

Нови насоки в синтеза и свойствата на функционализирани флуорополимери за полиелектролитни мембрани на горивни клетки

Георги Костов^{1,2}

¹ *Ingénierie & Architectures Macromoléculaires, UMR (CNRS)5253, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8 Rue Ecole Normale, 34296 Montpellier Cedex 5, France*

² *Катедра “Органични химични технологии”, Университет “Проф. д-р А. Златаров”, Бул.” Проф. Якимов” 1, 8010 Бургас, България*

E-mail: georgikostov43@gmail.com

Нови насоки в синтеза и свойствата на функционализирани флуорополимери за полиелектролитни мембрани на горивни клетки

План

1-Въведение

**2-Съполимери на флуороалкени с флуорирани и /или нефлуорирани
съмономерни и мембрани на тяхна основа**

3- Заключение и перспективи

1. ВЪВЕДЕНИЕ

- **Нарастване потреблението на енергия-предизвикателство на 21 век**
- **Изчерпване на природните горива**
- **Нарастване на населението на планетата**
- **Въглеводородните горива водят до замърсяване на околната среда**

Нови, екологично подходящи източници и трансмитери на енергия-актуална и неотложна задача на нашето време

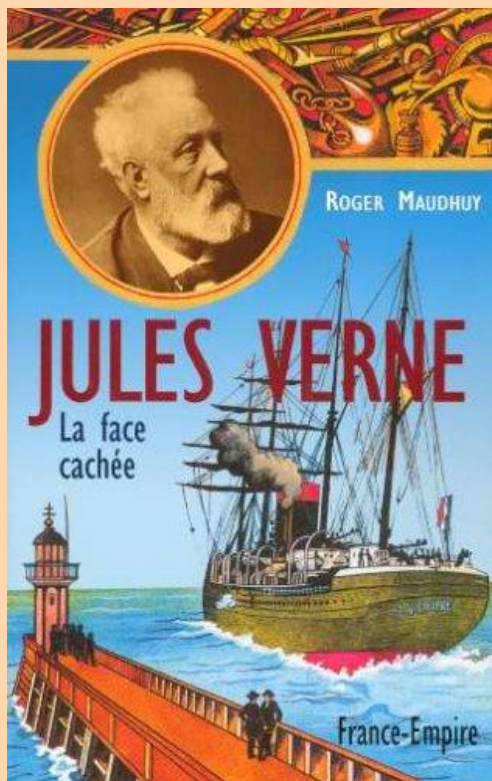
Възобновяеми източници на енергия

Възобновяема енергия- от алтернативни източници на изкопаемите горива (въглища, нефт, газ).

Тази енергия се генерира от природни ресурси-слънце, вятър, приливи и отливи, геотермична топлина, хидроенергия и др.

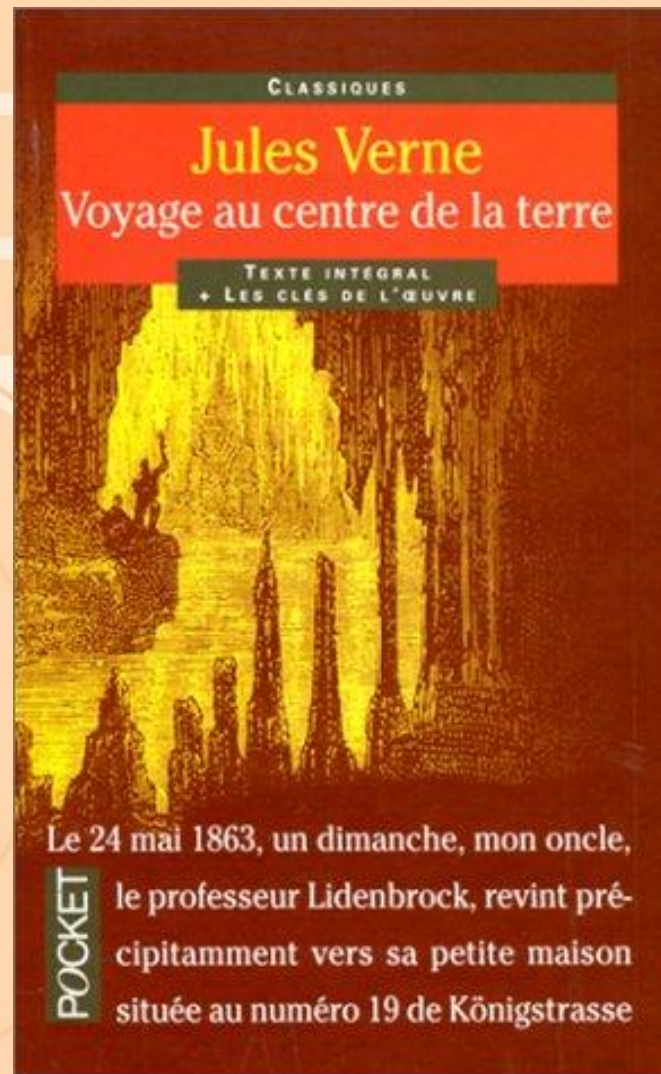


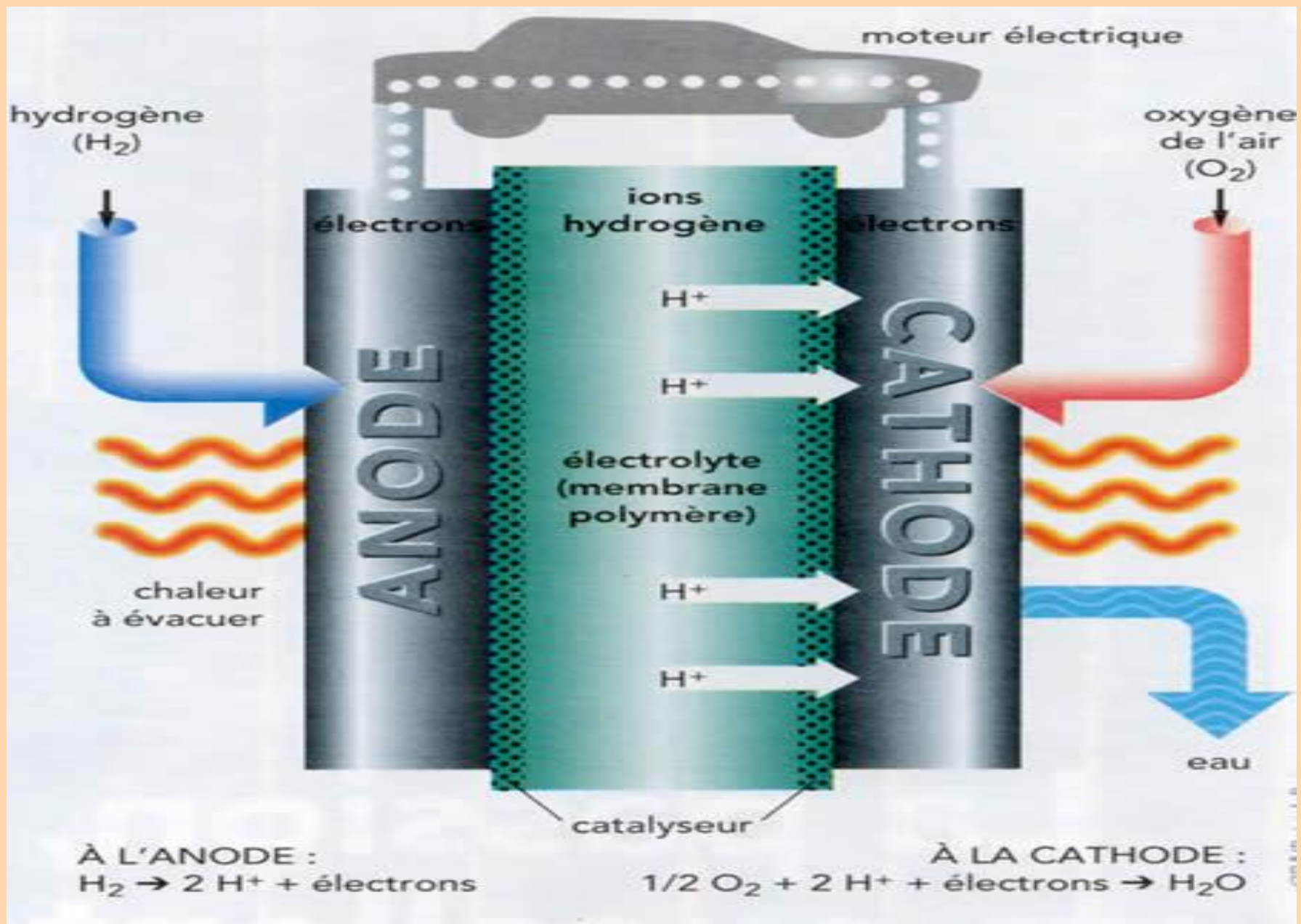
Вятърът , Слънцето и биомасата са три възобновяеми източници на енергия



Jules Verne (1828-1905)

“Аз мисля, че един ден водородът и кислородът, съставните части на водата, ще създадат един неизчерпаем източник на топлина и светлина”





Фиг. 1. Схема на горивна клетка (ГК)

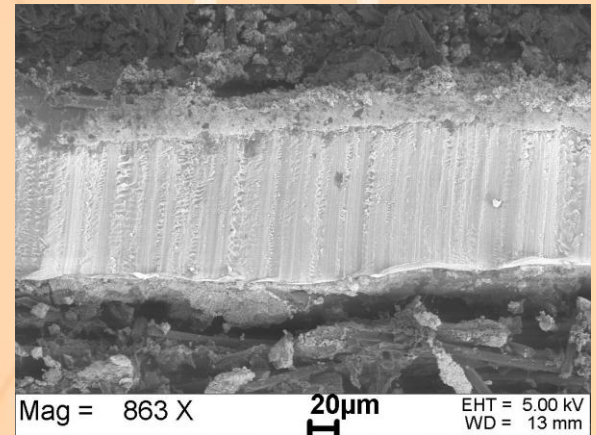
Различни видове горивни клетки

	T° de fonct ^t	Combustible	Electrolyte	Application	Problèmes à résoudre	Etat d'avancement
SOFC	750 - 1050°C	H ₂ CO H _x C _y	Céramique ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ O ₂ ⁻ (solide)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ stationnaire ▪ transport ▪ maritime 700kW-10MW	<ul style="list-style-type: none"> ➤ joints verre (planaire) ➤ cyclage thermique ➤ coût constituants 	R&D
MCFC	650°C	H ₂ CO H _x C _y	Mélange de carbonates (Li, K, Na) CO ₃ ²⁻ (liquide)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ stationnaire ▪ maritime 500kW-10MW	<ul style="list-style-type: none"> ➤ dissolution NiO ➤ recirculation CO₂ ➤ durée de vie 	R&D
PAFC	200 - 250°C	H ₂ reformaté	Acide Phosphorique H ⁺ (Liquide)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ stationnaire ▪ transport (bus) 200kW-10MW	<ul style="list-style-type: none"> ➤ chargement Pt ➤ résistance H₃PO₄ ➤ coût des matériaux 	R&D
AFC	50 - 250°C	H ₂	Potasse 8-12 N OH ⁻ (liquide)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ spatial ▪ transport (VL) 1-100kW	<ul style="list-style-type: none"> ➤ performance ➤ CO₂ (carbonate) 	R&D
PEMFC	50-90°C	H ₂ reformaté	Membrane polymère H ⁺ (solide)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ stationnaire ▪ transport (VL) ▪ portable 1-100kW	<ul style="list-style-type: none"> ➤ coût des matériaux ➤ présence CO (anode) ➤ chargement Pt 	R&D
DMFC	50-90°C	CH ₃ OH	Membrane polymère H ⁺ (solide)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ transport ▪ portable 1-100kW	<ul style="list-style-type: none"> ➤ oxydation MeOH ➤ perméation MeOH ➤ chargement Pt 	R&D

МЕМБРАНИ ЗА ГОРИВНИ КЛЕТКИ

Основни характеристики на мембраните

- Да разделят кислорода от водорода
- Да осигурят добра протонна проводимост
- Да бъдат химически, физически и механически стабилни в кисела среда и високи температури
- Разумни цени/приложение
- Да нямат електронна проводимост



Флуорирани йономери за полиелектролитни мембрани

Въглеродородни мембрани vs Флуорирани мембрани

☹ Лоша термостабилност

☹ Ниска хидролитна стабилност

☹ Нестабилност при радиация

☹ Известна разтворимост в
използваните горива

☺ Добра термостабилност

☺ Устойчивост към хидролиза и
киселини

☺ Добра експл. трайност (> 10 000 h)

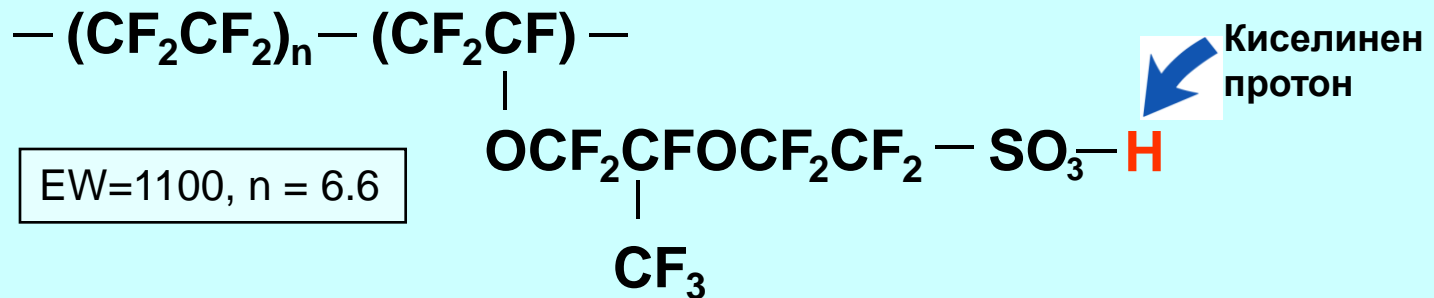
☺ Свойства на суперкиселина (-CF₂-
SO₃H)

☺ Добра устойчивост на окисление

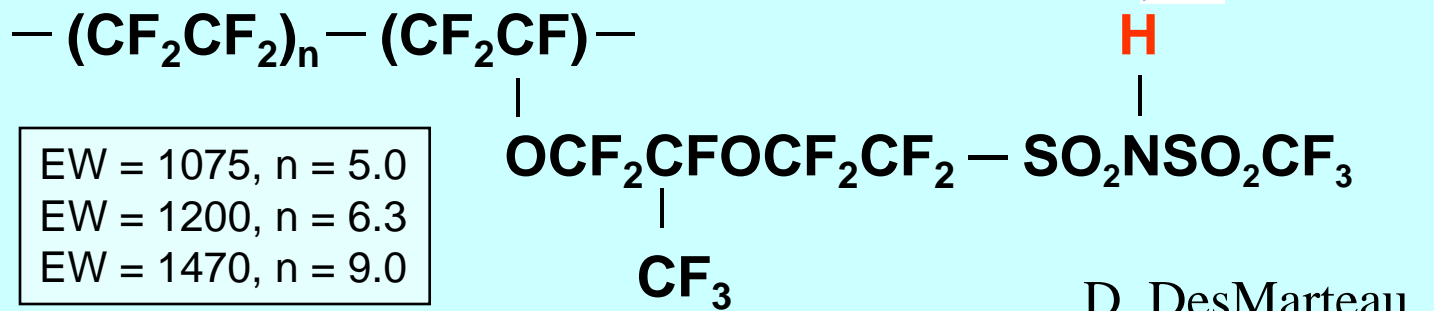
Сулфонилфлуоридни съполимери

Перфлуорирани йономери

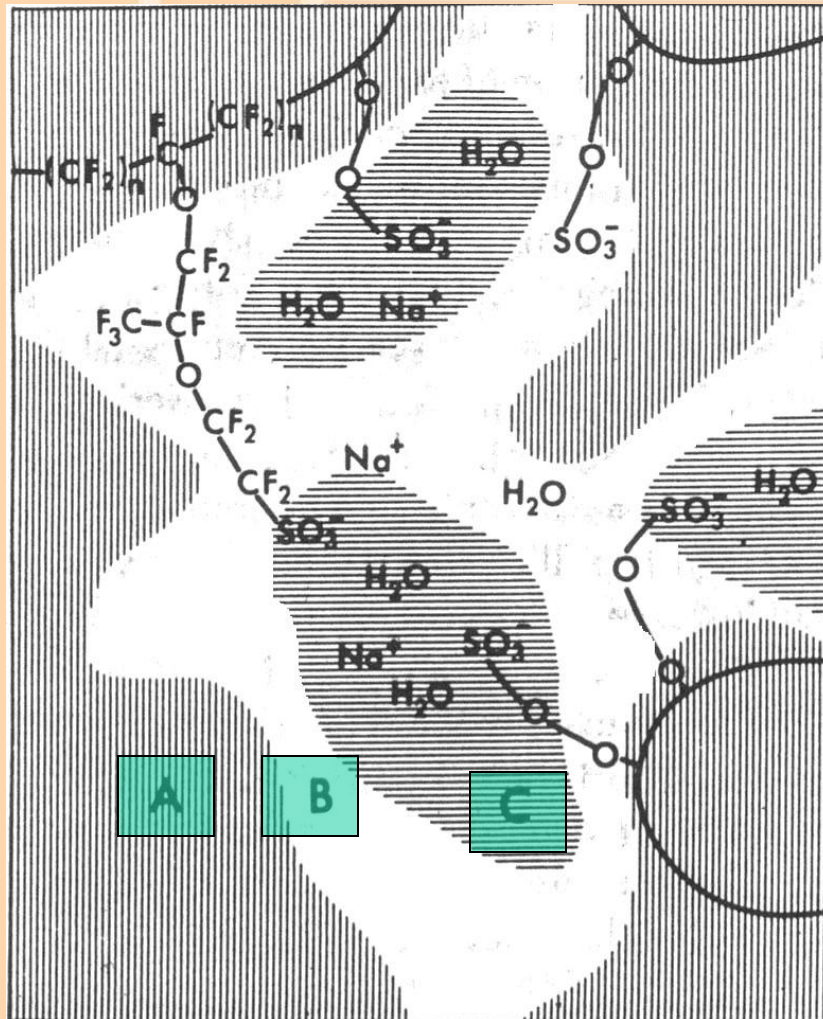
- Комерсиални Nafion йономери (DuPont)



- Клемсон сулфонил имиден йономер



ПЕМ ГК — Nafion®



А-флуоровъглеродна верига

В – междуфазова зона

С – йонен клъстер

Yeo and Yeager, *Modern Aspects of Electrochemistry Vol 16*, Plenum Press, New York, 1985, p.437.

Фиг. 2. Трифазова структура на ПЕМ

Недостатъци на сулфонираните мембрани

✓ MeOH пренос

✓ Цена: (\$ 400-500 / m²)-Nafion

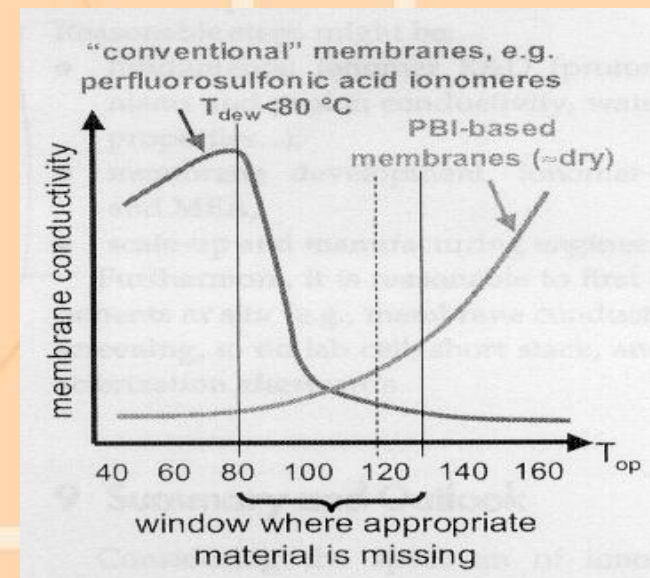
✓ Обезводняване при > 80 C- влошаване на проводимостта на мембраните



-Търсене на междинни и високотемпературни мембрани

-Да се замени H₂O с имобилизирани амфотерни разтворители

- Избор: АЗОТНИ ХЕТЕРОЦИКЛИ



C. Weiser, Fuel Cells, 2004, 4, 245

Предизвикателства пред ГК:

1. Работа при високи температури

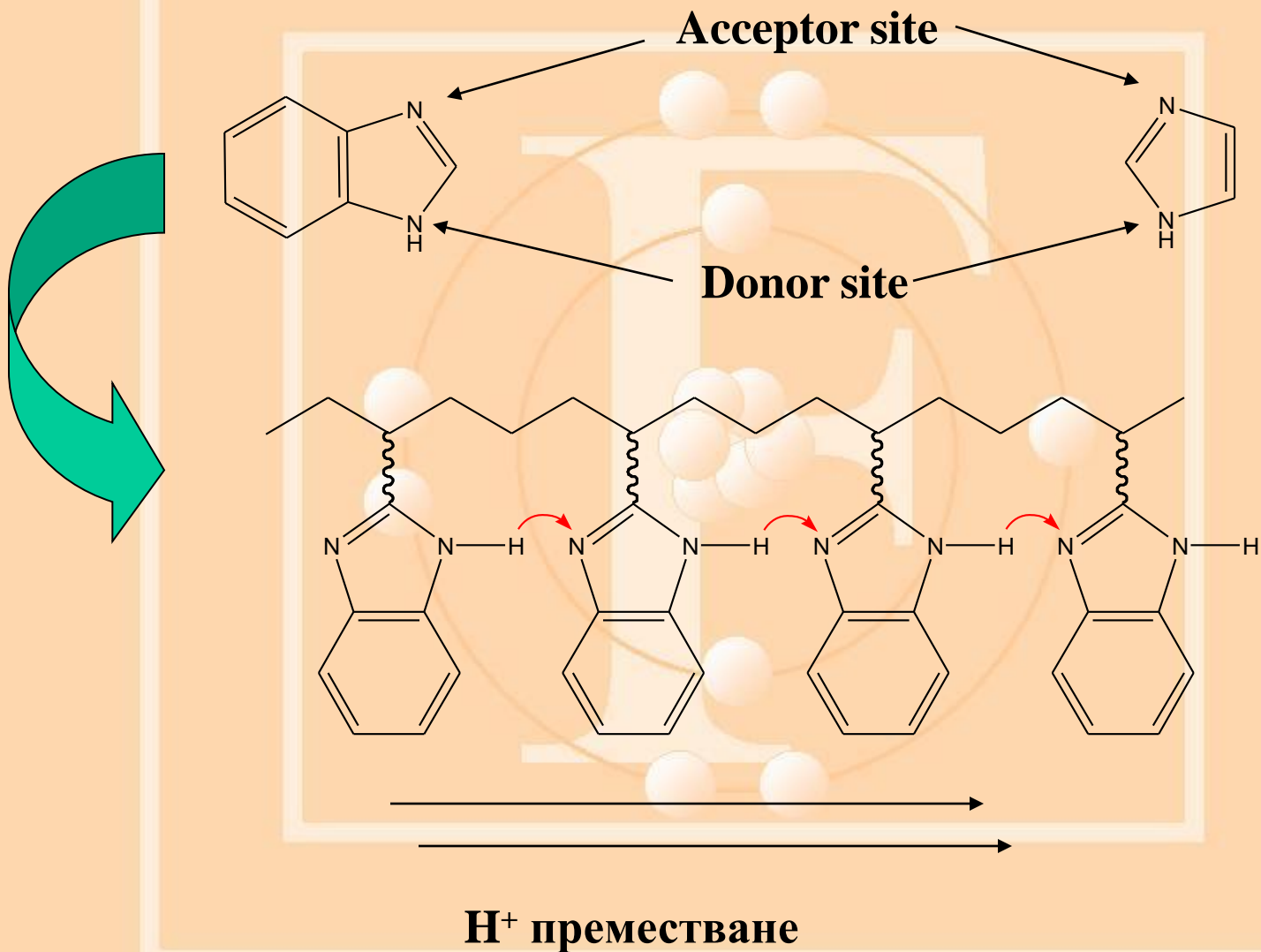
2. Цена на ГК

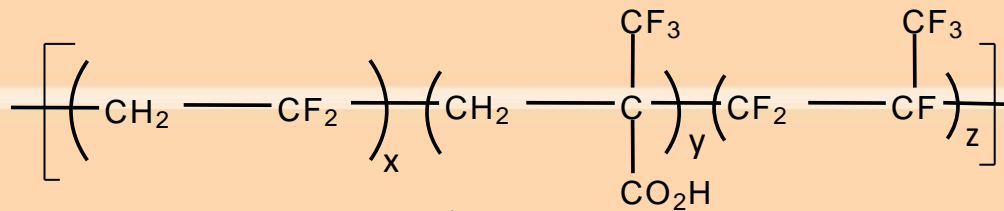
-катализатор

-протонообменна мембрана

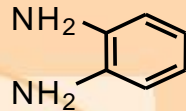
- ПЕМ- температури 120-200 °С; ГК за Т до 800-900 °С
- да се редуцира количеството на Pt; други кат.системи (0.8 mg/cm² → 0.1 mg/cm²)
- да се елиминира водния комплекс
- да се намали размера на термичната система

« Скок » на H^+ от азотните хетероцикли

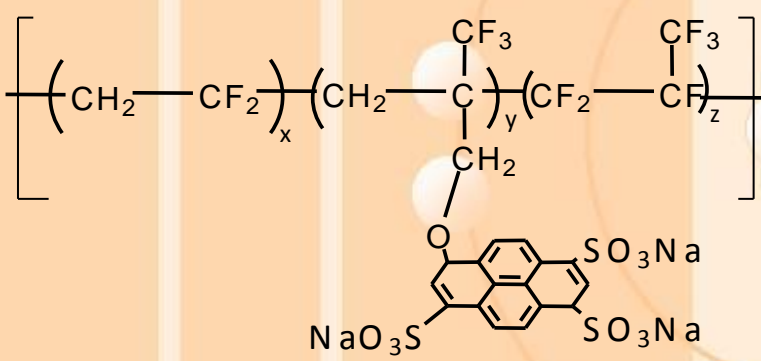
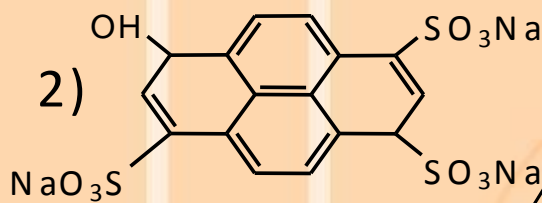




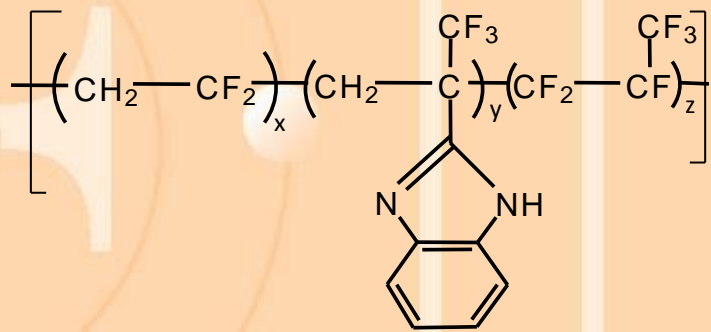
1) AlLiH_4



Eaton Catalyst



H^+

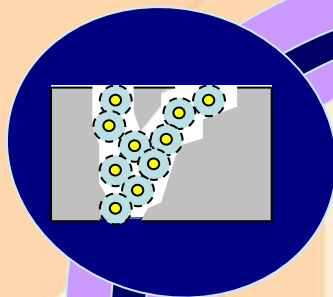


PROTON EXCHANGE MEMBRANES

QUASI-ANHYDROUS MEMBRANES

2) Предизвикателство- функционализиране чрез протонни флуорополимери СИНТЕЗ

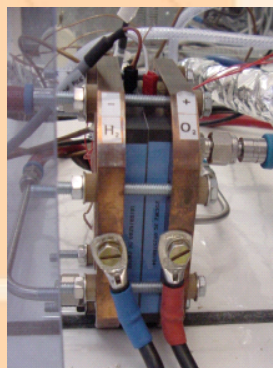
1) Концепция Избор на материали



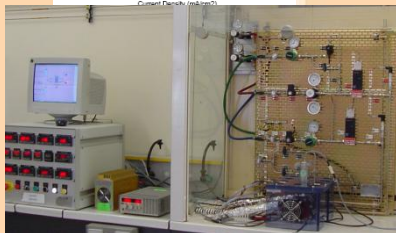
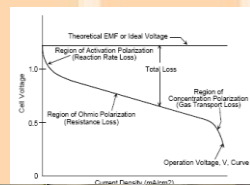
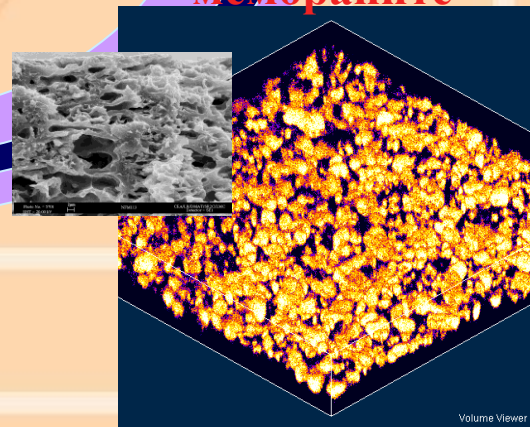
3) Изливане на мембраните



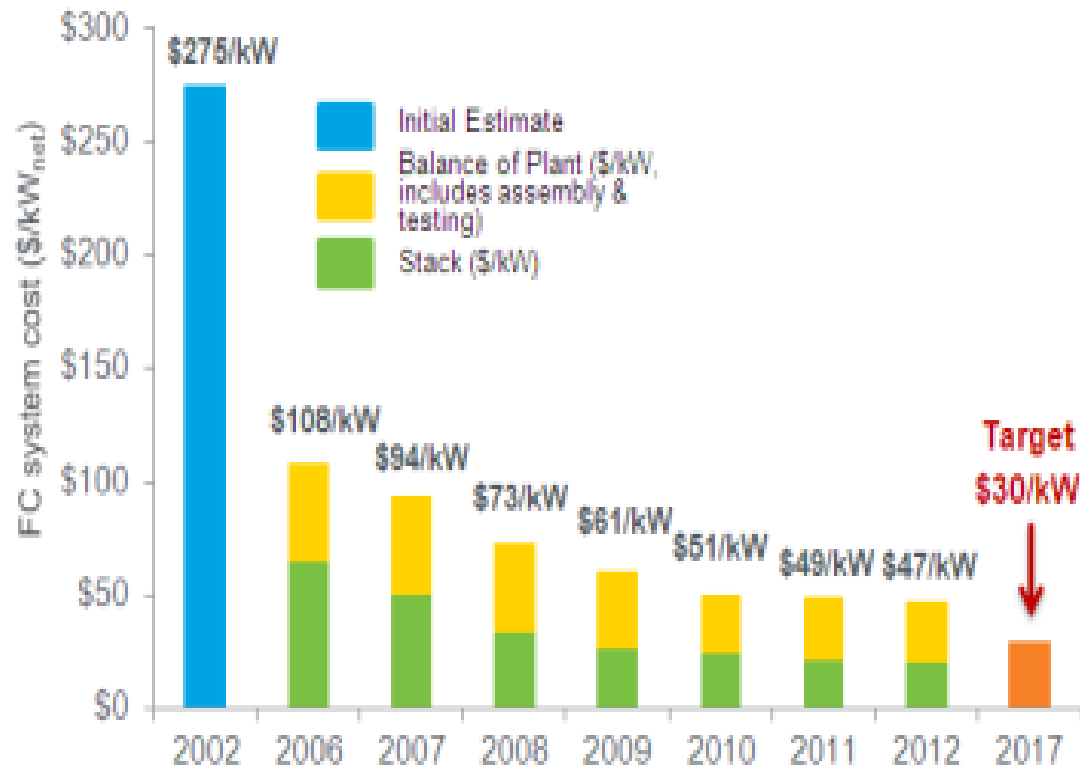
5) Г К



4) Характеризиране на мембраните

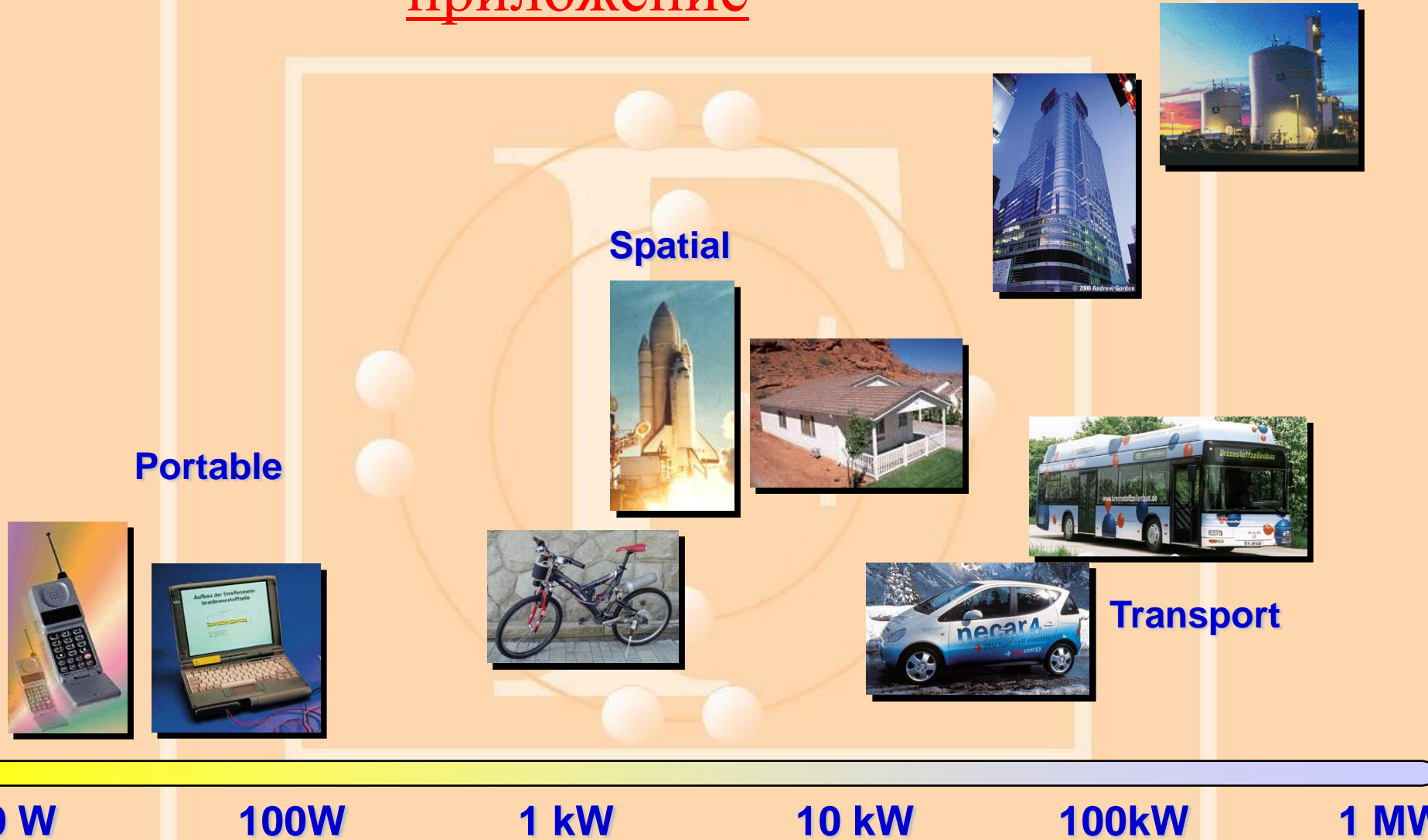


6) Тестване на ГК



Фиг. 3. Развитие на цените на системи от ГК по години на базата на 80 kW системи и 500 000 броя продукция.

Фиг.4. Различни области на приложение



Заклучение

- Синтезирани са **нови** ПЕМ ГК чрез директна съполимеризация на **флуороалкени с ФФМ**.
- Синтезирани са **нови квази-анхидридни имидазолни и флуорирани съ-** и терполимерни мембрани чрез химична модификация.
- Новите флуорирани ПЕМ са термостабилни до **250 °C**.
- **Нови** изследвания, комбиниращи области с хидратна и анхидридна проводимост-**двойна проводимост**, ще бъдат развити в бъдеще.

ПЕРСПЕКТИВИ

Нанопорести композитни мембрани



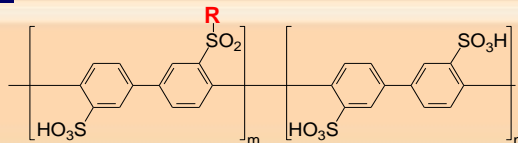
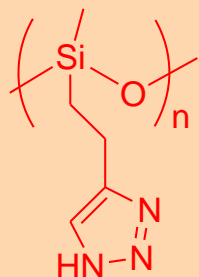
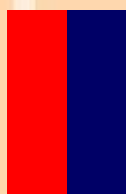
Механично стабилни

Ориентирани проводими области

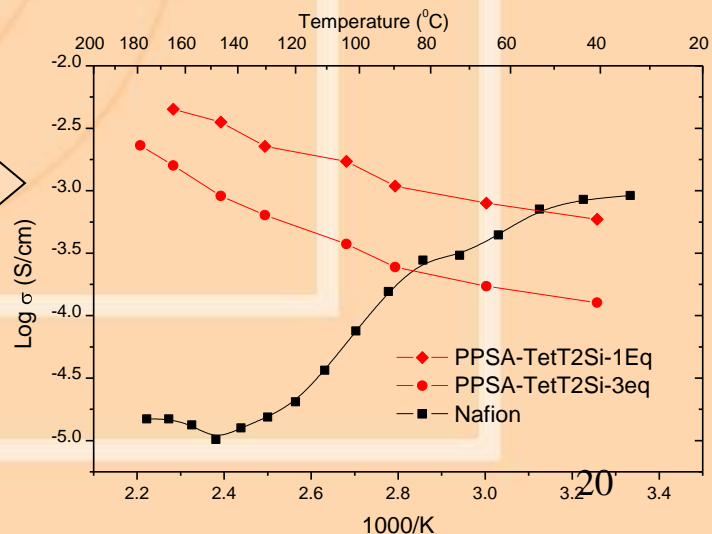
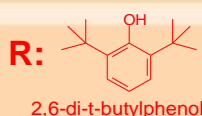
Двойно проводими мембрани

Високи T
(анхидридна проводима област)

Ниски T
(хидратирана проводима област)



PPSA-DTBP





**БЛАГОДАРЯ ЗА ВАШЕТО
ВНИМАНИЕ!**