

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **046620**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.03.29

(51) Int. Cl. **C25B 9/10** (2006.01)
C25B 1/10 (2006.01)

(21) Номер заявки
202193292

(22) Дата подачи заявки
2020.06.24

(54) **УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА**

(31) **1909232.9**

(32) **2019.06.27**

(33) **GB**

(43) **2022.03.25**

(86) **PCT/EP2020/067658**

(87) **WO 2020/260370 2020.12.30**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ЭНАПТЕР С.Р.Л. (IT)

(72) Изобретатель:
**Катанорчи Стефано, Филпи Антонио,
Триварелли Федерика, Шмидт Жан-
Жустас, Чапман Шон Кроуфорд (IT)**

(74) Представитель:
**Угрюмов В.М., Гизатуллина Е.М.,
Строкова О.В., Костюшенкова М.Ю.,
Джермакян Р.В. (RU)**

(56) **WO-A1-2011004343
WO-A1-2009093042
KR-A-20150104474**

(57) Это изобретение относится к устройству для электролитического производства водорода и кислорода из содержащей воду жидкости, при этом устройство включает анодную полуячейку (3) и катодную полуячейку (4) с анионообменной мембраной (9), расположенной между двумя полуячейками. Электроды (7, 8) полуячеек (3, 4) и анионообменная мембрана (9) образуют узел мембрана/электрод (МЕА). Также изобретение относится к средству (2) для подачи содержащей воду жидкости только к одной из анодной полуячейки (3) и катодной полуячейки (4), при этом электрод в другой по существу сухой полуячейке не содержит иономеров и/или связующих.

B1

046620

046620

B1

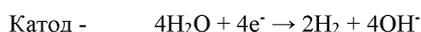
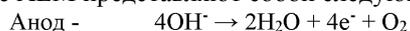
Настоящее изобретение относится к устройству для получения водорода, в частности, но не обязательно ограничиваясь электролизерами, в которых используются возобновляемые источники энергии.

Водород имеет множество применений, от хранения энергии до производства удобрений. Водород может быть получен из многих источников. Некоторые из этих источников, например, ископаемое топливо, являются нежелательными по очевидным причинам. Следовательно, существует необходимость иметь возможность производить водород надежным и экологически безопасным способом.

Электролизеры представляют собой устройства, используемые для получения водорода и кислорода путем расщепления воды. Такие устройства можно приводить в действие избыточной возобновляемой энергией, используя водород в качестве средства для хранения энергии в отличие от батарей, например. Электролизеры обычно относятся к одной из трех основных технологий, доступных в настоящее время, а именно: анионообменная мембрана (АЕМ), протонообменная мембрана (РЕМ) и жидкие щелочные системы. Жидкие щелочные системы представляют собой наиболее устоявшуюся технологию, в то время как РЕМ применяется менее часто. Электролизеры АЕМ представляют собой относительно новую технологию. Доступны и другие технологии, такие как электролиз твердых оксидов.

Электролизеры АЕМ и РЕМ основаны на переносе ионов от одной полуячейки к другой для генерации водорода. Системы АЕМ полагаются на движение гидроксид-ионов OH^- , в то время как системы РЕМ полагаются на движение ионов водорода H^+ .

Полуреакции в электролизере АЕМ представляют собой следующие:



Мембраны для систем АЕМ и РЕМ содержат катионы и анионы соответственно для облегчения движения OH^- или H^+ . Обычно мембранно-электродный узел (МЕА) содержит иономер и/или связующее для улучшения свойств узла, таких как проводимость, механическая прочность и термическая стабильность. Добавление связующих служит для поддержания целостности электродного узла, в то время как иономеры помогают увеличить в отсутствие жидкого электролита доступную толщину слоя катализатора, работая как твердый электролит и помогая создавать участки трехфазной границы за счет формирования агломератов субстрата, иономера и электрокатализатора. Добавление иономера и/или связующего увеличивает затраты и может быть связано со снижением рабочих характеристик, например, -иономеры могут снижать долговечность в некоторых случаях, в то время как связующие влияют на проводимость.

Целью настоящего изобретения является создание улучшенного устройства для получения водорода.

Согласно изобретению предложено устройство для электролитического получения водорода и кислорода из жидкости, содержащей воду, причем устройство включает

анодную полуячейку, которая включает анодный электрод, и
катодную полуячейку, которая включает катодный электрод,
анионообменную мембрану (АЕМ), расположенную между двумя полуячейками, в которой
анодный электрод, катодный электрод и анионообменная мембрана образуют МЕА,

средства для подачи содержащей воду жидкости предоставляются только к одной из анодной полуячейки и катодной полуячейки, при этом

по меньшей мере электрод в другой по существу сухой полуячейке не содержит иономера и/или связующего.

Как используется в настоящем документе, содержащая воду жидкость может быть любым раствором, содержащим молекулы воды. Поскольку это система АЕМ, то раствор обычно будет по меньшей мере слабощелочным, более предпочтительно от слабощелочного до сильнощелочного. Предполагается, что щелочность может быть достигнута с помощью любого подходящего соединения (напр., сильных оснований, буферных растворов...). Однако в предпочтительном варианте выполнения изобретения используется КОН. Содержащая воду жидкость может также включать водопроводную воду, морскую воду, более предпочтительно дистиллированную воду или деионизированную воду.

Преимуществом электролизера АЕМ является возможность использования менее едкого электролита. Предполагается, что присутствие КОН или подходящей альтернативы находится в диапазоне от 1% до 30%, более предпочтительно от 0,1% до 10%. Более предпочтительно содержание КОН составляет приблизительно от 0,1% до 5% и наиболее предпочтительно от 0,2% до 2%. Хотя КОН является предпочтительным из-за его растворимости и растворимости его карбоната, что приводит к уменьшению связанных с осаждением проблем, альтернативы включают NaOH и LiOH.

Как используется в настоящем документе, ссылка на "сухую" полуячейку или по существу сухую полуячейку относится к полуячейке, в которую жидкость не вводится напрямую. Это четко показано на прилагаемых фигурах. Признано, что для сухого катода осмотический перенос может привести к временному присутствию некоторого количества воды в сухой полуячейке, но любая вода, присутствующая в сухой полуячейке, легко расщепляется на водород и гидроксильные ионы, как показано в реакциях, имеющих место. Ионы гидроксила мигрируют обратно к аноду, одновременно принося сольватированную воду за счет электроосмотического переноса.

С сухим анодом, как известно, электроосмотический перенос может перемещать ионы гидроксила в

сухой полужайке, производя кислород и воду. Образовавшаяся вода мигрирует обратно на катод за счет осмотического переноса. В обоих случаях временное присутствие воды не считается достаточным для того, чтобы считать полужайку не сухой.

Специалист в данной области техники будет знаком с балансом производства (BOP), поэтому BOP здесь не обсуждается.

В предпочтительном варианте выполнения изобретения рН жидкости, содержащей воду, составляет 7 или больше 7. В норме рН находится в пределах 12-14. Предпочтительно диапазон рН составляет от 12,5 до 13,5, в частности, рН составляет от 13 до 13,5, например, рН может составлять 13,25. В качестве альтернативы предполагается и предпочтительно, чтобы в системе использовалась жидкость, которая по существу является нейтральной с рН 7.

Хотя электролизер в соответствии с настоящим изобретением можно эксплуатировать в широком диапазоне температур, предполагается, что температура находится в диапазоне от 40°C до 80°C. Более предпочтительно в диапазоне от 50°C до 70°C и еще более предпочтительно, по существу, в диапазоне от 55°C до 60°C.

Предпочтительно, чтобы электролизер работал от возобновляемых источников энергии, включая, но без ограничения, солнечную, ветровую, гидро-, геотермальную или их комбинацию. При этом для питания электролизера можно использовать электрическую сеть. Независимо от колебаний цен на сетевую энергию или возобновляемые источники энергии, что сказывается на превышении текущей нагрузки на пользователя электролизера, электролизер приспособлен для прерывистой работы.

Связующие используются, среди прочего, для улучшения механической стабильности МЕА. С другой стороны, отсутствие связующих означает, что должна быть обеспечена стабильность каталитического слоя, предотвращая отслоение от мембраны и обеспечивая тесный контакт между катализатором и мембраной. Предполагается, что для достижения этого могут быть использованы различные производственные методы, включая, но не ограничиваясь ими: сшивание полимерной основы мембраны, использование более толстой мембраны, улучшение сил межмолекулярного связывания между полимером и катализатором или их комбинация. Однако такие меры могут снизить проводимость МЕА, что может повлиять на эффективность.

Предпочтительно, чтобы содержащая воду жидкость подавалась на анод так, чтобы катод был сухим, а полученный водород был по существу сухим и не содержал электролита. В качестве альтернативы предусматривается, что содержащая воду жидкость может подаваться на катодную сторону ячейки так, чтобы анод был сухим и образующийся кислород был по существу сухим, а анодная полужайка не держала электролита.

Водород часто требуется при повышенном давлении. Соответственно, предполагается, что устройство для получения водорода может содержать средства, позволяющие производить водород при различных повышенных выходных давлениях. Хотя выход водорода может составлять 1 бар, предпочтительно водород будет производиться выше 1 бар, например, в диапазоне 5-50 бар, более предпочтительно 30-40 бар и обычно 35 бар, если местное законодательство не предусматривает других требований, например, 8 бар как в Японии. Для использования в транспортных средствах или другом применении может потребоваться более высокое давление, превышающее 700 бар. В таких случаях потребуется компрессор или другие средства для увеличения давления.

Предполагается, что заранее определенное выходное давление водорода можно регулировать множеством способов. Электролизер будет иметь различную скорость получения водорода, но по очевидным причинам желательно постоянное выходное давление, независимо от производительности, с которой работает электролизер. Клапан регулирования давления или аналогичные средства могут регулироваться во время использования или когда электролизер не работает. Действительно, предусматривается, что предел выходного давления может быть установлен в соответствии с ограничениями на производство в соответствующих юрисдикциях или установлен для обеспечения соответствия максимальным давлениям в обслуживаемой юрисдикции. BOP в настоящем документе не описывается.

Хотя электролизер может работать с единственной ячейкой, содержащей МЕА, предполагается, что будет использоваться множество ячеек. Обычно количество ячеек составляет от 10 до 30; в предпочтительном варианте выполнения изобретения имеется 23 ячейки в шкафу шириной 48 см (19 дюймов), поэтому каждая ячейка имеет ширину около 2 см, при этом пакет будет состоять из двух или более ячеек, собранных вместе.

Предполагается, что как анодный, так и катодный электроды могут быть изготовлены с помощью различных процессов, таких как, но без ограничения, мембрана с покрытием из катализатора (CCM), субстрат с покрытием из катализатора (CCS) или прямое осаждение (DD). Для любого из вышеперечисленных возможно наличие по меньшей мере одной полужайки, свободной от иономера и/или связующего.

Для того чтобы сделать водород пригодным для использования в высококачественных применениях, может потребоваться обеспечение осушения водорода, производимого электролизером перед сжатием, хранением или другим использованием. Можно использовать любые подходящие средства для сушки.

Чтобы устранить необходимость в иономерах и/или связующих, предполагается, что катализатор будет включен либо DD, либо CCM. Предполагается, что может использоваться субстрат, покрытый ка-

тализатором, такой как, но не ограничиваясь этим, ткань на углеродной основе, бумага или войлок, пена из нержавеющей стали или пена на основе никеля. Предпочтительно на катоде имеется углеродная ткань или бумага, а на аноде - пеноникель или войлок. Субстрат также может действовать как газодиффузионный слой, позволяя выделяться газам, водороду и кислороду на катоде и аноде соответственно. В таких вариантах выполнения изобретения субстрат должен быть достаточно пористым, чтобы обеспечить необходимую диффузию содержащей воду жидкости и соединений в рамках полуреакций выделения водорода и кислорода.

Предполагается, что электролизер будет адаптирован для мониторинга и/или управления системой мониторинга энергии, такой как программное обеспечение, что снижает потребность во вмешательстве пользователя. Система мониторинга предназначена для удаленного мониторинга и контроля рабочих параметров электролизера.

Преимуществом АЕМ является возможность использования катализаторов без металлов платиновой группы (PGM). Предпочтительно не использовать PGM или другие редкоземельные металлы в качестве катализаторов. PGM по своей природе менее устойчивы и более дороги, чем более распространенные альтернативы, такие как металлы переходной группы.

На аноде предусмотрено, что нестехиометрические оксиды переходных металлов будут подходящим катализатором. Пример катализатора на аноде включает CuCoO_x .

Пример катализатора на катоде для реакции выделения водорода включает $\text{Ni/CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{/C}$. Могут быть использованы другие подходящие катодные катализаторы, не содержащие PGM, включая халькогениды и пниктогениды, такие как сульфиды переходных металлов, фосфиды переходных металлов или переходные металлы, диспергированные в электропроводящем субстрате, таком как углерод, легированный азотом, или углерод, адаптированный к большой площади поверхности, или другие нестехиометрические оксиды переходных металлов, имеющие структуру шпинели или перовскита, или комплексы переходных металлов.

Требуемые свойства для любой мембраны, которая будет использоваться, представляют собой механическую прочность, термическую стабильность, химическую стабильность, ионную проводимость и предотвращение пересечения как электронов, так и газов, образующихся между отсеками полуячейки.

Предпочтительно АЕМ образована остовом полимера, соединенным с функциональной группой, подходящей для переноса анионов, а именно гидроксид-ионов. Полимеры включают, но не ограничиваются ими, полистирол, полисульфон, полибензимидазол, полифениленоксид, блок-сополимер стирола и бутадиена, полиэтилен и многое другое. Поперечная сшивка в остове полимера обеспечивает механическую стабильность. Функциональные группы более подробно рассматриваются ниже. Они могут быть непосредственно присоединены к остову полимера или разделены короткой алифатической или ароматической цепью в качестве спейсера для того, чтобы способствовать лучшему разделению фаз между ионопроводящим доменом и доменом остова. Поперечное сшивание как в остове полимера, так и в спейсерных или ионообменных группах обеспечивает более высокую механическую стабильность, а также может способствовать более высокой химической и термической стабильности.

Для того чтобы облегчить перенос ионов, должна присутствовать ионообменная группа. Подходящие ионы включают, но не ограничиваются ими, соли аммония, сульфония или фосфония. Прочность и термическую стабильность мембраны можно отнести к остову полимера, в то время как функциональная группа обеспечивает ионную проводимость. Для целей настоящего изобретения мембрана проводит анионы.

Для облегчения понимания изобретения конкретный вариант его выполнения будет далее описан посредством примера и со ссылкой на прилагаемые чертежи, на которых

на фиг. 1А показана система АЕМ с сухим катодом;

на фиг. 1В показана система АЕМ с сухим анодом.

Фиг. 1А и 1В относятся к вариантам выполнения изобретения с использованием АЕМ. На фиг. 1А показан вариант выполнения настоящего изобретения, в котором по существу водный раствор вводится на анодную сторону. В настоящем документе описывается типичная работа этого варианта выполнения изобретения.

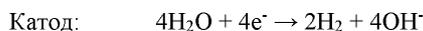
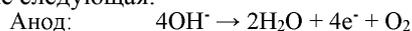
На фиг. 1А можно увидеть ячейку электролизера 1а, которая содержит анодную полуячейку 3 и катодную полуячейку 4, а также МЕА 10. Имеется вход 2 для ввода водного раствора в анодную полуячейку. Это может быть разбавленный водный раствор КОН, но предполагается, что можно использовать альтернативные щелочные соли или, потенциально, чистую воду. Средства подачи энергии к ячейке хорошо известны и как таковые не показаны; это относится ко всем вариантам выполнения изобретения.

МЕА 10 содержит анодный электрод (или анод) 7, катодный электрод (или катод) 8 и анионообменную мембрану 9. В этом варианте выполнения изобретения поскольку вход 2 находится в отсеке, содержащем анодную полуячейку 3, катод 8 не содержит иономер и/или связующее.

Кислород, образующийся на анодной стороне ячейки, покидает ячейку через выход 5. Хотя кислород может быть переработан для использования в другом месте, обычно он сбрасывается. Водород, образующийся на катоде, покидает ячейку через выход 6. Поток водорода может содержать следовые количества воды в результате осмотического переноса, поэтому этот поток можно пропустить через сушилку перед сжатием для хранения. В варианте выполнения изобретения с сухим катодом изменение плотности

тока будет влиять на чистоту производимого водорода. Увеличение плотности тока увеличивает скорость производства водорода, а это означает, что на катоде присутствует меньше воды. Вода дополнительно удаляется с катода из-за миграции гидроксильных ионов обратно на анод, одновременно принося сольватированную воду за счет электроосмотического переноса.

Реакция в каждой полуячейке следующая:



Получаемый водород является практически сухим из-за того, что на катодной стороне нет электролита/воды. Известно, что некоторое количество воды может пересекать мембрану из-за осмотического переноса, однако это считается минимальным и не считается, что катод не является сухим.

Теперь, обращаясь к фиг. 1В, можно увидеть, что вариант выполнения изобретения согласно фиг. 1В во многом напоминает вариант согласно фиг. 1А. Разница в том, что вход 2 находится в отсеке, содержащем катодную полуячейку 4, в отличие от анодной полуячейки 3. Реакция в каждой полуячейке такая же, как указано выше. Можно видеть, что вода расходуется на катоде 8, поэтому этот вариант выполнения изобретения не ограничивается перемещением воды от анода 7 к катоду 8. Однако этот режим работы приводит к образованию влажного водорода, тогда как обычно предпочтительным является сухой водород. По существу, для очистки водорода можно использовать осушитель (не показано). Такую стадию обычно проводят перед сжатием полученного водорода (не показано).

На фиг. 1А катод 8 является сухим, и по меньшей мере катод 8 не содержит иономера и/или связующего. На фиг. 1В поскольку анод 7 является сухим, то по меньшей мере анод 7 не содержит иономера и/или связующего.

В предпочтительном варианте выполнения изобретения и анод, и катод не содержат иономера и/или связующего. Это означает, что в аноде или катоде нет иономера и/или нет связующего в аноде, или катоде, или их комбинации.

Настоящее изобретение не ограничивается какой-либо конкретной мембраной помимо АЕМ. Может быть использована любая мембрана, проявляющая требуемые характеристики, такая как мембрана, которая позволяет переносить ионы от одной полуячейки к другой.

Кроме того, как функционализированная группа, так и остов полимера не предназначены для ограничения каким-либо из названных примеров, и может быть использован любой подходящий остов полимера, содержащий любую ионообменную группу, или любые неорганические или органические наполнители, или действующие агенты в качестве усиления, добавляемые к его композиции.

Настоящее изобретение не ограничивается используемыми катализаторами. Можно использовать любой подходящий катализатор или мембрану до тех пор, пока отображаются соответствующие характеристики.

Кроме того, конструкция и/или состав МЕА может быть изменен для обеспечения возможности использования деионизированной воды или другого раствора с по существу нейтральным рН. Также могут использоваться буферные растворы. В любом случае адаптации не предназначены для выхода за пределы объема изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Устройство для электролитического получения водорода и кислорода из содержащей воду жидкости, причем устройство содержит:

анодную полуячейку, которая включает анодный электрод, и катодную полуячейку, которая включает катодный электрод, мембранно-электродный узел (МЕА), расположенный между двумя полуячейками, в котором: анодный электрод из анодной полуячейки, катодный электрод из катодной полуячейки и анионообменная мембрана (АЕМ) образуют мембранно-электродный узел (МЕА),

средства для подачи содержащей воду жидкости предоставлены только к одной из анодной полуячейки и катодной полуячейки, при этом,

по меньшей мере, электрод в другой по существу сухой полуячейке, на которую не подается содержащая воду жидкость, не содержит иономера и/или связующего, причем полимерная основа мембраны является сшитой.

2. Устройство по п.1, в котором во время использования содержащая воду жидкость имеет рН 7 или выше.

3. Устройство по п.1, в котором во время использования содержащая воду жидкость имеет рН от 12 до 14.

4. Устройство по любому одному из предшествующих пунктов, в котором содержащая воду жидкость также содержит от 0,1 до 10% КОН.

5. Устройство по п.1, в котором температура системы находится в диапазоне от 40 до 80°C.

6. Устройство по любому из предшествующих пунктов, в котором электроды подключены к источнику питания, который является источником возобновляемой энергии.

7. Устройство по любому из предшествующих пунктов, в котором МЭА стабилизируется одним или более из следующего:

поперечное сшивание остова полимера, спейсерных или ионообменных групп мембраны, улучшение сил межмолекулярного связывания между полимером и катализатором, более толстая мембрана или комбинация любого из вышеперечисленного.

8. Устройство по любому одному из предшествующих пунктов, в котором устройство приспособлено для получения водорода при повышенных давлениях выше 1 бар.

9. Устройство по любому одному из предшествующих пунктов, в котором любой из анодных или катодных электродов представляет собой мембрану, покрытую катализатором, субстрат, покрытый катализатором, или прямое мембранное осаждение.

10. Устройство по п.9, в котором покрытый катализатором субстрат может быть любым из ткани на углеродной основе, бумаги на углеродной основе, войлока на углеродной основе, пены из нержавеющей стали и пены на основе никеля.

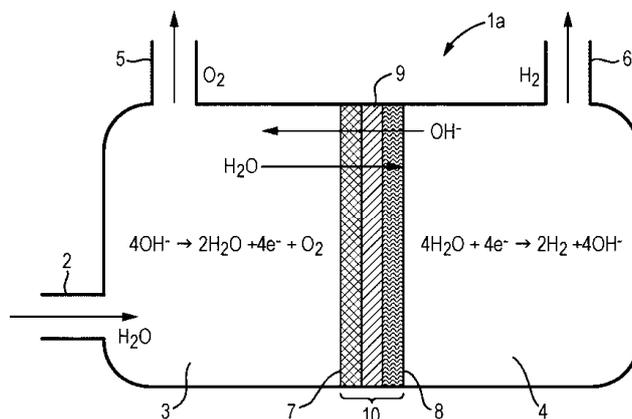
11. Устройство по любому одному из предшествующих пунктов, в котором по меньшей мере один катализатор изготовлен из металлов, не содержащих металлы платиновой группы.

12. Устройство по любому одному из предшествующих пунктов, в котором катализатор на катоде для реакции выделения водорода включает: халькогениды, пниктогениды, сульфиды переходных металлов, фосфиды переходных металлов, переходные металлы, диспергированные в электропроводящем субстрате, или другие нестехиометрические оксиды переходных металлов, имеющие структуру шпинели или перовскита, или комплексы переходных металлов.

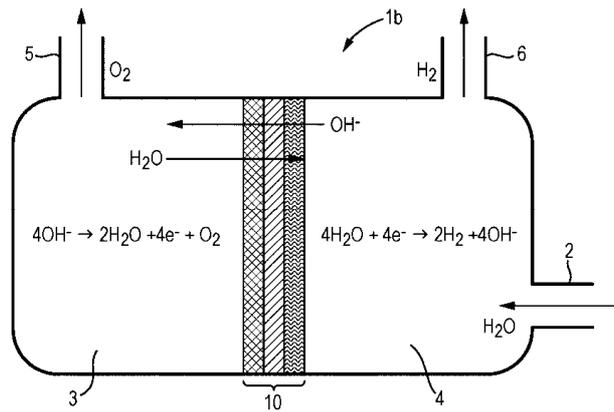
13. Устройство по любому одному из предшествующих пунктов, в котором АЕМ образован остовом полимера, соединенным с функциональной группой, подходящей для переноса анионов, причем полимер представляет собой любой из: полистирола, полисульфона, полибензимидазола, полифениленоксида, стирол-бутадиенового блок-сополимера, полиэтилена.

14. Устройство по п.13, в котором между остовом полимера и функциональной группой имеется спейсер.

15. Устройство по любому одному из предшествующих пунктов, в котором функциональная группа может представлять собой любую одну или более из солей аммония, сульфония или фосфония.



Фиг. 1А



Фиг. 1В



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2