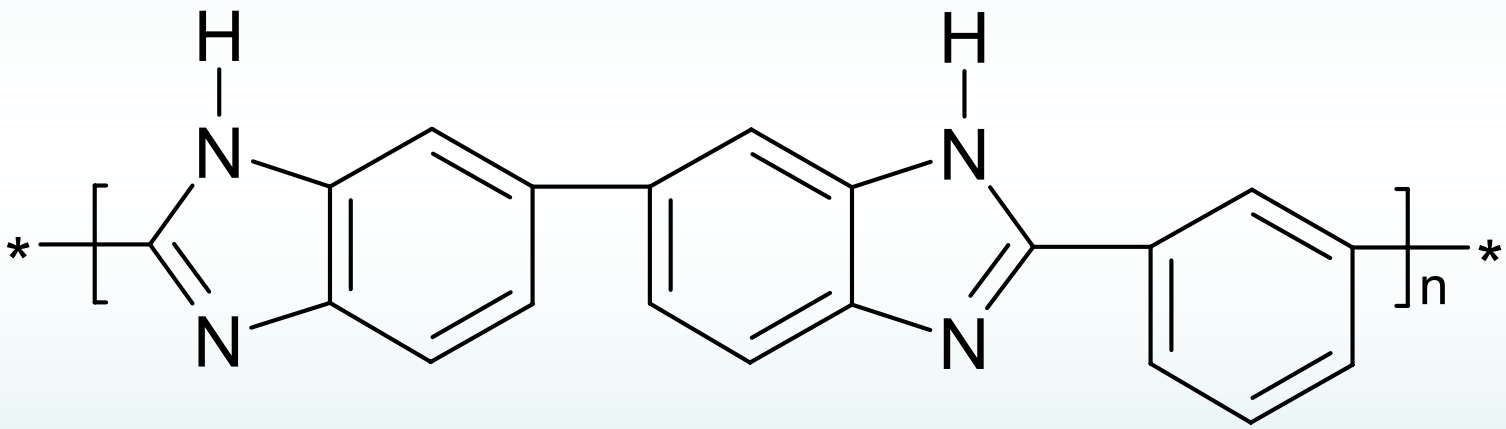
Мембранно-электродные блоки

- Рабочая температура 160-180°С
- Мембрана – полибензимидазол, допированный фосфорной кислотой
- Электроды, адаптированные к высоким температурам

Преимущества среднетемпературных ТЭ

- Большая толерантность по отношению к CO и отсутствие необходимости увлажнения реагентов
- Более простая конструкция => большая надежность и меньшая стоимость
- Большая эффективность использования тепла и более простая система охлаждения блоков

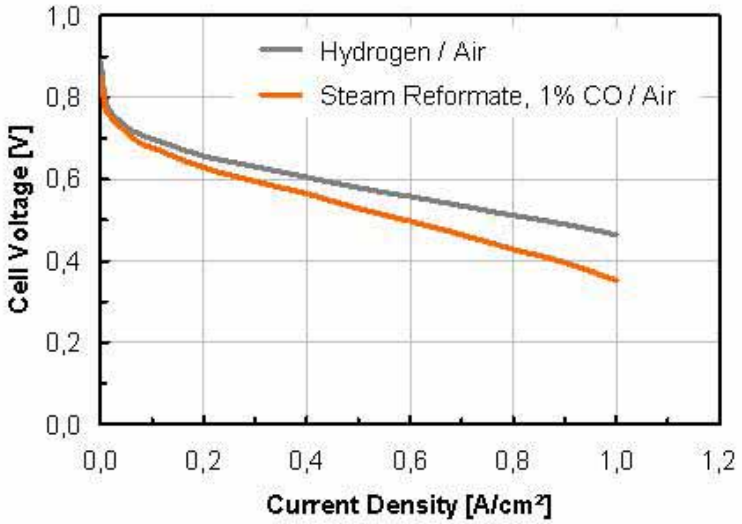
Полибензимидазол (PEMEAS)



Разрядные характеристики МЭБ Celtec-P 1000 (Pemeas)

PEMEAS
Fuel Cell Technologies

Performance of Celtec®-P 1000 under reformate conditions

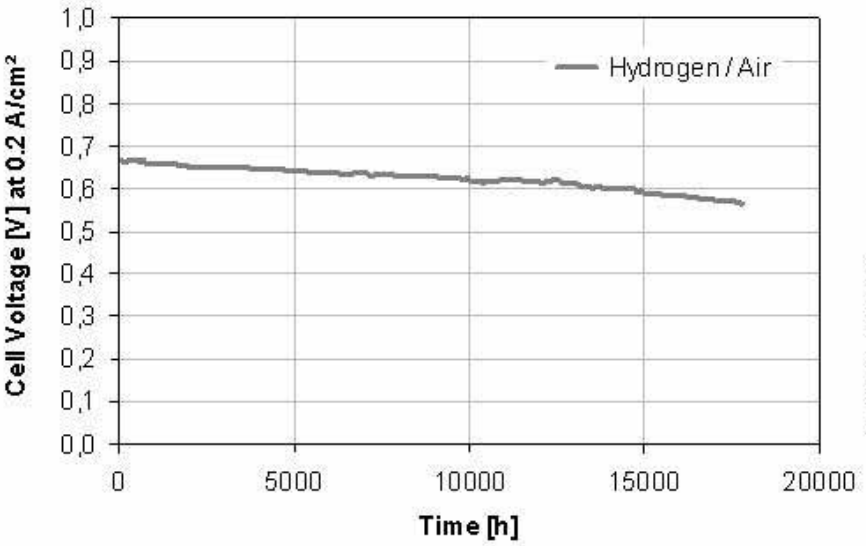


Active area: 50 cm²
Temperature: 160°C
Ambient pressure
Anode: lambda 1.2
Cathode: lambda 2.0
Reformate: 70% H2,
29% CO2, 1%CO

Долговременная стабильность

PEMEAS
Fuel Cell Technologies

Durability test data of Celtec®-P 1000:
More than 18.000 hours operation time



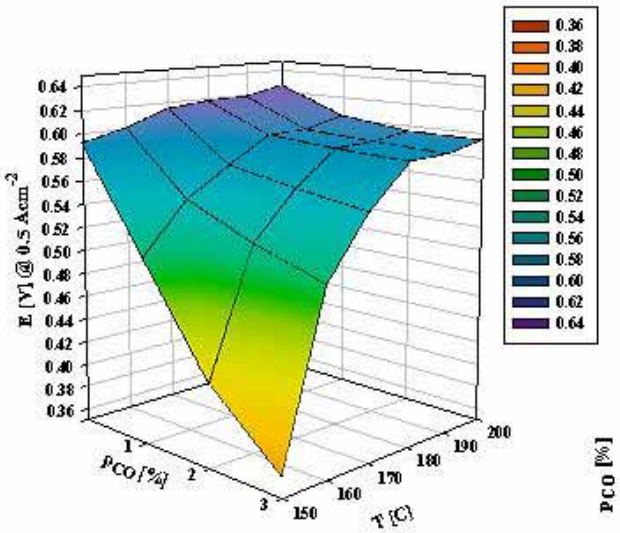
Active area: 45 cm²
Temperature: 160°C
No humidification
Ambient pressure
Anode: H2, lambda 1.2
Cathode: air, lambda 2.0

Stable long term performance with voltage drop of less than 6 µV/h

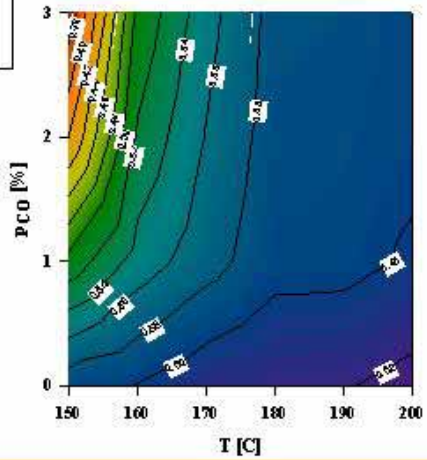
Толерантность к CO

PEMEAS
Fuel Cell Technologies

CO-Tolerance of Celtec®-P Series 1000 MEA



Between 160 and 180 °C, the MEA can tolerate CO concentrations of 1 to 3 Percent



Особенности ПБИ-систем

- Увлажнение не требуется, но необходим специальный регламент запуска / остановки (минимизация потерь электролита с водой)
- Стабильность компонент к фосфорной кислоте при повышенных температурах

Проводимость Celtec мембран

