



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

H01M 4/94 (2006.01); H01M 4/04 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2017132903, 20.09.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.09.2017

Дата регистрации:
29.03.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 20.09.2017

(45) Опубликовано: 29.03.2018 Бюл. № 10

Адрес для переписки:

350040, г. Краснодар, ул. 2-я пятилетка, 6/1, кв.
8, Ломакиной Л.В.

(72) Автор(ы):

Петриев Илья Сергеевич (RU),
Фролов Владимир Юрьевич (RU),
Барышев Михаил Геннадьевич (RU),
Ломакина Лариса Владимировна (RU),
Джимак Степан Сергеевич (RU),
Белянкова Татьяна Ивановна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Южный научный центр
Российской академии наук (ЮНЦ РАН)
(RU),
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Кубанский государственный
университет" (ФГБОУ ВО "КубГУ") (RU)

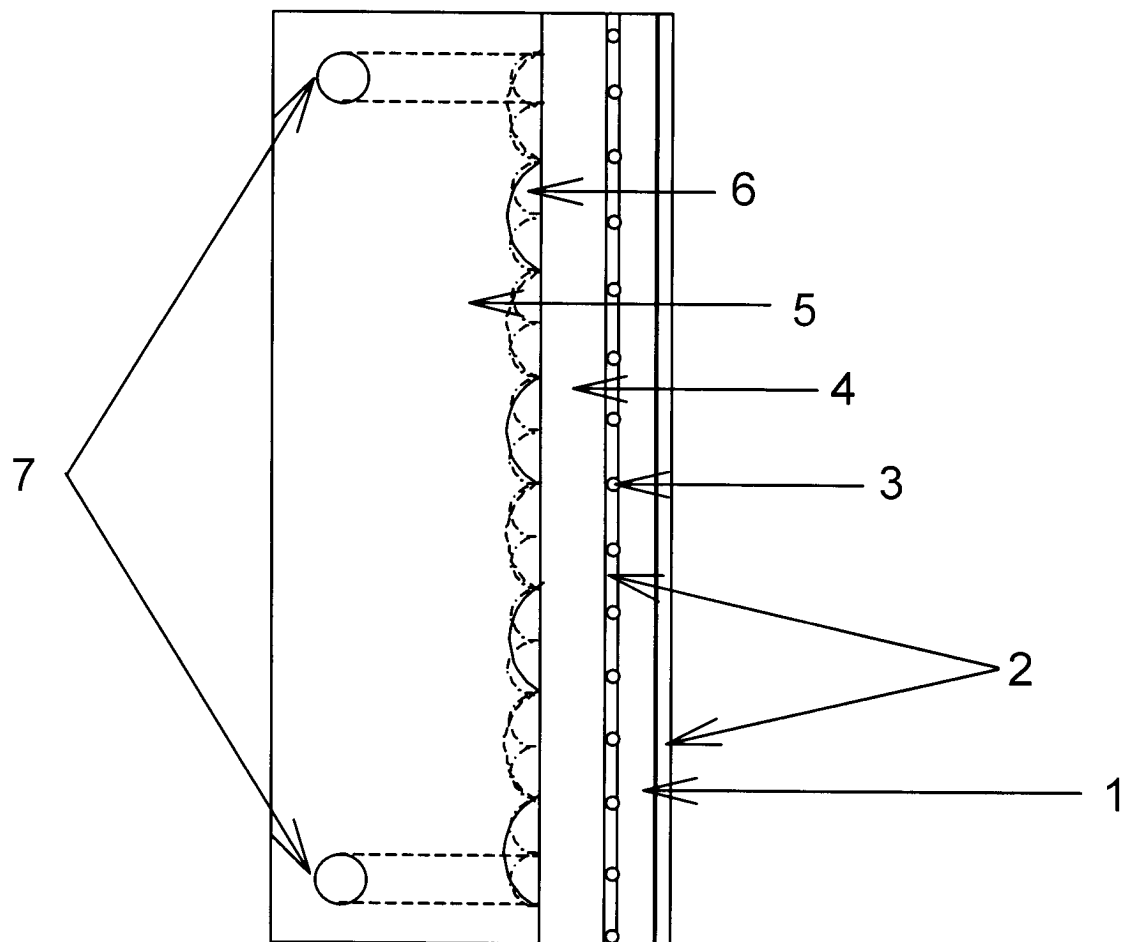
(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 168869 U1, 22.02.2017. SU
1840840 A1, 20.01.2013. JP 2009166005 A,
30.07.2009. US 7611565 B1, 03.11.2009.

(54) ВОДОРОДНЫЙ ЭЛЕКТРОД ИЗ КОМПОЗИТНОЙ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПЛЕНКИ

(57) Реферат:

Техническое решение относится к области электрохимии, а именно к устройству конструктивных элементов водородных насосов и топливных элементов, конкретно к устройству водородных электродов. Водородный электрод для кислородно-водородного топливного элемента включает пористую никелевую основу с нанесенной на нее активной массой в виде тонкой палладиевой пленки, выполняющей роль мембраны, покрытой с двух сторон слоем наноразмерного металлического порошка, хемосорбирующего водород, из палладиевой черни, и мембрана с модифицированной пленкой палладия закреплена контактной точечной

сваркой на пористой никелевой основе. При этом мембрана выполнена из тонкой трехслойной композитной модифицированной пленки, внутренний слой которой изготовлен из металла, хорошо растворяющего водород, такого как уран, титан, торий, церий, ванадий или тантал, а наружные слои - из палладия или его сплавов, при этом соотношение толщины внутреннего и наружных слоев составляет 4:1-500:1. На основе предлагаемого электрода можно создавать дешевые кислородно-водородные топливные элементы и водородные насосы, эффективно работающие с высокой удельной мощностью при температурах окружающей среды. 2 ил.



Фиг.1

Заявляемое техническое решение относится к области электрохимии, а именно к устройству конструктивных элементов водородных насосов и топливных элементов, конкретно к устройству водородных электродов.

Актуальной задачей развития альтернативной энергетики является разработка кислородно-водородного топливного элемента с цельнометаллическим палладийсодержащим водородопроницаемым водородным электродом, работающих при низких (20-100°C) температурах. Это позволит использовать в топливном элементе жидкий электролит и приведет (за счет изменения трехфазной границы газ - металл токоотвода - электролит на двухфазную палладиевый сплав - электролит) к улучшению вольтамперных характеристик элемента, снижению поляризации, уменьшению внутреннего сопротивления и к увеличению удельной мощности. Кроме того, палладий является катализатором электродного процесса по всей двухфазной границе, поэтому не требуется дополнительного нанесения катализатора. Также возможно применение водородного электрода в составе двухэлектродной ячейки с протоносодержащим электролитом в составе водородного насоса или компрессора [К.А. Джусь, И.Г. Штатный, С.А. Григорьев / Наноструктурные электрокатализаторы для водородного компрессора с твердым полимерным электролитом // Вестник МИТХТ Химия и технология неорганических материалов», 2009, т. 4, №6 (90)].

Палладий и его сплавы применяют для получения мембран, способных пропускать газообразный водород [Rothenberger K.S., Cugini A.V., Howard B.H., Killmeyer R.P., Ciocco M.V., Morreale B.D. // Journal of Membrane Science. 2004. V. 244. P. 55-68.]. Такие мембраны имеют рабочие температуры в интервале 200-800°C, так как в первую очередь предназначены для разделения высокотемпературных водородных смесей получаемых пиролизными методами из органических водородосодержащих топлив.

Легирование палладия влияет на диффузию водорода внутри мембраны, на скорость растворения и выделения атомов водорода, на рекомбинацию и диссоциацию молекул и, в меньшей степени, на адсорбцию и десорбцию.

Основными характеристиками палладиевых мембран для выделения водорода из газовых смесей являются скорость проникновения водорода через мембрану, ее прочность и стойкость при эксплуатации. Для мембраны же выполняющей роль диффузионного электрода добавляется важная характеристика скорость электроэкстракции растворенного водорода на границе мембрана / электролит.

Процесс водородопроницаемости палладия и его сплавов состоит из трех основных стадий [Байчток Ю.К., Соколинский Ю.А., Айзенбуд М.Б. / О лимитирующей стадии проницаемости водорода через мембраны из палладиевых сплавов. // Журнал физической химии. 1976. Т. 50. N 6. С. 1543-1546.]:

- диссоциация водорода на входной поверхности мембраны, протекающая со скоростью v_i ,
- диффузия атомарного водорода через мембрану, протекающая со скоростью v_d ,
- рекомбинация атомов водорода в молекулы на выходной стороне мембраны, протекающая со скоростью v_o .

Лимитирование той или иной стадии является предметом многочисленных исследований и зависит от многих факторов, например в случае особо чистого водорода лимитирующей является стадия диффузии, а в случае незначительных примесей серы, углеводородов и т.д. лимитирующими становятся стадии диссоциации на газовой стороне мембраны и(или) электроэкстракции на электролитной стороне. Последний случай является наиболее вероятным для патентуемого мембранного электрода, так как он

будет работать не на чистом водороде. В таких условиях повысить скорость переноса водорода через мембрану можно модификацией поверхности палладиевой мембраны специальными «водородными переносчиками» повышающими скорости диффузии водорода на газовой стороне мембранного электрода и электроэкстракции на электролитной стороне.

Уровень техники мембранных металлических электродов представлен рядом патентов: US Patents №№7955491; 9044715; 8778058; 8119205; 7611565; 7255721; 7022165; 9246176; RU №№74242; 130987; 168869, 2521382; 2256981; 2334310 и др.

Наиболее близким техническим решением к заявляемому является патент RU №168869 «Водородный электрод из тонкой модифицированной палладиевой пленки». Согласно прототипу заявлен водородный электрод для кислородно-водородного топливного элемента, включающий пористую никелевую основу с нанесенной на нее активной массой в виде тонкой палладиевой пленки, выполняющей роль мембраны и мембрана с двух сторон покрыта слоем наноразмерного металлического порошка, хемосорбирующего водород, из палладиевой черни, а мембрана с модифицированной пленкой палладия закреплена контактной точечной сваркой на пористой никелевой основе.

Основным недостатком описанного электрода является его изготовление из чистого палладия или сплава с высоким содержанием палладия (75%) - драгоценного металла с высокой рыночной стоимостью и, как следствие, высокая стоимость устройств водородного насоса и низкотемпературного топливного элемента на его основе.

Технической задачей является удешевление устройства мембранного водородного электрода для кислородно-водородных топливных элементов и водородных насосов, работоспособных при температурах окружающей среды и имеющих стабильные электрические характеристики.

Указанная техническая задача решается за счет снижения содержания в устройстве дорогостоящего палладия при сохранении им сопоставимых с прототипом электрических характеристик.

Для решения технической задачи предлагается водородный электрод для кислородно-водородного топливного элемента, включающий пористую никелевую основу с нанесенной на нее активной массой в виде тонкой палладиевой пленки, выполняющей роль мембраны, покрытой с двух сторон слоем наноразмерного металлического порошка из палладиевой черни, хемосорбирующего водород, и мембрана с модифицированной пленкой палладия закреплена контактной точечной сваркой на пористой никелевой основе. При этом мембрана выполнена из тонкой трехслойной композитной пленки, внутренний слой которой изготовлен из металла хорошо растворяющего водород, такого как уран, титан, торий, церий, ванадий или тантал, а наружные слои - из палладия или его сплавов, при этом соотношение толщины внутреннего и суммарной толщины наружных слоев составляет 4:1-500:1.

На фиг. 1 изображен заявляемый водородный электрод в разрезе, а на фиг. 2 мембрана из тонкой трехслойной композитной модифицированной пленки.

Электрод включает мембрану 1 выполненную из тонкой трехслойной композитной фольги толщиной 2-50 мкм, покрытой слоем палладия или палладиевого сплава толщиной 0,1-0,5 мкм. На обе стороны мембраны 1 нанесен слой мелкодисперсного (наноразмерного) металлического порошка 2 из палладиевой черни. Трехслойная композитная модифицированная мембрана 1, с одной стороны методом контактной точечной сварки - точки 3, закреплена на поверхности пористой никелевой основы 4. Основа 4 электрически контактирует с металлической газораспределительной плитой

5. В объеме и на поверхности плиты 5 с газовой стороны мембраны 1 сформирована система газораспределительных (продувочных) каналов 6 оканчивающаяся концевыми газовыми штуцерами 7 с кранами.

Работа устройства осуществляется следующим образом:

5 В составе топливного кислородно-водородного элемента водородный электрод приводится в контакт с жидким, матричным или полимерным электролитом со стороны противоположной металлической плите 5 таким образом, чтобы мелкодисперсное покрытие на электролитной стороне служило электрокатализатором электродного процесса окисления водорода. Путем открытия кранов на концевых газовых штуцерах 10 7 осуществляется продувка системы газораспределительных каналов 6 и пор пористой никелевой пластины 4 водородом. Через определенное время, когда в системе газораспределительных каналов 6 и порах пористой никелевой пластины остается чистый водород, один из кранов выходного штуцера 7 закрывается и система переходит в рабочий режим. Водород, поступающий через поры пористой никелевой пластины 15 4, подается к газовой поверхности трехслойной композитной мембраны 1, покрытой мелкодисперсным палладием, который хемосорбирует водород на поверхности своих частиц и ускоряет его поступление в объем композитной мембраны 1 - абсорбцию. Далее абсорбированный водород диффундирует через все три фазы композитной мембраны и на электролитной поверхности покрытой мелкодисперсным палладием 20 переходит в адсорбированную атомную фазу. Затем адсорбированный водород вступает в электродную реакцию на границе мелкодисперсный палладий/электролит с образованием протонсодержащих частиц в электролите и отдачей электронов во внешнюю цепь на электрическую нагрузку через металлическую плиту 5, которая также является токоотводом.

25 Мембрана для предлагаемого электрода Фиг. 2 может быть изготовлена путем последовательного магнетронного напыления в вакууме первого внешнего слоя палладия или палладиевого сплава толщиной 0,1-0,5 мкм, дальнейшего напыления на него второго - внутреннего слоя металла, выбранного из ряда: уран, титан, торий, церий, ванадий или тантал толщиной 2-50 мкм и заключительного напыления третьего 30 внешнего слоя палладия или палладиевого сплава толщиной 0,1-0,5 мкм., с последующим покрытием обеих ее поверхностей наноразмерным металлическим порошком из палладиевой черни, с дальнейшим соединением трехслойной композитной модифицированной пленки с пористой металлической, например, никелевой основой, путем точечной контактной сварки. Тонкая трехслойная композитная 35 модифицированная пленка может быть покрыта слоем палладиевой черни известными способами нанесения дисперсных металлов на гладкую металлическую поверхность, например: химическим восстановлением из водных растворов солей; электролитическим осаждением из водных растворов солей; магнетронным напылением пленки сплава Ренея с последующим диффузионным спеканием полученного «сэндвича» и 40 вытравливанием неактивного компонента из поверхности пленки [Петриев И.С., Болотин С.Н., Фролов В.Ю., Барышев М.Г., Исаев В.А., Копытов Г.Ф. Модифицирование поверхности водородопроницаемой палладий-серебряной мембраны // Известия РАН. Серия физическая. 2016. Т. 80. №6].

Изготовление мембраны в виде тонкой композитной модифицированной пленки из 45 трех металлических слоев позволяет при сохранении общей водородопроницаемости на уровне мембраны из химически чистого палладия, значительно, в 4-500 раз, снизить содержание дорогостоящего палладия в мембране той же толщины и резко удешевить ее, что может быть важно при массовом производстве топливных элементов на основе

такого водородного электрода.

Таким образом, на основе предлагаемого электрода можно создавать дешевые кислородно-водородные топливные элементы и водородные насосы, эффективно работающие с высокой удельной мощностью при температурах окружающей среды.

5

(57) Формула полезной модели

Водородный электрод для кислородно-водородного топливного элемента, включающий пористую никелевую основу с нанесенной на нее активной массой в виде тонкой палладиевой пленки, выполняющей роль мембраны, покрытой с двух сторон
10 слоем наноразмерного металлического порошка, хемосорбирующего водород, из палладиевой черни, при этом мембрана с модифицированной пленкой палладия закреплена контактной точечной сваркой на пористой никелевой основе, отличающийся тем, что мембрана выполнена из тонкой трехслойной композитной пленки, внутренний
15 слой которой включает металл, хорошо растворяющий водород, такой как уран, титан, торий, церий, ванадий или тантал, а наружные слои - палладий или его сплавы, при этом соотношение толщины внутреннего и суммарной толщины наружных слоев составляет 4:1-500:1.

20

25

30

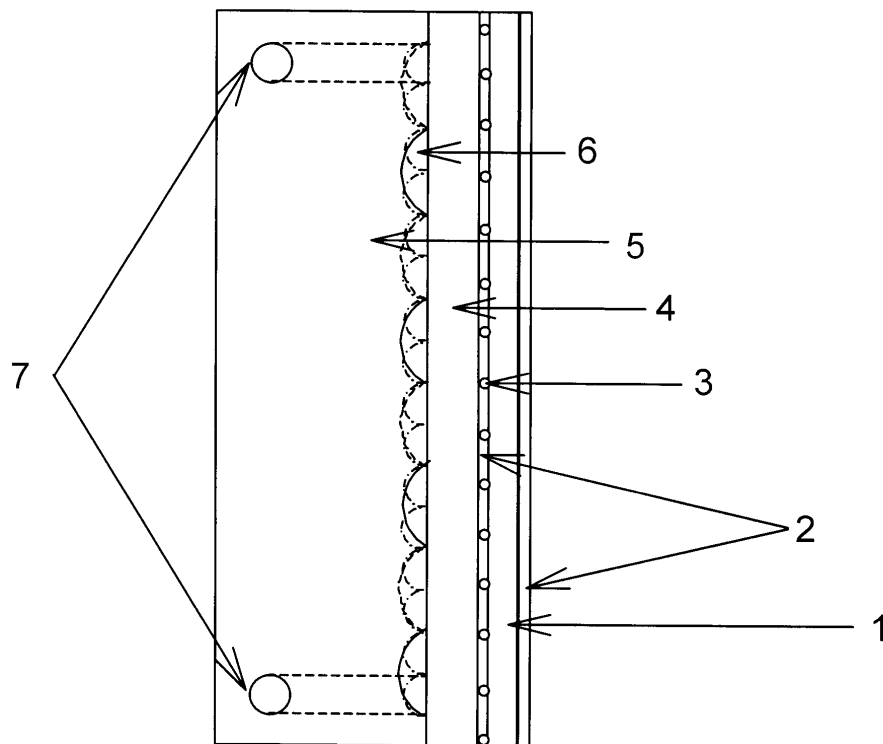
35

40

45

1

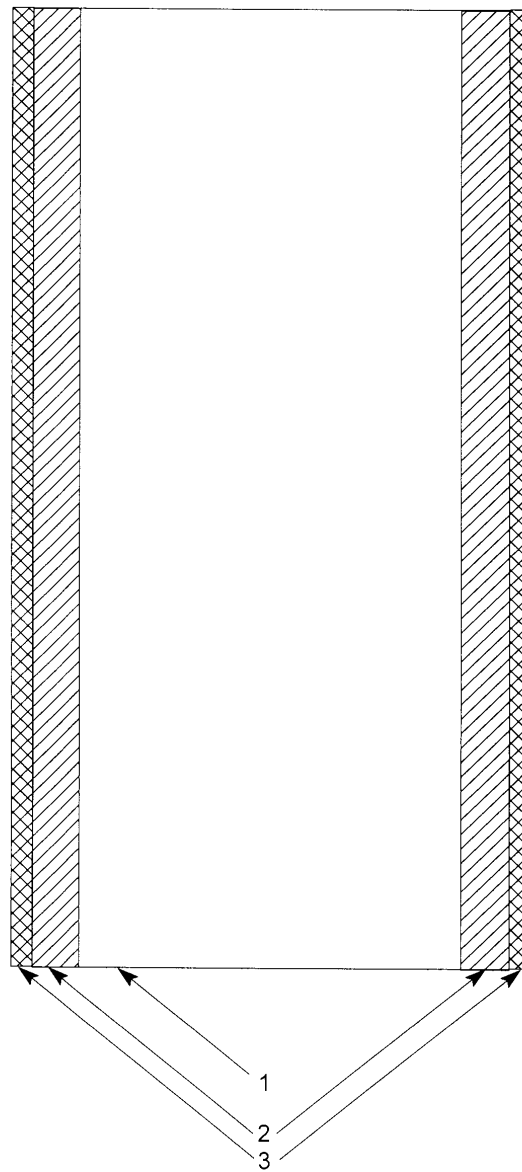
Водородный электрод
из композитной модифицированной пленки



Фиг.1

2

Водородный электрод
из композитной модифицированной пленки



Фиг.2