

УДК: 504.058

Р. А. БИЛОНЕНКО

Национальный аэрокосмический университет им. Н. Е. Жуковского "ХАИ", Украина

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Проведен анализ современного состояния, развития и классификации топливных элементов. Выделены их основные преимущества, недостатки, конструктивные особенности, а также показаны перспективные типы электрохимических генераторов. Особое внимание уделено прямому получению электроэнергии в твердооксидных высокотемпературных топливных ячейках, выбору топлива и способов его подачи в топливный элемент. Перечислены ключевые проблемы при конструировании топливных элементов разных типов. На основе топливных элементов создаются новые источники электрической и тепловой энергии, обладающие такими особенностями как высокая эффективность, бесшумность, надежность работы и экологическая чистота.

Ключевые слова: водород, топливный элемент, катализатор, электрохимический генератор, энергоустановка.

Введение

Энергия – это источник жизни современного общества и экономики. На сегодня население нашей планеты превышает 7 млрд. людей и стремительно увеличивается, а с ним и потребление энергии. Рост нужд удовлетворяется, в первую очередь, за счет резервов ископаемого топлива (нефть, газ, уголь), сжигание которого ведет к образованию газов, загрязняющих биосферу.

В настоящее время ухудшение биосферы перешло все допустимые границы: усиление парникового эффекта, глобальное потепление и деградация климата; разрушение озонового слоя, возникновение озоновых дыр; кислотные дожди; деградация и уменьшение площадей продуктивной почвы. На протяжении последних десятилетий эта ситуация является предметом огромной тревоги ведущих представителей мирового научного и культурного сообществ [1].

В условиях растущего спроса на энергетические ресурсы, истощение ископаемых видов топлива и роста загрязнений окружающей среды в большинстве стран мира взят курс на водородную энергетику и топливные элементы.

1. Развитие топливных ячеек.

Первым конструктором топливного элемента не был человек. Как определили биохимики, биологический водородно-кислородный топливный элемент (ТЭ) есть в каждой живой клетке. В живом организме источником энергии выступает пища. В

пищеварительной системе она разлагается на молекулы, которые в результате химических превращений дают водород. Кислород поступает в кровь через легкие, соединяется с гемоглобином и транспортируется ко всем тканям организма. Процесс соединения водорода с кислородом есть основой биоэнергетики организма.

Таким образом, все созданное природой есть целенаправленным, и работает с максимальным коэффициентом полезного действия (КПД). ТЭ относится к химическим источникам тока, осуществляющие прямое преобразование энергии топлива в электрическую энергию, минуя малоэффективные, идущие с большими потерями, процессы горения [2].

Сама идея топливной ячейки принадлежит британскому судье сэру Уильяму Гроуву (William Grove), который в 1839 году разработал первый образец водородно-кислородной "ячейки Гроува", исследования проводились на уровне физического эксперимента, имеющего демонстрационный характер. У. Гроув доказал, что погружение двух платиновых электродов в обогащенный водородом и кислородом раствор может стать коммерчески выгодным источником электрической энергии. Его оригинальная топливно-ячеистая батарея с платиновыми электродами в пробирках, погруженных в раствор серной кислоты, изображена на рис. 1 [3].

В 1889 г. Мундом и Лангером впервые был использован термин «топливный элемент» для батареи с платиновыми электродами мощностью 1,5 Вт с КПД 50 % [4]. В 1899 г. известный ученый Вальтер Нернст изобрел так называемые «массы Нернста» –

смеси на основе диоксида циркония, которые, по сути, являются циркониевой керамикой. Тогда же были изобретены, а также изготавливались лампы с нитями накаливания с циркониевым соединением, которые до появления в них ионной проводимости подогревались металлическими нагревателями [3].

В 1937 г. профессор Ф. Бэкон начал работы над своим топливным элементом. К концу 1950-х гг. он разработал стек из 40 топливных ячеек, имеющий мощность 5 кВт. Этот блок мог быть применен для обеспечения энергией сварочного аппарата или грузоподъемника [5]. Щелочную топливную батарею ученый запатентовал в 1959 г.

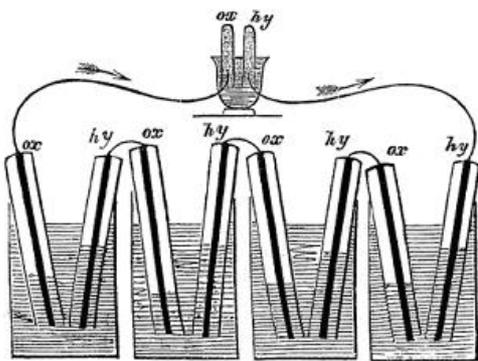


Рис. 1. Батарея топливных элементов, сконструированная Уильямом Гроувом в 1839 г.: ох – кислород; hу – водород. Стрелка указывает направление тока

Исторически в мире широко известны, по крайней мере, пять типов ТЭ. Они отличаются ионопроводящей средой и находятся на разных стадиях коммерциализации. ТЭ относятся к категории наукоемких производств, состоящих из целой гаммы различных приборов и устройств. Их классифицируют по рабочей температуре: на низкотемпературные (60 – 100 °С), среднетемпературные (100 – 550 °С) и высокотемпературные (выше 550 °С). По типу электролита: щелочной, с ионной (протонообменной) мембраной, фосфорнокислый, расплавленный карбонат, твердооксидный, а также ТЭ с твердым топливом [3].

2. Щелочные топливные элементы (ЩТЭ)

Начиная с 1960-х годов ЩТЭ, основанные на работах американского ученого Ф.Т. Бэкона 1930-х годов, обеспечивали энергией космический корабль Apollo [6]. К 1952 году работа над разработкой и испытанием блока щелочных топливных элементов мощностью до 5 кВт, работающей на чистом водороде и кислороде, была завершена. Топливный элемент, разработанный Бэконом, заправлялся 45 %

раствором щелочи (KOH) и работал при температуре от 200 до 240 °С. Для предотвращения кипения электролита давление поддерживалось от 40 до 55 атм. При таких относительно высоких температурах и давлении были получены неплохие энергетические показатели: плотность тока – 800 мА/см² при напряжении на ячейке 0,78 В. Анод имел двухслойную структуру с пористыми никелевыми электродами с максимальным диаметром пор 16 мкм со стороны электролита и 30 мкм со стороны газа. Катод также имел двухслойную пористую структуру из оксида никеля. Трехфазная граница (электролит-электрод-газ) создавалась разницей давления газа, т. к. политетрафторэтилена (ПТФЭ) для создания гидрофобного электрода, работающего при высокой температуре, в то время еще не существовало [6].

Космические ЩТЭ были адаптированы как наземные, стационарные энергоустановки (ЭУ) с использованием воздуха в качестве окислителя в начале 1970-х годов. Важнейшим недостатком таких ЩТЭ является наличие CO₂ в воздухе, который приводит к карбонизации электролита. На протяжении 1970-х годов инженеры понижали рабочее давление ЩТЭ и применяли газоочистители (известь, гашенная раствором едкого натра) газа для сведения к минимуму содержания CO₂ в воздухе [6].

В настоящее время применяют ЩТЭ с циркуляцией электролита и газоочистителями с натровой известью, что позволяет уменьшить карбонизацию электролита и отводить избыток тепла от ячейки ТЭ. Система циркуляции электролита имеет ряд преимуществ: 1) исключено пересыхание ячеек; 2) электролит играет роль охлаждающей жидкости; 3) примеси (карбонаты) в электролите могут быть легко удалены; 4) градиент концентраций ионов OH значительно уменьшен и 5) циркуляция электролита предотвращает накоплению пузырьков газа в ячейке.

Конструкция водородно-кислородного ТЭ, работающего при повышенном давлении и средних значениях температуры, показана на рис. 2. Электроды ТЭ изготовлены из пористого никеля в виде двухслойных дисков толщиной 4 мм. Слой 1, прилегающий к электролиту, имеет поры диаметром около 16 мкм, а слой 2, прилегающий к газовому пространству, – около 30 мкм.

В качестве электролита используют 27 %-й раствор KOH. Циркуляция электролита вдоль электрода позволяет снизить концентрационную поляризацию. Во время работы слой 1 полностью пропитывается электролитом, а в слое 2 подаваемый под высоким давлением газ, вытесняет электролит из пор этого слоя, вследствие чего внутри электрода создается граница электролит-электрод-газ, где и происходит электрохимический процесс.

Электрохимический генератор (ЭХГ) работает в диапазоне температур 150 ... 240 °С и давлении $(30 \dots 75) \times 10^5$ Па. Плотность тока достигает 1000 мА/см².

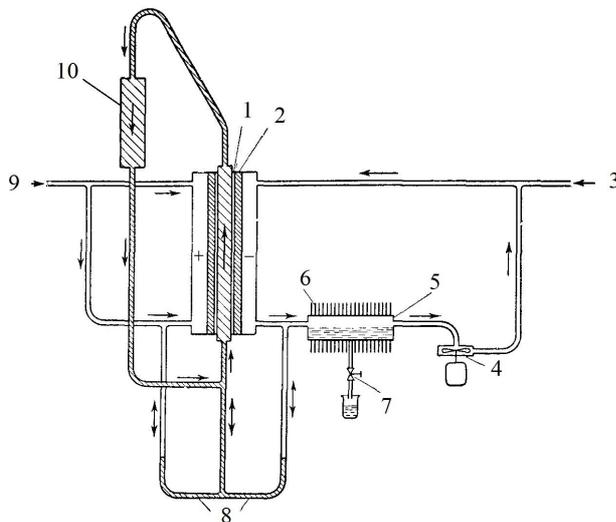
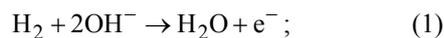


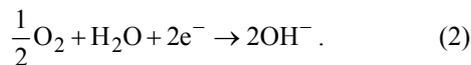
Рис. 2. Щелочной водородно-кислородный ТЭ с циркуляцией электролита [7]:
1 – электродный слой с порами $d = 16$ мкм; 2 – электродный слой с порами $d = 30$ мкм; 3 – подвод кислорода; 4 – насос; 5 – конденсатор водяного пара; 6 – охлаждающие ребра конденсатора; 7 – вентиль для спуска конденсата; 8 – дифференциальный манометр; 9 – подвод водорода; 10 – резервуар для электролита

Электродные реакции приведены в формулах (1) и (2):

реакция на аноде:

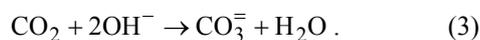


реакция на катоде:



Носителем заряда в электролите является ион гидроксид-ион OH^- .

Углекислый газ является одной из главных примесей, которая значительно ухудшает работу ЩТЭ без циркуляции электролита. Негативное воздействие CO_2 является результатом реакции с OH^- по формуле (3), оказывающее следующее влияние: 1) уменьшение концентрации OH^- ; 2) увеличение вязкости электролита, что приводит к снижению диффузии и плотности тока; 3) осаждение солей карбоната в пористом электроде, уменьшая массоперенос; 4) снижение адсорбции кислорода.



ТЭ с циркуляцией электролита также подвер-

жен влиянию CO_2 , хоть и в меньшей степени.

Современные ЩТЭ имеют газодиффузные углеродные электроды с пластическим связующим (ПТФЭ) с никелевым токоотводом внутри (Ni-сетка). Количество благородных металлов уменьшено до менее чем 0,5 мг/см². Рабочая температура около 75 °С при растворе 9N KOH, газы подаются при давлении окружающей среды. Ресурс работы составляет ~5000 часов при КПД ~ 60 %.

Достоинства: высокий КПД; низкая стоимость компонентов; реакция на катоде в щелочном электролите происходит быстрее, что приводит к высоким характеристикам.

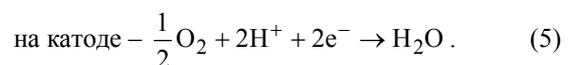
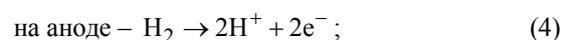
Недостатки: карбонизация электролита (при использовании воздуха как окислителя), малый ресурс работы, требовательный к чистоте водорода, наличие благородных металлов в качестве катализатора.

3. Фосфорно-кислые топливные элементы (ФКТЭ)

ФКТЭ вырабатывают теплоту или электроэнергию с КПД свыше 50 %. Рабочие температуры ФКТЭ находятся в пределах 90 ... 250 °С, работают на техническом водороде. Электролитом является фосфорная кислота, которая заполняет пористые углеродные электроды.

На основе таких ТЭ созданы и испытаны энергоустановки мощностью от 12 кВт до 11 МВт. Ресурс работы ТЭ достигает 40000 ч. Значительные разработки, наработанные в Японии, США и России. В США вырабатывают коммерческие установки мощностью 200 кВт, в Японии – мощностью 50, 100 и 1000 кВт. Первая электростанция мощностью 4,8 МВт была смонтирована в Японии и испытана в 1983 – 1985 гг., в 1991 г. – станция мощностью 11 МВт. КПД составлял 38 ... 41 % (по электроэнергии) и 80 ... 82 % (суммарный по электроэнергии и использованной теплоте). В России разработка ЭУ на основе ТЭ с фосфорно-кислым электролитом началась в 1991 г. на основе конверсий в НВО "Энергия", МЭИ, на Уральском электротехническом комбинате и в других организациях. Подготовлены концептуальные проекты ЭУ мощностью 5, 10, 20, 100, 200 и 1000 кВт разного назначения [8].

Основные реакции в ФКТЭ представлены формулами (4) и (5):



Реакции в установке поддерживаются платиновым катализатором. Температура в установке со-

ставляет 200 °С, концентрация кислоты – 100 % H_3PO_4 . Давление в ФКТЭ превышает 8 атм. для установки мощностью 11 МВт. В 60-х годах прошлого столетия применялись пористые гидрофобные электроды с ПТФЭ, обработанные Pt (~ 9 мг/см²).

Главным достижением технологии производства ФКТЭ (1960 г.) было создание углеродных электродов. Обработка электродов Pt, с высокой площадью поглотительной поверхности (пористостью) дала возможность уменьшить затрату Pt без потерь электрических свойств. Тем не менее коррозия углерода и Pt (растворение) является проблемой для элементов с напряжением ~ 0,8 В, поскольку уменьшается плотность тока.

Пористые электроды, которые используют в ФКТЭ, состоят из смеси катализаторов, углерода и полимера (обычно ПТФЭ 30 ... 50 %) в качестве связующего вещества [8].

Коррозийная стабильность анода достигается высокотемпературной обработкой (2700 °С), коррозионный поток уменьшается на два порядка при напряжении 0,8 В в 97 %-м H_3PO_4 при температуре 190 °С и давлении 4,8 атм.

На рис. 3 приведена схема блока ФКТЭ с биполярной пластиной.

Все биполярные аноды довольно коррозионностойкие, проектируются они для работы в течение 40000 часов в ФКТЭ, но остаются сравнительно дорогими для производства.

Непроницаемый анод состоит из двух частей, каждая из которых соединена с пористым анодом (обработанный Pt). Пористая структура оказывает содействие быстрому проникновению газа. Это также используют для пополнения кислоты, которая испаряется в результате работы. ФКТЭ, оснащенный системой удаления примесей, которые возникают в процессе работы элементов.

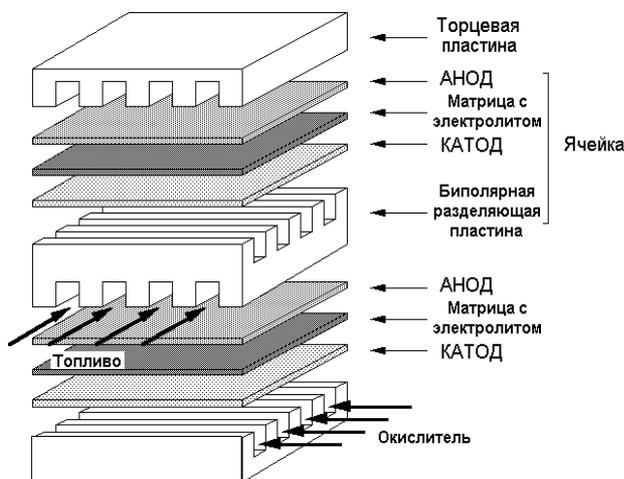


Рис. 3. Схема ФКТЭ с биполярной пластиной

Теплота, образованная в процессе преобразования энергии, удаляется через канал, расположенный в элементе (в канале находится вода, газ или воздух).

Достоинства: возможность использования как топлива технического водорода, ресурс работы, высокая рабочая температура, устойчивость к примесям в топливе.

Недостатки: наличие благородных металлов в качестве катализатора, коррозия электродов, длительное время старта, низкая плотность тока и энергии.

4. Топливные элементы с расплавленным карбонатом (РКТЭ)

Это высокотемпературный (600 ... 1000 °С) ТЭ. В качестве электролита применяют смесь карбонатов: $\text{LiCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$, $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$, $\text{Li}_2\text{CO} + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$. Ценным является то, что РКТЭ не нуждается в благородных металлах. Скорость реакции достигается применением в качестве катализатора никеля Рения [8, 9]. Структура РКТЭ показана на рис. 4.

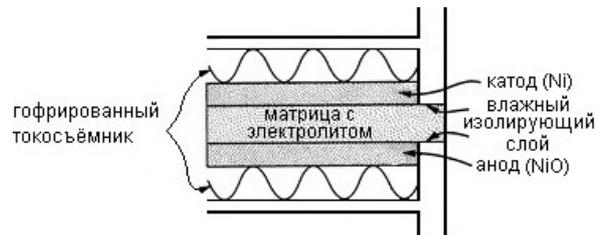


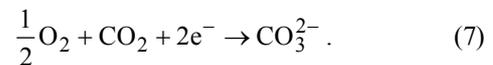
Рис. 4. Структура топливного элемента с расплавленным карбонатом

Электрохимические реакции РКТЭ описаны формулами (6) и (7):

на аноде:



на катоде:



В системе электродов РКТЭ CO_2 возникает на аноде путем окисления анодного отработанного газа, который смешан с катодным входным газом. Высокая рабочая температура в РКТЭ обеспечивает возможность повышения эффективности во всей системе тепловых мощностей. С другой стороны, повышение рабочей температуры влияет на коррозионную стабильность и активность компонентов топливного элемента, особенно в агрессивной среде расплавленного карбонатного электролита с пористой структурой в электроде [8].

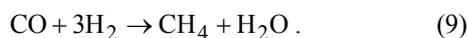
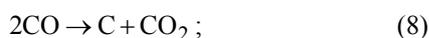
Электрическая проводимость расплавленных карбонатов достаточно высока и лежит в пределах $200 - 500 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Для уменьшения скорости испарения электролита вместо тройной смеси карбонатов используют смесь $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ при массовой доле $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 48\%$ и более.

Для уменьшения испарения электролита и его коррозионной активности обычно применяют либо матричный, либо пастообразный электролит. Материалами матрицы или загустителя служат MgO , LiAlO_2 ($5 - 15 \text{ м}^2/\text{г}$) или SrTiO_3 [9].

В качестве материала анодов ТЭ обычно используется пористый никель, для повышения ресурса его стабилизируют хромом (массовая доля 10%) и медью.

Материалами катодов служат литированный оксид никеля, манганиты, например Li_2MnO_2 , легированный магнием, ферриты, например LiFeO_3 , легированные марганцем, предложены титанаты, например La_2TiO_3 , SrTiO_3 . Особенно перспективным считается LiFeO_3 с добавкой MnO_2 .

Повысить энергетические характеристики элемента можно, увеличив рабочее давление. Это приведет к росту газовой растворимости и увеличению скорости перемещения продуктов реакции. С другой стороны, увеличенное давление ведет к реакции образования углерода (8) и образования метана (9).



При среднем давлении возможно расщепление CH_4 на C и H_2 по формуле (10):



При повышении давления происходит реакция преобразования (11)



Отложений углерода в РКТЭ необходимо избегать, так как это ухудшает прохождение газа через анод. Образование метана негативно влияет на характеристики элемента, поскольку при образовании каждого моля метана потребляется три моля H_2 , что приводит к значительной потере реагента и уменьшает эффективность энергетической установки.

Прибавляют H_2O и CO_2 модифицируя топливный газ и равновесный газовый состав к тому времени, пока образование CH_4 не будет минимальным. Отложения углерода можно избежать, увеличив парциальное давление H_2O в газовом потоке. Например, при температуре 650°C в ТЭ применяют газифицированный уголь (38 % H_2 / 56 % CO / 6 % CO_2) при 10 атм.

Достоинства: возможность использования недорогих катализаторов, высокий КПД, топливная

гибкость, длительный ресурс работы.

Недостатки: коррозия электродов при высокой температуре, длительное время старта, низкая плотность энергии.

5. ТЭ с ионной (протонообменной) мембраной (ПОМТЭ)

Эти элементы работают в относительно низких температурах (до 100°C), имеют высокую плотность энергии, могут быстро изменять свою производительность, что является потенциально привлекательным для определенных мобильных и портативных устройств, а также для автомобилей.

Ячейка ПОМТЭ (рис. 5) состоит из пакета последовательно собранных мембран и электродов, сжатых через уплотнительные элементы силовыми пластинами с токоъемными элементами. На концах ячейки расположены концевые пластины (графитовые электроды) с газовыми каналами.

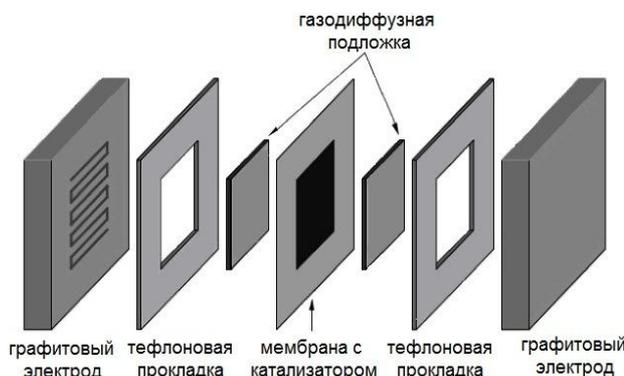


Рис. 5. Единичная ячейка ПОМТЭ

Производимые и разрабатываемые электроды, а также биполярные пластины можно разделить на две группы: электроды на основе углерода и электроды на основе металлов. У каждого из видов есть свои преимущества и недостатки. Простой и дешевой является технология штамповки из металлической фольги (например, из коррозионностойкой спецстали 316L). В силу лучшей коррозионной стойкости основное внимание уделяется разработке углеродных электродов, недостатком которых является механическая хрупкость.

Опасность коррозии биполярных пластин заключается в разрушении их поверхности, резком возрастании сопротивления и омических потерь. При коррозии металла его катионы переходят в мембрану, что приводит к ее деградации и отравлению катализатора. К таким металлам относят железо, никель, медь, обычно входящие в состав сталей [10-12].

Использование как твердого электролита ионо-

обменных мембран дает важные конструктивные и эксплуатационные преимущества: существенным образом упрощается технология изготовления электродов и всей конструкции.

К ионообменным мембранам выдвигают ряд требований, которые определяют их основные свойства: высокая ионная проводимость; отсутствие электронной проводимости, незначительная газопроницаемость; высокая механическая прочность и стойкость к деформациям.

На сегодняшний день в основном применяют два типа мембран: гетерогенные на основе полистирола и гомогенные, изготовленные на основе фенолформальдегидной смолы. В связи с тем, что механические свойства мембраны снижаются с увеличением ионной проводимости, для укрепления мембраны для ее механического основания используют неэлектропроводящую синтетическую ткань.

Ионообменная мембрана имеет толщину от 0,3 до 0,9 мм. Основная часть электродной поверхности находится в непосредственном контакте с мембраной. Контакт электрода с мембраной определяет внутреннее сопротивление ТЭ. В корпусе есть каналы для подачи топлива и окислителя в активную зону. Как катализатор в водородно-кислородном ТЭ используют платину и палладий, который позволяет получить плотность тока 300 ... 500 мА/см², максимальное падение напряжения при этом составляет 30 % [8].

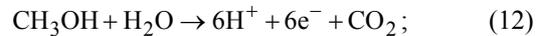
В настоящее время наиболее распространенной мембраной является перфторированная ионообменная мембрана Nafion, разработанная компанией DuPont в 1966 г. Почти все доступные мембраны для ТЭ являются мембранами Nafion. Материалы на основе таких полимеров высокотехнологичны, и на них удается получать довольно высокие характеристики при рабочих температурах 90 °С. Однако, собственная протонная проводимость мембран крайне мала, и эффективный протонный перенос в них определяется наличием адсорбированной из атмосферы влаги. Поэтому в ТЭ мембраны должны работать в условиях постоянного увлажнения и гидростатирования, что требует введения дополнительных устройств и увеличивает стоимость ЭХГ [13]. Мембраны типа Nafion имеют длительный срок службы до 50000 ч.

Стоит также отметить, что при использовании водорода с примесями СО (полученного в процессе реформинга) существует проблема отравления платины, что влияет на энергетические характеристики топливного элемента.

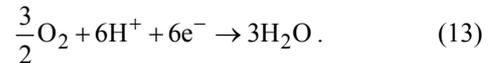
Вместо водорода могут быть использованы и другие виды топлива, например углеводородные, тем не менее, энергетические показатели при этом будут значительно ниже, чем в случае использова-

ния водорода. Таким элементом является ТЭ с прямым преобразованием метанола (Direct Methanol Fuel Cells – DMFC). Принцип работы метанольного ПОМТЭ показан на рис. 6. Электродные реакции приведены в формулах (12) и (13):

на аноде:



на катоде:



В качестве катализатора на аноде чаще всего применяют Pt и Ru, на катоде – Pt.

Пассивные метанольные ПОМТЭ работают без насосов: окислителем выступает воздух при атмосферном давлении, топливо (метанол) поступает через фитиль посредством капиллярных сил.

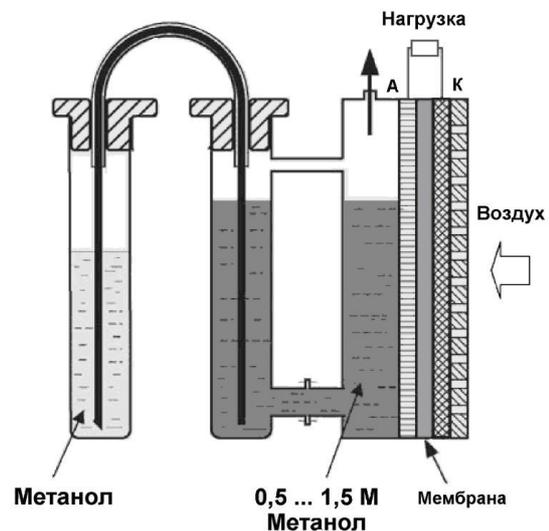


Рис. 6. Метанольный ПОМТЭ с пассивной системой подачи топлива [14]

В последнее время метанольный ТЭ привлекает все больше внимания из-за своих преимуществ: нет потребности в сложной системе охлаждения; плотность энергии с жидким топливом, особенно в высоких концентрациях (>10 М), сопоставима с плотностью энергии литий-ионных аккумуляторов; простота хранения и доставки топлива. Таким образом, ПОМТЭ с прямым преобразованием метанола, кажется, является идеальным источником энергии для портативных устройств. Однако, несколько проблем возникло с разработкой микро ТЭ, работающих на метаноле: молекулы метанола могут диффундировать через мембраны Nafion в катодное пространство; низкая плотность тока в миниатюрных ТЭ; накопление воды в катодной области пассивных систем (идеально было бы использовать воду, как продукт реакции, для разбавления метанола); низкий КПД ~

30%. Лучшие из современных технологий элементов питания в силу химических ограничений допускают усовершенствование всего на 15–25%, поэтому ТЭ представляются единственными более эффективными источниками питания для портативных устройств [14-15].

Достоинства: использования как топлива водорода или метанола, длительный ресурс работы, упрощена технология изготовления ТЭ, быстрый старт, низкая рабочая температура, твердый электролит.

Недостатки: использование дорогих катализаторов, чувствителен к примесям в топливе, низкопотенциальное тепло нельзя использовать, токсичность метанола.

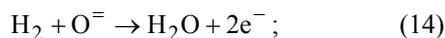
6. Твердоокисные топливные элементы (ТОТЭ)

ТОТЭ применяют в стационарных энергоустановках мощностью более 1 кВт. Эти установки отличаются высокой рабочей температурой – до 1000 °С. Электролитом в ТОТЭ выступает твердый керамический материал с высокой рабочей температурой, которая способствует ионной проводимости с недорогими материалами. ТОТЭ имеет энергетические характеристики с КПД в пределах 55 ... 70 %.

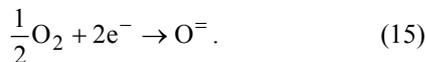
ТЭ этого типа развиваются в двух направлениях (рис. 7): трубчатые элементы (рис. 7, а) разработали в компании Siemens Westinghouse (1950 г.) и плоские пластины (рис. 7, б) – в компании Allied Signal (США).

Электрохимические реакции, происходящие в ТОТЭ, работающих на H₂ и O₂, базируются на уравнениях (14), (15) и (16) [8]:

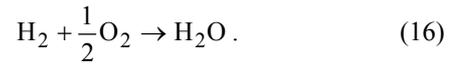
на аноде



на катоде



Общая реакция связана уравнением



Моноксид СО и углеводороды так же, как метан (СН₄), могут быть применены в виде топлива в этих ТЭ. Возможно, что водный газ включает в себя СО (СО + Н₂О → Н₂ + СО₂) и паровое преобразование СН₄ (СН₄ + Н₂О → 3Н₂ + СО) имеют место при высокой температуре, при которой легко окисляются на аноде. Основное окисление СО в таких топливных элементах также хорошо установлено. Водород производится из водного газа при наличии метана.

В ТОТЭ электролитом выступает твердая окись металла, обычно это ZrO стабилизированная Y₂O₃. Ячейка работает при температуре 600 ... 1000 °С, при которой возникает ионная проводимость кислорода. Анод, как правило, изготавливают из металлокерамики Ni-ZrO, катод – LaMnO₃ допированный Sr. Высокая рабочая температура ТОТЭ устанавливает жесткие требования к электродным материалам. Развитие подходящих недорогих материалов и изготовление керамических структур – теперь ключевые проблемы, стоящие перед ТОТЭ.

В мире, преимущественно в США, уже работает свыше 150 станций (больших и малых: от 2 кВт – для туристов, 20 кВт – для электромобилей, до 600 МВт – для целых городов).

Автономные циркониевые генераторы можно установить прямо в доме на водонагревной емкости вместо, например, дизеля. Отапливать можно газом или каким-либо органическим топливом. По информации правительственных организаций США, циркониевая электроэнергия на 20 ... 30 % дешевле обычной [6, 8].

Компания Siemens Westinghouse в конце 1998 г. применила технологию на основе металл-хлорида, который в виде пара подавали с одной стороны трубы, а O₂/H₂O – с другой стороны. Газ окружающей среды с обеих сторон действует в виде двух гальванических пар, как показано в уравнениях (17) – (19):

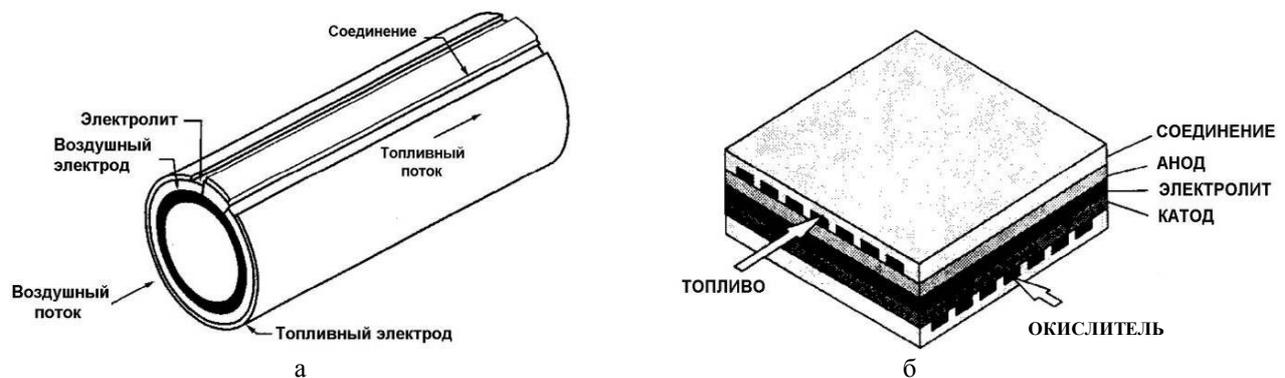
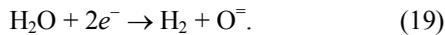
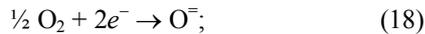
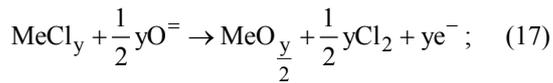


Рис. 7. Твердоокисный топливный элемент: а – трубчатый; б – плоский



Анод состоит из металла Ni, Y_2O_3 и стабилизированного каркаса из ZrO_2 . Последний служит для торможения агломерата технологии металла и для обеспечения термического расширения коэффициента сопоставления для материалов элемента. Анодная структура производится с пористостью от 20 до 40 % для приспособления переноса масс реагента и продукта газов. Добавка лантана соли манганитовой кислоты является более общим применением для материала катода. Подобно аноду, катод имеет пористую структуру, что способствует быстрому переносу масс реагента и продукта газов.

Твердый оксид электролита должен быть пористым, что позволяет газу проходить из одной части электролитного слоя в другой. Электролиты с циркониевым основанием являются подходящими для ТОТЭ, потому что они улучшают электронную и ионную проводимость. Рабочая температура около 1000 °С необходима для ионной проводимости твердого электролита $0,02 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Анод, сделанный из никеля, имеет высокую электрическую проводимость. Однако коэффициент термического расширения никеля на 50 % больше, чем керамического электролита в виде катодной трубки, которая имеет дополнительное термическое напряжение. Это термическое напряжение может быть уменьшено за счет прессования керамических порошков с Ni или NiO. Большое количество Ni (для достижения высокой проводимости) и необходимое количество керамики (для лучшего согласования компонентов по термическим коэффициентам расширения) соотносится по объему Ni/YSZ : 30/70.

К твердым электролитам могут быть отнесены также β -глиноземы. Это соединение переменного состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot n \text{Al}_2\text{O}_3$, побочного продукта при производстве стекла, где $5,5 \leq n \leq 8,5$, показало, что ионы Na^+ в нем не теряют подвижности и при комнатной температуре. На этой основе может быть создан топливный элемент. В 1968 г. в США была создана натрий-серная аккумуляторная батарея рекордной мощности. Электродами в этой необычной батарее служат расплавленные металлический натрий и сера, а разделяет их твердый электролит – β -глинозем (рис. 8).

Ионы натрия движутся через глинозем к сере, образуя сульфиды. По внешней же цепи перемещаются электроны. Батарея имеет такой запас электрической энергии, что электромобиль может проехать расстояние до 600 км. Вместе с тем у натрий-

серного аккумулятора есть недостаток. Для его работы натрий и сера должны быть в расплавленном состоянии, а для этого необходимо постоянно поддерживать температуру около 300 °С, что существенно затрудняет эксплуатацию аккумулятора.

Представляет интерес еще один твердый электролит, состоящий из эквимольной смеси LiI и Al_2O_3 . Эти вещества не взаимодействуют друг с другом. К тому же оксид алюминия, как известно, является изолятором. Механическое смешение LiI и Al_2O_3 привело к возрастанию электропроводности йодида лития на несколько порядков.

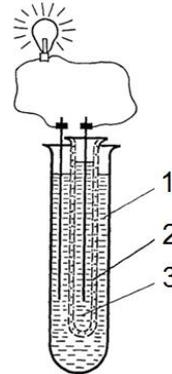


Рис. 8. Схема натрий-серного электрического элемента: 1 – расплавленный натрий (анод); 2 – расплавленная сера (катод); 3 – твердый электролит $\text{Na}_2\text{O} \cdot n \text{Al}_2\text{O}_3$ – β -глинозем

Уже сегодня успешно работают станции с мощностью 100 кВт, демонстрируя стабильность и надежность, присущие керамическим конструкциям. При рабочей температуре 800 – 1000 °С в ТОТЭ применяют более гибкий выбор топлива. Регулируя давление воздуха и топлива, легко изменить требования к нагрузке. К тому же эти ячейки для эффективной работы не требуют платины.

Достоинства: использования как топлива водорода и углеводородов, длительный ресурс работы, высокая рабочая температура позволяет получить высокий суммарный КПД, нет необходимости в катализаторах платиновой группы.

Недостатки: разный коэффициент теплового расширения компонентов ТОТЭ приводит к повреждениям в режиме «старт-стоп».

7. ЭХГ с твердым топливом

ЭХГ с твердым топливом в виде металлов имеют высокие удельные энергетические характеристики. Примером может служить амальгамный натриево-кислородный ЭХГ (рис. 9).

Основными элементами генератора есть натриевый амальгамный анод, и кислородный катод в водном растворе щелочи натрия. Амальгаму натрия

с ртутью готовят в отдельном от ЭХГ устройстве для амальгирования 1. Жидкая амальгама вводится в ЭХГ, где стекает по вертикальной стальной пластине 3, образуя тонкую пленку по всей поверхности электрода. Между пленкой амальгамы и пористым кислородным диффузным электродом 4 в противоположном направлении протекает вода, необходимая для стабилизации заданного значения концентрации электролита. Ртуть с ЭХГ насосом 6 подается назад в амальгатор, куда вводят новые порции натрия. Щелочь, которая образуется в результате электрохимической реакции, отводят из устройства.

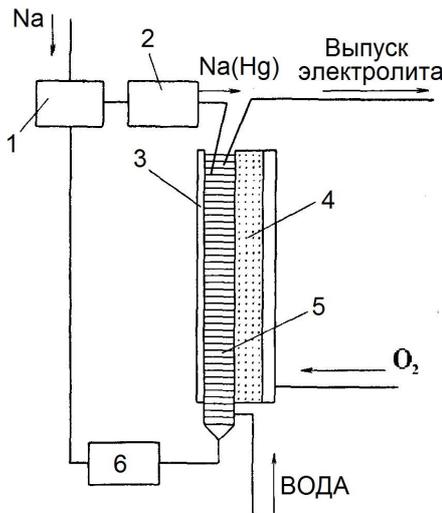


Рис. 9. Амальгамный натриево-кислородный ЭХГ:
 1 – амальгатор; 2 – теплообменный аппарат;
 3 – металлический анод с пленкой амальгамы;
 4 – диффузный кислородный электрод (катод);
 5 – электролит; 6 – насос

Сравнительно с водородно-кислородными ЭХГ амальгамный натриево-кислородный тип генератора имеет ряд преимуществ: позволяет получить высокое напряжение; работает при низшей температуре и давлении; потребляет меньше кислорода. Недостатками такого ЭХГ есть высокая стоимость топлива, токсичность ртути, сложность вспомогательного оборудования и системы обеспечения.

При работе амальгамного натриево-кислородного ЭХГ при напряжении 1,55 В была получена плотность тока 1075 мА/см². Расход натрия составлял 1,6·10⁻⁷ кг/Дж при расходе кислорода 5,6·10⁻⁸ кг/Дж. Расход воды для поддержки заданного значения концентрации электролита – 1,6·10⁻⁶ л/Дж. Удельная масса электроэнергетического комплекса мощностью 10 кВт без учета запасов топлива составляла 57 кг/кВт.

В ЭХГ как окислитель можно использовать воздух, в этом случае плотность тока нагрузки пада-

ет до 23 мА/см². В ЭХГ как топливо используют ряд металлов, например, галлий, натрий, цинк, алюминий и т.п. Особенностью таких ЭХГ есть то, что топливный электрод тратится в процессе работы ЭХГ и в связи с этим требует периодической замены или непрерывного пополнения.

Применение натрия как топлива для ЭХГ предусматривает электрохимическое окисление натрия согласно уравнению (20)



Потенциал натрия при 25 °С равняется –2,714 В, а амальгама натрия –1,957 В. Зависимость изменения потенциала электрода (в вольтах) от концентрации натрия в амальгаме определяется соотношением (21) [8]:

$$\varphi_0 = -1,957 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{Na}}}, \quad (21)$$

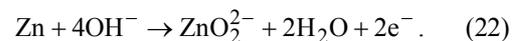
где a_{Na^+} – активность ионов Na в водном растворе; a_{Na} – активность их в амальгаме.

В связи с тем, что угольные и графитовые частицы сильно влияют на амальгаму и раскладывают ее, наиболее преобладающими являются металлические электроды.

Процесс окисления натрия в электрохимической системе Na – NaX – Na(Hg) основанный на использовании разности в энергиях натрия и амальгамы натрия и может протекать как при низких, так и при повышенных температурах. В этом случае уже нельзя применять водный электролит, необходимы более стойкие типы электролитов. Так, для высоких температур используют расплав с 76 % гидроксида натрия, 10 % бориды натрия и 14 % йодида натрия. Для работы при температуре ниже 100 °С электролитом может служить раствор йодида натрия в этиламинe. Значение ЭДС в этом случае находится в диапазоне 0,8 ... 0,9 В.

Использование цинка как топлива в химическом источнике электроэнергии основано на электрохимическом окислении цинка.

Для непрерывной подачи цинка к топливному электроду необходимо применять амальгаму цинка. При электрохимическом окислении цинка невозможно полное использование топлива, поскольку цинк переходит в раствор в виде гидроксида цинка (22):



Потенциал токообразующей реакции равняется 1,216 В.

По своей плотности, значениям отрицательного потенциала и электрохимической активности алюминий превосходит такие металлы, как цинк, маг-

ний и др. Использование алюминия в ЭХГ в последнее время есть трудным потому, что в щелочных электролитах происходит сильная коррозия алюминия, которая определяет незначительный выход по току. Коррозия может быть значительно снижена путем введения легированных примесей и создания специальных условий работы для ЭХГ, например температурных.

Конструкция ЭХГ с твердым топливом объясняется рисунками, где на рис. 10 представлены принципиальная схема (рис. 10, а) и структура электродов элементарного источника тока (рис. 10, б) [16, 17].

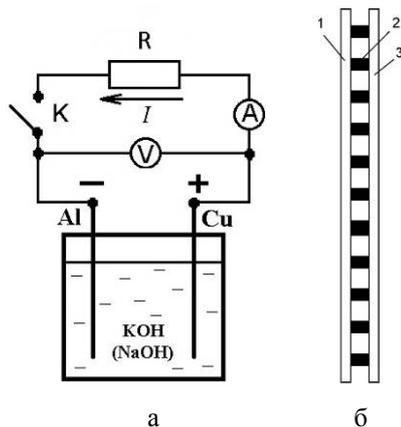
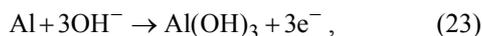


Рис. 10. Принципиальная схема (а) и структура электродов элементарного источника (б) ЭХГ:

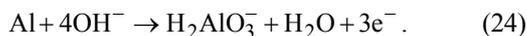
- 1 – алюминиевый или цинковый электрод;
- 2 – диэлектрическая прокладка;
- 3 – электрод

В щелочных растворах при нормальной концентрации алюминий реагирует согласно реакции (23)



которой отвечает потенциал электрода $\varphi_0 = -2,31$ В.

В высококонцентрированных щелочных растворах реакция электрохимического окисления алюминия проходит с образованием алюмината (24):



Процесс коррозии алюминия значительно увеличивается при повышении температуры и уменьшается при увеличении плотности тока. Так, при 65°C и плотности тока 300 mA/cm^2 достигается почти 100 %-е электрохимическое преобразование алюминия в электрическую энергию.

Выводы

На основе проведенного анализа публикаций по современным разработкам топливных элементов

можно сделать вывод, что основными сферами использования ТЭ являются малые стационарные ЭУ и автомобилестроение. Коммерчески выгодным решением для ЭУ большой мощности является комбинирование высокотемпературных ТЭ, работающих на природном газе, с газотурбинными установками. Блок высокотемпературного ТЭ заменяет камеру сгорания газотурбинного двигателя. В результате такого гибридного подхода КПД ЭУ при низкой теплоте сгорания топлива может достигать ~60 %.

Для кратковременного генерирования электроэнергии и теплоты удачным может стать комбинирование низкотемпературного водородно-кислородного ПОМТЭ с ЭХГ щелочного типа, в котором топливом выступает твердый расходуемый алюминиевый электрод. Водород генерируется непосредственно в ЭХГ путем окисления алюминиевого электрода. Таким образом, это позволит избежать опасного хранения водорода для ПОМТЭ и улучшить энергетические характеристики комбинированной ЭУ. Данное предложение возможно для аварийных систем, небольших мобильных устройств с малой потребляемой мощностью.

Литература

1. Гольцов, В. А. После Вернадского: синергизм биосферы и виртуальность водородной цивилизации [Текст] / В. А. Гольцов, Л. Ф. Гольцова // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2013. – № 2. – С. 10 – 27.
2. Кузминський, С. В. Паливні елементи. І. Сучасний стан розроблення [Текст] / С. В. Кузминський, К. О. Щурська, І. А. Самаруха // *Відновлювана енергетика*. – 2013. – № 1. – С. 90-96.
3. Яковлев, А. И. Анализ топливных элементов на основе твердооксидных электролитов на пути дальнейшего развития водородной энергетики в Украине [Текст] / А. И. Яковлев, А. Р. Щекин // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2013. – № 3. – С. 45 – 60.
4. Лидоренко, Н. С. Электрохимические генераторы [Текст] / Н. С. Лидоренко, Г. Ф. Мучник. – М.: Энергоиздат, 1982. – 448 с.
5. Bagotsky, V. S. *Fuel Cells: Problems and Solutions* [Текст] / V. S. Bagotsky. – Hoboken: Wiley, 2009. – 320 p.
6. *Fuel Cell Handbook* [Текст] / J. H. Hirshenhofer, D. B. Stauffer, R. R. Engleman, M. G. Klett. – Seven Edition. – Federal Energy Technology Center, US. Department of Energy. – Morgantown, 2004. – 427 p.
7. Юсти, Э. Топливные элементы [Текст]: пер. с нем. / Э. Юсти, А. Вензель; под. ред. А. В. Лыкова и В. С. Багоцкого. – М.: Изд-во «Мир», 1964. – 480 с.

8. Кривцова, В. И. Невичерпна енергія. У 4 т. Т. 4. Вітроводнева енергетика [Текст]: підручник для вузів / В.И. Кривцова, О.М. Олейников, О.І. Яковлев. – Х.: Нац. аерокосм. ун-т «Харк. авіац. ін-т», 2010. – 579 с.

9. Коровин, Н. В. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки [Текст] / Н. В. Коровин. – М.: Изд-во МЭИ, 2005. – 280 с.

10. Материалы для биполярных пластин топливных элементов на основе протонпроводящих мембран [Текст] / Ю.А. Добровольский [и др.]. // Рос. хим. ж. – 2006. – Т. L, №6. – С. 83 – 94.

11. Протонообменные мембраны для водородно-воздушных топливных элементов [Текст] / Ю. А. Добровольский [и др.] // Рос. хим. ж. – 2006. – Т. L, №6. – С. 95 – 104.

12. Протонообменные мембраны для низкотемпературных электрохимических устройств [Текст] / Ю. А. Добровольский [и др.] // Альтернативная энергетика и экология. – 2009. – № 8 (76). – С. 112 – 132.

13. Springer, T. E. Polymer Electrolyte Fuel Cell Model [Текст] / T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, S. J. Gottesfeld // Electrochem. Soc. – 1991. – Vol. 138, № 8. – P. 2334 – 2342.

14. Walter, S. Rapid prototyping of planar direct methanol fuel cells [Text] / S. Walter, M. Gijs, M. Shen // Department of Microengineering. Master project. – 2009. – 54 p.

15. Гринберг, В. А. Микротопливные элементы: современное состояние и перспективы развития (обзор) [Текст] / В. А. Гринберг, А. М. Скундин // Электрохимия. – 2010. – Т.46, № 9, – С. 1027 – 1043.

16. Яковлев, О. І. Створення паливних елементів і на їх основі електрохімічних генераторів [Текст] / О. І. Яковлев // Гідроенергетика України. – 2008. – № 4. – С. 28–35.

17. Яковлев, А. И. Производство водорода из энергоёмких веществ [Текст] / А. И. Яковлев, Р. А. Билоненко // Альтернативная энергетика и экология. – 2013. – № 2. – С. 35 – 41.

Поступила в редакцию 28.11.2013, рассмотрена на редколлегии 11.12.2013

Рецензент: д-р техн. наук, профессор, зав. каф. конструкции авиационных двигателей С. В. Елифанов, Национальный аэрокосмический университет им. Н. Е. Жуковского «ХАИ», Харьков.

СУЧАСНИЙ СТАН ТА ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ ПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Р. О. Білоненко

Виконано аналіз сучасного стану, розвитку і класифікації паливних елементів. Виділено їх основні переваги, недоліки, конструктивні особливості, а також показано перспективні типи електрохімічних генераторів. Особливу увагу відведено прямому отриманню електроенергії в твердооксидних високотемпературних паливних комірках, вибору палива і способів його подавання в паливний елемент. Перераховано ключові проблеми при конструюванні паливних елементів різного типу. На основі паливних елементів створюються нові джерела електричної та теплової енергії, що мають такі істотні властивості як висока ефективність, безшумність, надійність роботи та екологічність.

Ключові слова: водень, паливний елемент, каталізатор, електрохімічний генератор, энергоустановка.

STATE OF THE ART AND PROSPECTS ADVANCEMENT OF FUEL CELLS

R. A. Bilonenko

Analysis of the state-of-the-art, development and classification of fuel cells was done. Critical advantages, disadvantages, design features was allocate them, and also perspective types of electrochemical generators was shown. The special attention was given to direct conditioning of the electric power in solid oxide high-temperature fuel cells, the choice of fuel and methods of giving them to the fuel cell. The key problems at design of different types of fuel cells were list. On the basis of fuel cells the new sources of electric and thermal energy possess such features as high efficiency, quietness, reliable performance and ecological compatibility was created.

Key words: hydrogen, fuel cell, catalyst, electrochemical generator, power plant.

Билоненко Роман Александрович – аспирант кафедры ракетно-космических двигателей и энергетических установок летательных аппаратов Национального аэрокосмического университета им. Н. Е. Жуковского «ХАИ», г. Харьков, Украина, e-mail: bra15@mail.ru.