

УДК: 621.039.322

DOI: 10.53403/9785951505378\_2023\_309

# Исследование изотопных эффектов при использовании электрохимического водородного насоса

**Д. А. Кузьмин, О. А. Федорченко, А. А. Брык,  
И. А. Алексеев**

НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, г. Гатчина

kuzmin\_da@pnpi.nrcki.ru

*Протонообменные мембраны (РЕМ) обычно используются в электролизерах воды или топливных элементах в качестве твердополимерных электролитов (ТПЭ). Электролизер и топливный элемент могут быть использованы в качестве узлов обращения потоков в установках разделения изотопов водорода. Протонообменные мембраны также востребованы в электрохимическом компрессоре, используемом для повышения давления газообразного водорода и его рециркуляции, например между двумя обменными колоннами при организации двухтемпературного процесса. Представляет интерес аппарат, способный заменить собой верхний и нижний узлы обращения потока (топливный элемент и электролизер), существенно упростив процесс (отсутствие проблем с кислородом) и снизив эксплуатационные затраты СЕСЕ-установки. Таким аппаратом в какой-то мере может стать электрохимический водородный насос (ЭВН). В лаборатории разделения изотопов водорода в НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ был собран экспериментальный образец ЭВН, состоящий из одной ячейки диаметром 80 мм. Изучены электрохимические характеристики ячейки, а также процесс передачи протонов через мембрану по цепочке водородных связей при диффузионном противотоке молекул тяжелой воды.*

## Введение

Одной из проблем реализации разделения изотопов системы с водой и молекулярным водородом в широком масштабе является необходимость высокоэффективного обращения потоков, а именно, перевода потока водорода в поток жидкой воды. Классическая схема установки, работающая по принципу СЕСЕ (Combined Electrolysis and Catalytic Exchange), включает колонну изотопного обмена (КИО) и узлы обращения потоков: нижний (НУОП) и верхний (ВУОП). Для оптимизации работы таких установок важно повышать их эффективность для данной системы с соблюдением всех требований

безопасности и эффективности работы, предъявляемых к узлам обращения потоков. Основным требованием является обеспечение максимальной степени конверсии водорода в поток жидкой воды, что позволит избежать дополнительного неконтролируемого отбора при работе колонны разделения. В качестве ВУОП для данной системы могут использоваться как аппараты каталитического окисления водорода, так и отмывочная колонна, перспективным выглядит и применение топливного элемента. Примером установки, где в течение эксплуатации менялся ВУОП, является ЭВИО (Электролиз Воды – Изотопный Обмен), располагающаяся на территории НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, город Гатчина [1].

Другой немаловажной проблемой реализации процесса СЕСЕ является оптимизация энергозатратного НУОП. В качестве него используются электролизеры, которые могут быть щелочными или с твердополимерным электролитом. Возможная взрыво- и радиационная опасность системы накладывает дополнительные требования к их конструкции.

Хотя система *вода – водород* в настоящее время не является основой для крупномасштабного производства тяжелой воды, ее можно рассматривать как наиболее перспективную для решения задач по извлечению трития из отходов, очистки от протия и трития теплоносителя тяжеловодных реакторов и кондиционирования тяжелой воды.

Поэтому представляет большой интерес электрохимическое устройство, объединяющее в себе и заменяющее собой верхний и нижний узлы обращения потоков для обменной колонны *вода – водород* (рис. 1). По своему расположению в схеме устройство является аналогом горячей колонны двухтемпературного процесса. В качестве прототипа такого устройства можно рассматривать в первом приближении электрохимический водородный насос (ЭВН), энергозатраты на работу которого в 3–5 раз ниже, чем на электролизер, обеспечивающий тот же поток водорода, так как требуется разность потенциалов только для преодоления внутреннего сопротивления ячейки и возникающих перенапряжений на электродах, при этом кислород не выделяется.

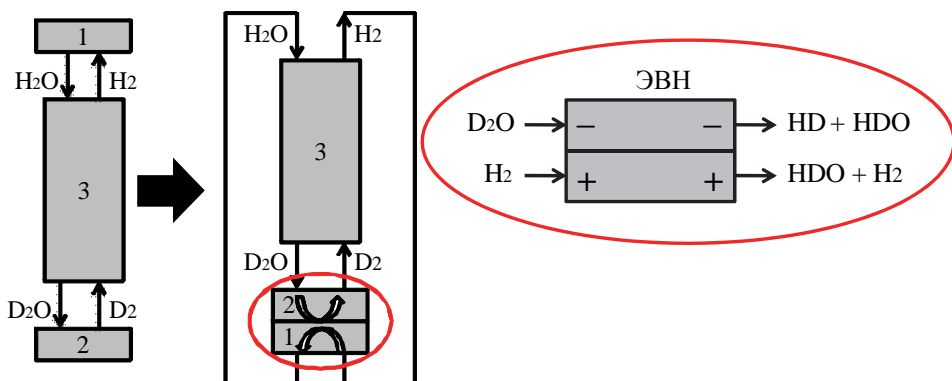


Рис. 1. Схема применения ЭВН для системы вода – водород: 1 – ВУОП, 2 – НУОП, 3 – КИО

Электрохимический водородный насос (ЭВН) является электрохимическим устройством, позволяющим обеспечивать транспорт водорода с анодной стороны на катодную с использованием электрической энергии. Данное устройство состоит из каталитических слоев, составляющих основу электродов, и протонпроводящего электролита, разделяющего анод и катод. Водород подводится к активным центрам анодного электрокатализатора, где происходит его разделение на протоны и электроны. Протоны, в свою очередь, проходят через протонпроводящий материал (мембрану) к катоду, и рекомбинируют с электронами, перенесенными внешним источником тока, с образованием молекул водорода. Таким образом, эффективность ЭВН напрямую зависит от активности электрокатализаторов и проводимости электролита. В действительности реакции окисления и восстановления водорода в высокой степени обратимы в ЭВН [2], таким образом, вклад перенапряжения на аноде и катоде является незначительным, и наибольшее влияние на эффективность устройства оказывает сопротивление материала электролита [3]. ЭВН может успешно применяться в различных системах как для увеличения давления водорода, так и для его отчистки от примесных газов [4]. К преимуществам данных устройств можно отнести высокую эффективность сжатия водорода, высокую степень очистки, отсутствие движущихся частей и, как следствие, возможность достижения более длительного срока службы. Основным недостатком ЭВН является сильная зависимость эффективности от материала и свойств протонпроводящего электролита.

Ключевым компонентом любого электрохимического устройства является мембранно-электродный блок (МЭБ), состоящий из мембраны с нанесенными на нее каталитическими слоями. В большинстве исследований, как правило, в качестве стандартного катализатора реакции выделения водорода (РВВ) используют материалы на основе платины (Pt), поскольку она имеет высокую активность в РВВ и демонстрирует повышенную стабильность в кислой среде. В настоящее время эталонными катализаторами для РВВ являются материалы на основе Pt с высокодисперсным углеродным носителем [5, 6].

Мембрана является основой ячейки электролизера воды и ЭВН на основе ТПЭ, обычно используются мембраны из полимера перфторсульфоновой кислоты (PFSA), такие как Nafion®, Fumapem®, Flemion® и Aciplex®. Среди коммерчески доступных мембран стоит выделить два типа:

1) перфторированные сополимеры на основе перфторсульфоновой кислоты (perfluorosulfonic acid) с короткой боковой цепью (short side chain, SSC-PFSA) – мембраны Aquivion®, Fumapem®, Dow®, Hyflon®. Они имеют высокую термическую стабильность и проводимость, низкий кроссовер и высокую прочность;

2) Nafion XL®, Gore-Select ® – композитные мембраны, высокопрочные и устойчивые к радикалам.

Следует отметить, что активность и стабильность каталитических слоев существенно зависят от состава и структуры каталитического слоя, во многом определяющихся методом формирования МЭБ [7, 8].

В качестве материала для электролита ЭВН на практике часто применяют перфторированные сульфосодержащие мембраны марки Nafion® (DuPont)

толщиной около 0,1 мм. Данные мембраны обладают высокой протонной проводимостью  $\sim 50 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$  [9] и не проводят электроны. Рабочие значения плотности тока для ЭВН с ТПЭ обычно находятся в диапазоне 0,5–1 А/см<sup>2</sup> [10], что в среднем в 10 раз больше, чем для ЭВН с керамическим электролитом. Стоит отметить, что для работы ЭВН необходимо обеспечение эффективного водного менеджмента в объеме мембраны, в частности из-за оттока воды от анодной стороны в ходе транспорта ионов гидроксония или при работе в условиях пониженной влажности и высоких температур. Структура мембраны Nafion® остается стабильной вплоть до 120 °С [11], однако, при высоких рабочих температурах удержание воды оказывается особенно трудной задачей.

ЭВН является довольно новой и активно развивающейся технологией, которая, несмотря на широкую область применения, высокий КПД, возможность очищать и компримировать водород в одну стадию, в настоящее время адаптирована только в ограниченной сфере. В первую очередь ЭВН интересен для водородной энергетики, так как позволяет очищать водород от примесей при его производстве в различных технологических процессах, таких как риформинг углеводородов и газификация угля, а также сочетается с другими электрохимическими устройствами, такими как электролизеры и водородные топливные элементы [12]. Ведутся работы по рассмотрению возможности применения ЭВН в различных системах топливного цикла термоядерных установок [13].

Неочевидным, но перспективным видится использование ЭВН в качестве узла обращения потоков для обменных колонн, работающих в системе *вода – водород*. Для изучения этого направления в лаборатории разделения изотопов водорода в НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ был собран экспериментальный образец ЭВН, состоящий из одной ячейки диаметром 80 мм. Исследованы электрохимические характеристики ячейки, а также процесс передачи протонов через мембрану по цепочке водородных связей при диффузионном противотоке молекул тяжелой воды. Оценена перспектива его дальнейшего использования.

## Экспериментальная часть

Для изучения изотопных эффектов при работе с ЭВН использовали МЭБ, компоненты для сборки которого нам были предоставлены коллегами из лаборатории портативных топливных элементов НИЦ «Курчатовский институт», Москва. Далее приведен состав МЭБ.

**Анод:** газодиффузионный слой (ГДС) – бумага марки Sigracet 39 BC (с микропористым гидрофобным слоем с одной стороны), каталитический слой (КС) – гидрофобный электрокатализатор Pt/C (содержание платины 40 масс. %, носитель – сажа марки Vulcan XC-72, гидрофобизатор носителя – тефлон, содержание гидрофобизатора в носителе 10 масс. %, производство

НИЦ «Курчатовский институт»), слой нанесен на мембрану, плотность нанесения  $\approx 0,8 \text{ мг/см}^2$ . Содержание иономера в КС составило  $\approx 15 \text{ масс. \%}$ .

**Катод:** ГДС – бумага марки Sigracet 39 BC (с микропористым гидрофобным слоем с одной стороны), каталитический слой – гидрофильный электрокатализатор Pt/C (содержание платины 40 масс. %, носитель – сажа марки Vulcan XC-72, производство НИЦ «Курчатовский институт»), слой нанесен на мембрану, плотность нанесения  $\approx 0,8 \text{ мг/см}^2$ . Содержание иономера в КС  $\approx 15 \text{ масс. \%}$ .

**ПЭ:** протонпроводящая мембрана марки Nafion® 117 толщиной 183 мкм.

Далее МЭБ был собран на подготовленной оснастке, состоящей из круглых титановых биполярных пластин, концевых пластин из нержавеющей стали и обжимных пластин из оргстекла с каждой стороны. Диаметр активной поверхности ячейки составил 80 мм. Фотографии процесса сборки и окончательный вид представлены на рис. 2 и 3, а схематическое расположение узлов полученной ячейки ЭВН – на рис. 4.

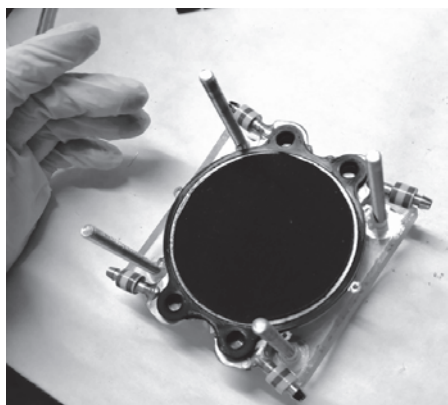


Рис. 2. Процесс сборки ЭВН

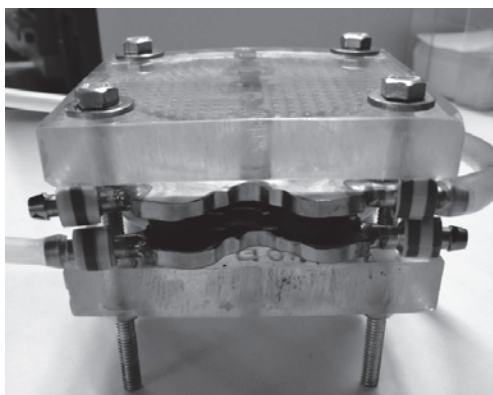


Рис. 3. ЭВН в сборе

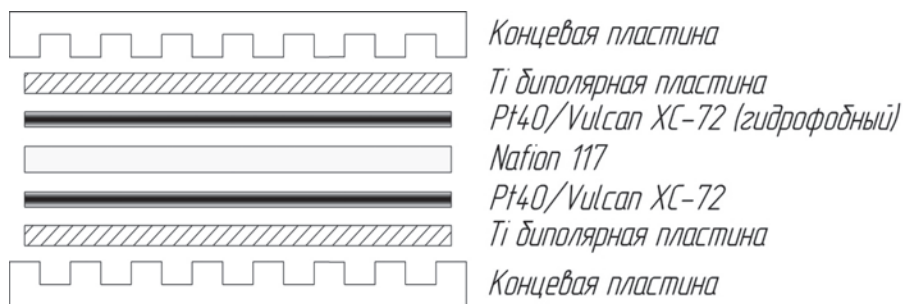


Рис. 4. Схематическое расположение составных частей ЭВН

Поскольку МЭБ собирается сухим, большое значение для эффективности его работы, а именно высокой эффективности протонного проведения, имеет достаточная степень увлажнения мембраны в процессе «срачивания» (горячего прессования). При нем частицы электрокаталитических слоев внедряются в мембрану, обеспечивая при этом необходимую границу перехода

между электронной (частицы электрокатализатора) и ионной (мембрана) проводимостью. Для этого анодное и катодное пространство ячейки заполнялось дистиллированной водой (удельная электропроводность ( $\kappa$ )  $< 1$  мкСм/см). Далее ячейка термостатировалась при температуре  $80$  °С в течение одного часа путем циркуляции воды через анодную и катодную полости, подогреваемой через термостат.

После успешной операции сращивания была снята вольт-амперная характеристика (ВАХ) ЭВН (рис. 5). В качестве источника постоянного тока использовали блок питания (Gophert CPS-6017) с возможностью регулировки выходного напряжения от  $0,01$  до  $60$  В и силы тока от  $0,01$  до  $17$  А с автоматической поддержкой установленного значения тока или напряжения. Напряжение на мембране измерялось при помощи мультиметра и не поднималось выше  $1,23$  В (при больших значениях может начаться процесс электролиза воды). Температура измерялась датчиком, установленным между краем титановой и концевой пластиной с точностью  $1$  °С.

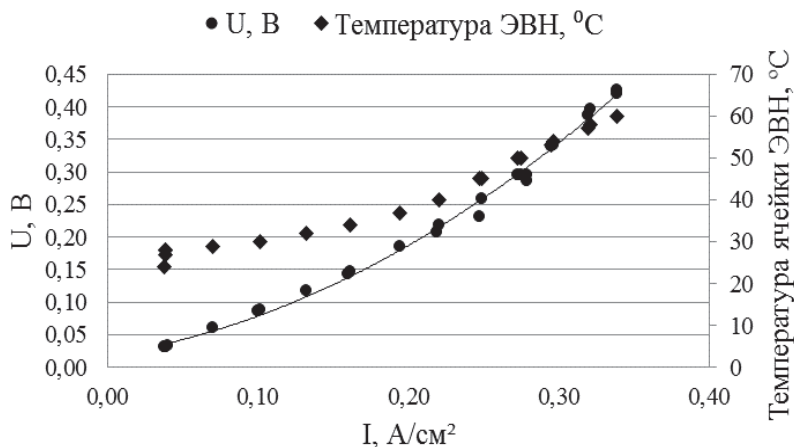


Рис. 5. Вольт-амперная характеристика ЭВН на дистиллированной воде

Эксперимент проводился следующим образом: через анодное пространство подавалось постоянное количество водорода из электролизера с ТПЭ с расходом  $\approx 32$  л/ч, а в катодную полость при помощи перистальтического насоса – дистиллят с расходом  $1,25$  мл/мин. На источнике тока выставлялось напряжение с шагом  $0,1$  В и менялось каждые  $15$  минут сначала в сторону увеличения, а затем обратно. Как видно из графика, максимальная плотность тока  $j_l = 0,34$  А/см<sup>2</sup> с использованием данного источника питания была достигнута при напряжении на мембране  $U = 0,426$  В.

Был проведен эксперимент со снятием ВАХ (рис. 6), но теперь количество подаваемого водорода в ЭВН было равно количеству перекачиваемого водорода через мембрану. Эксперимент проводили с избыточным давлением в анодной полости  $P_{изб} = 0,1$  кгс/см<sup>2</sup>. В этом случае максимальная плотность тока  $j_l = 0,34$  А/см<sup>2</sup> была достигнута при напряжении на мембране  $U = 0,387$  В.

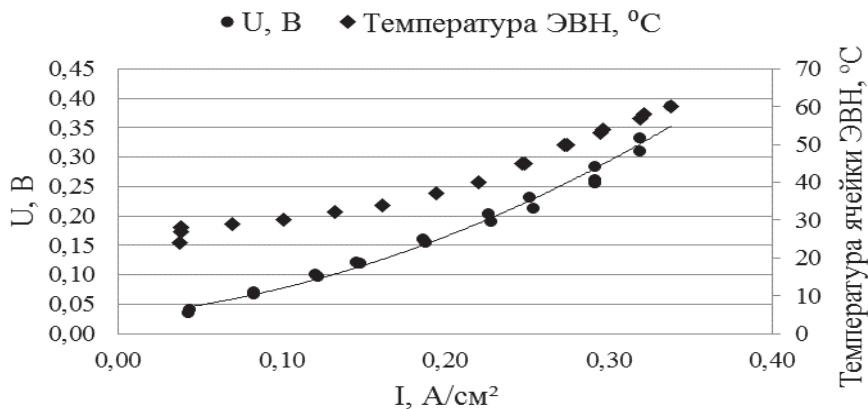


Рис. 6. ВАХ ЭВН на дистиллированной воде при полной перекачке подаваемого водорода

Для проведения изотопных экспериментов был собран стенд, схема которого приведена на рис. 7.

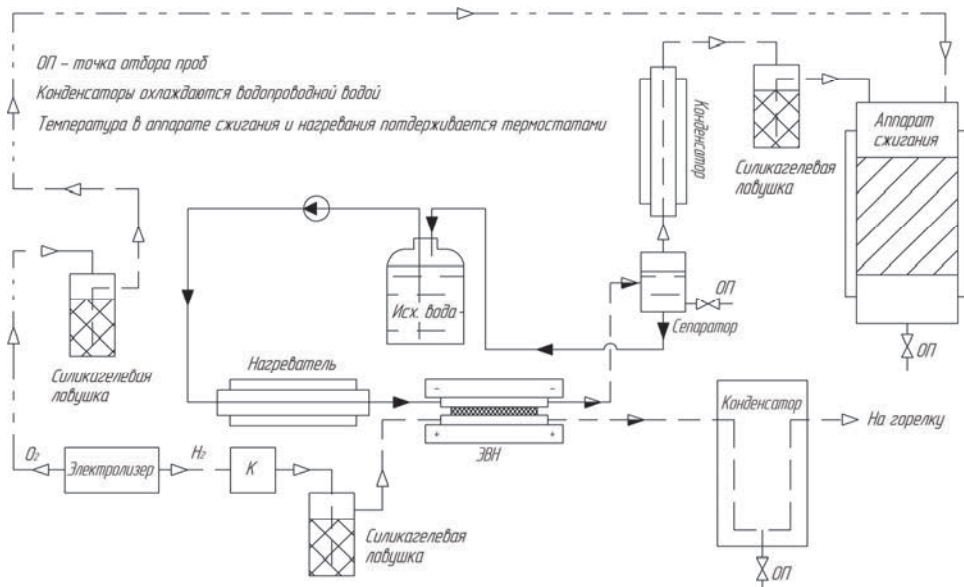
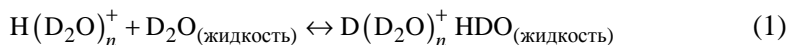


Рис. 7. Схема установки для проведения изотопных экспериментов

Постановка эксперимента позволяла зафиксировать следующие изотопные эффекты (рис. 8):

1) кинетический изотопный эффект, обусловленный различной скоростью переноса протия и дейтерия из анодного пространства в катодное через мембрану;

2) изотопный обмен между протоном и водой в теле мембраны согласно уравнению



3) изотопный обмен между молекулярным водородом и водой на поверхности платинового катализатора с обеих сторон от мембраны согласно уравнению

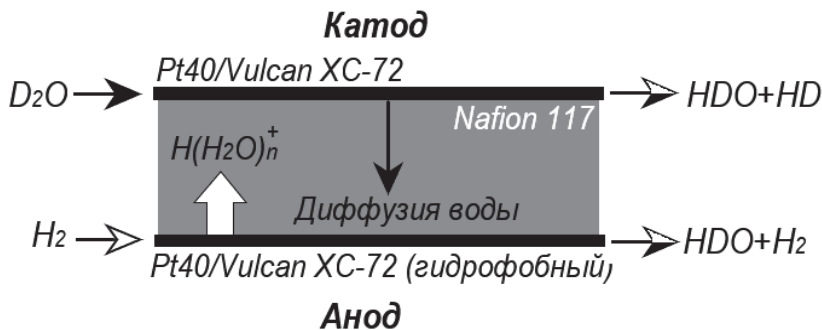
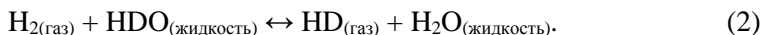


Рис. 8. Изотопные эффекты при использовании ЭВН

Для оценки эффективности работы ячейки ЭВН мы рассмотрели ее как аналог КИО с независимыми потоками (рис. 9): поток протонов обеспечивался плотностью тока ( $j_l \equiv G_{\text{in}} = G_{\text{out}}$ ), а противоток — диффузией воды через мембрану ( $L_{\text{in}}$ ). Входная концентрация газа ( $y_{\text{in}}$ ) принята равной нулю, так как с анодной стороны поступал газ природного изотопного состава, а выходная концентрация ( $y_{\text{out}}$ ) измерялась при сжигании потока водорода, покидающего ЭВН. Входная концентрация ( $x_{\text{in}}$ ) потока ( $L_{\text{in}}$ ) равна концентрации воды в катодном контуре, а выходная концентрация потока ( $L_{\text{out}}$ ) — концентрации ( $x_{\text{out}}$ ) в конденсированных парах с анодной стороны. Мольное соотношение потоков ( $\lambda$ ) находится как отношение разности концентраций дейтерия в жидкости и газе.

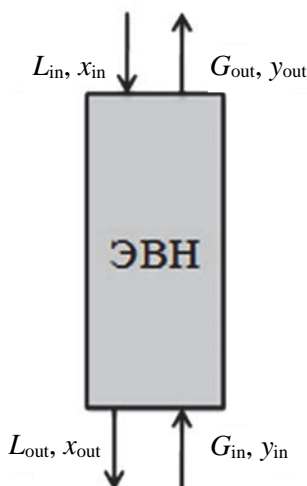


Рис. 9. Схематичное представление ЭВН как колонны с независимыми потоками



Большее число теоретических ступеней разделения (ЧТСР) означает большую эффективность работы. Эксперимент был поставлен следующим образом: водород в анодную полость подавался из электролизера с ТПЭ путем разложения воды природного изотопного состава в большом избытке  $\approx 71$  л/ч. Перед входом в ЭВН он осушался на силикагелевой ловушке от паров воды. В катодной полости при помощи перистальтического насоса по замкнутому контуру циркулировала тяжелая вода с концентрацией по дейтерию  $a_D > 91$  ат. %. В течение серии экспериментов проводили измерения плотности тока ( $j_i$ ) и температуры ( $t_{ЭВН}$ ).

Отбор проб осуществляли в трех точках:

- 1) конденсат паров воды на выходе из анодного пространства ( $x_{out}$ );
- 2) концентрация водорода с катодной стороны после его сжигания в кислороде ( $y_{out}$ );
- 3) концентрация тяжелой воды в катодном контуре ( $x_{in}$ ).

Анализ проб дейтерия проводился на ИК спектрофотометре Nicolet iS50R FT-IR. Результаты экспериментов с плотностью тока  $j_i$  от 0,08 до 0,34 А/см<sup>2</sup> представлены в табл. При небольшой и максимальной нагрузке дополнительно изучено влияние температуры  $\lambda$  на изотопный обмен. ЧТСР находили графическим методом, пример для двух проб приведен на рис. 10.

#### Результаты изотопных экспериментов при использовании ЭВН

№	$U_{ЭВН}$ , В	$j_i$ , А/см <sup>2</sup>	$G_{газ}$ , моль/ч	$t_{ЭВН}$ , °С	$C_D(x_{in})$ , ат. %	$C_D(x_{out})$ , ат. %	$C_D(y_{out})$ , ат. %	$(L_{out})$ , мл/ч	$G/L, \lambda$	ЧТСР, n
1	0,336	0,34	0,317	72	95,48	32,10	40,85	10	1,55	2,7
2	0,596	0,34	0,317	66	91,08	21,13	30,90	5	2,26	3,0
3	0,173	0,19	0,177	53	95,55	26,07	25,28	5	2,75	2,0
4	0,084	0,10	0,094	67	92,52	40,75	30,10	15	1,72	1,4
5	0,086	0,10	0,094	52	92,08	28,55	20,80	6	3,06	1,5
6	0,069	0,08	0,075	51	94,00	28,32	20,42	6	3,22	1,3

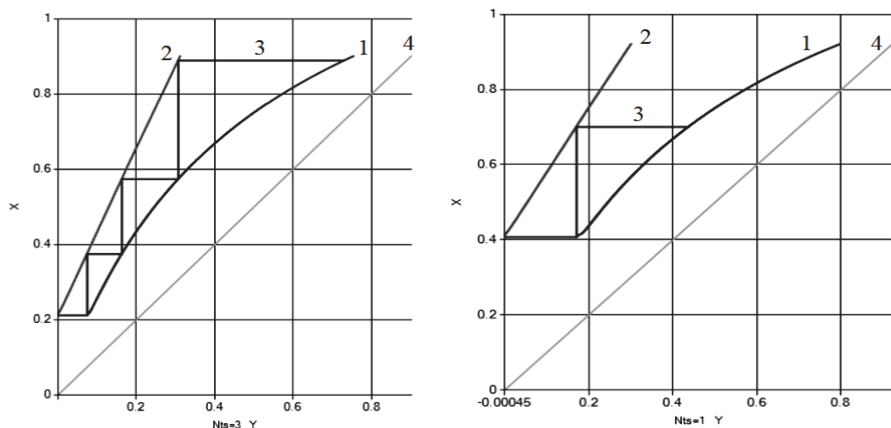


Рис. 10. Визуализация графического расчета ЧТСП для проб № 2 (слева) и № 4 (справа) из табл. 1, где 1 – равновесная линия, 2 – рабочая линия, 3 – ТСП, 4 – диагональ

Проведенная серия экспериментов показывает (рис. 11), что эффективность изотопного обмена при работе ЭВН, если рассматривать его как колонну с независимыми потоками, прямо пропорциональна плотности тока на мембране: при максимальном значении достигается наибольшая концентрация дейтерия в выходящем газе. Изменение температуры внутри сборки оказывает хоть и небольшое влияние на ЧТСП, но ее снижение увеличивает эффективность процесса.

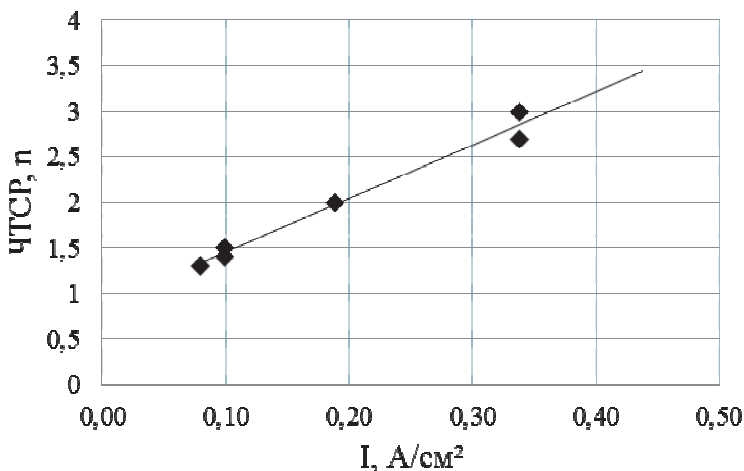


Рис. 11. Зависимость ЧТСП от плотности тока на ячейке

По результатам экспериментов можно сделать следующие выводы:

1. Проводимость в мембране возникает за счет смешения двух механизмов переноса протонов: транспортного механизма (Vehicle Transport Mechanism), т. е. совместного движения  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , и механизма проводимо-

сти типа Гротгуса (Grotthuss-type conduction mechanism), обеспечиваемого молекулами воды, связанными водородной связью с кислотными группами мембраны.

2. При малых нагрузках (небольших плотностях тока) преобладает транспортный механизм: мембрана находится в условиях достаточной увлажненности и, хотя гидратированный протон захватывает с собой несколько молекул воды (по разным оценкам, от 3 до 5), общий поток воды в сторону катода компенсируется встречным диффузионным потоком. Поэтому дефицита воды с анодной стороны не наблюдается, а прирост содержания дейтерия в водороде возникает в основном за счет изотопного обмена на каталитических слоях.

3. При больших значениях плотности тока встречный диффузионный поток перестает справляться и мембрана с анодной стороны начинает подсушиваться. Становится более заметен физический процесс переноса протонов в среде с водородной связью – механизм Гротгуса. В нем лимитирующей стадией является перестройка (поворот) молекулы воды, которая связана с сульфогруппами в использованной нами мембране. Движущийся протон как бы передается по цепочке связанных молекул воды, но при этом на каждом шаге происходит его замена на новый, ранее связанный протон. В результате на катоде в процессе образования молекулы водорода участвует, скорее, протон, не пришедший в оболочке молекул воды напрямую от анода, а протон, который был ранее встроен в водородную связь со стороны катода (т. е. в нашем случае это, скорее, дейтрон). В результате в выходящем газе концентрация дейтерия дополнительно возрастает, что для наших целей полезно.

Важнейшей задачей модификации ЭВН и предметом будущих исследований следует рассматривать внесение таких изменений в его устройство, которые привели бы к дальнейшему приближению изотопной концентрации покидающего его водорода к изотопной концентрации подаваемой в устройство воды. Поэтому целесообразно продолжить разработки в данном направлении: испытать разные материалы мембраны или мембраны разных толщин. Интересны мембраны, у которых механизм переноса протонов близок к механизму Гротгуса. Заслуживает внимание биполярная мембрана, работающая в режиме формирования молекул воды на границе раздела катионита и анионита.

## Заключение

В настоящее время электрохимический водородный насос зарекомендовал себя как перспективное и практичное устройство для водородной энергетики благодаря своей способности очищать водород от примесей при его производстве в различных технологических процессах, возможности использования в качестве водородного компрессора и хорошей сочетаемости с другими электрохимическими устройствами, такими как электролизеры и водородные топливные элементы. Хорошие перспективы применения ЭВН есть и в системе *вода – водород* в качестве узлов обращения потоков, однако необходимо провести дальнейшие исследования в этой области.

## Благодарность

Авторы выражают благодарность коллективу лаборатории портативных топливных элементов НИЦ «Курчатовский институт» (г. Москва) за предоставленные компоненты для сборки МЭБ. Благодарим Н. А. Иванову и Д. Д. Спасова за консультации по вопросам сборки ЭВН.

## Список литературы

1. Алексеев И. А., Розенкевич М. Б., Уборский В. В. 25 лет получения тяжелой воды в России на опытной установке ЭВИО в ПИЯФ им. Б. П. Константинова // Химическая промышленность сегодня. 2021. № 2. С. 24–27.
2. Ströbel R. et al. The compression of hydrogen in an electrochemical cell based on a PE fuel cell design // J. of Power Sources. 2002. Vol. 105, N 2. P. 208–215.
3. Nordio M. et al. Experimental and modelling study of an electrochemical hydrogen compressor // Chem. Engin. J. 2019. Vol. 369. P. 432–442.
4. Sdanghi G. et al. Review of the current technologies and performances of hydrogen compression for stationary and automotive applications // Renewable and Sustainable Energy Rev. 2019. Vol. 102. P. 150–170.
5. Shirvanian P., van Berkel F. Novel components in Proton Exchange Membrane (PEM) Water Electrolyzers (PEMWE): Status, challenges and future needs. A mini review // Electrochemistry Commun. 2020. Vol. 114, 106704. P. 52.
6. Millet P. (2016). Degradation processes and failure mechanisms in PEM water electrolyzers. PEM electrolysis for hydrogen production: principles and applications. – New York: CRC Press-Taylor & Francis Group, 2016. P. 23.
7. Su H., Linkov V., Bladergroen B. J. Membrane electrode assemblies with low noble metal loadings for hydrogen production from solid polymer electrolyte water electrolysis // Int. J. of Hydrogen Energy. 2013. Vol. 38(23). P. 9601–9608.
8. Spasov D. D., Ivanova N. A., Mensharapov R. M. et al. Nanostructured Pt<sub>20</sub>/SiO<sub>x</sub>/C Electrocatalysts for Water-Balance Stabilization in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell // Nanotechnol. Russia, 2022. Vol. 17. P. 320–327.
9. Li Q. et al. Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100 °C // Chemistry of Materials. 2003. Vol. 15, N 26. P. 4896–4915.
10. Grigoriev S. A. et al. Description and characterization of an electrochemical hydrogen compressor/concentrator based on solid polymer electrolyte technology // Int. J. of Hydrogen Energy. 2011. Vol. 36, N 6. P. 4148–4155.
11. Teng H. Overview of the development of the fluoropolymer industry // Appl. Sci. 2012. Vol. 2, N 2. P. 496–512.
12. Sircar S. and Golden T. C., Purification of Hydrogen by Pressure Swing Adsorption // Sep. Sci. Technol. 2000. Vol. 35, N 5. P. 667–687.
13. Иванов Б. В., Иванова Н. А., Меншарапов Р. М., Синяков М. В., Ананьев С. С., Фатеев В. Н. О возможности применения электрохимического водородного насоса в топливном цикле ТЯР // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2022. Т. 45. Вып. 4. С. 105–119.