

УДК 621.039.533.6

## ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Дальков А.В.

Научный руководитель – Седнин В.А.

Топливные элементы относятся к химическим источникам тока. Они осуществляют прямое превращение энергии топлива в электричество минуя малоэффективные, идущие с большими потерями, процессы горения. Это электрохимическое устройство в результате высокоэффективного «холодного» горения топлива непосредственно вырабатывает электроэнергию.

Естественным топливным элементом является митохондрия живой клетки. Они перерабатывают органическое «горючее» – пируваты и жирные кислоты, синтезируя АТФ – универсальный источник энергии для всех биохимических процессов в живых организмах, одновременно создавая разность электрических потенциалов на своей внешней мембране. Однако, копирование этого процесса для получения электроэнергии в промышленных масштабах лишено смысла, т.к. на долю электрической разности потенциалов приходится ничтожная доля химической энергии исходных веществ: почти вся энергия передаётся молекулам АТФ.

Источником водорода в организме служит пища. В организме она в конечном счете раскладывается до мономеров, которые, после ряда химических превращений дают водород, присоединенный к молекуле-носителю. Кислород из воздуха попадает в кровь через легкие, соединяется с гемоглобином и разносится по всем тканям. Процесс соединения водорода с кислородом составляет основу биоэнергетики организма. Химическая энергия с высоким КПД преобразуется в тепловую, механическую (движение мышц), электричество (электрический скат), свет (насекомые излучающие свет).

В 1838 году английский ученый У. Гров, исследуя разложение воды на водород и кислород, обнаружил побочный эффект – электролизер вырабатывал электрический ток. Так был открыт первый водородно-кислородный топливный элемент.

*Как работает топливный элемент?*

Ископаемое топливо (уголь, газ и нефть) состоит из углерода и водорода. При сжигании атомы топлива теряют электроны, а атомы кислорода воздуха приобретают их. Так в процессе окисления атомы углерода или водорода и кислорода соединяются в продукты горения – молекулы углекислого газа или воды. Этот процесс идет энергично: атомы и молекулы веществ, участвующих в горении, приобретают большие скорости, а это приводит к повышению их температуры. Они начинают испускать свет – появляется пламя.

Химические реакция сжигания углерода и водорода имеют вид:





Рисунок 1 - Принцип действия водородного топливного элемента

В процессе горения химическая энергия переходит в тепловую энергию благодаря обмену электронами между атомами топлива и окислителя. Этот обмен происходит хаотически.

Горение – обмен электронов между атомами, а электрический ток – направленное движение электронов. Если в процессе химической реакции заставить электроны совершать работу, то температура процесса горения будет понижаться. В топливных элементах электроны отбираются у реагирующих веществ на одном электроде, отдают свою энергию в виде электрического тока и присоединяются к реагирующим веществам на другом.

Основа любого химического источника тока – два электрода соединенные электролитом. Топливные элементы состоят из анода, катода и электролита. На аноде окисляется, т.е. отдает электроны, восстановитель (топливо, CO или H<sub>2</sub>), свободные электроны с анода поступают во внешнюю цепь, а положительные ионы удерживаются на границе анод-электролит (CO<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>). С другого конца цепи электроны подходят к катоду, на котором идет реакция восстановления (присоединение электронов окислителем O<sup>2-</sup>). Затем ионы окислителя переносятся электролитом к катоду.

В топливных элементах вместе сведены вместе три фазы физико-химической системы:

- а) газ (топливо, окислитель);
- б) электролит (проводник ионов);
- в) металлический электрод (проводник электронов).

В топливных элементах происходит преобразование энергии окислительно-восстановительной реакции в электрическую, причем, процессы окисления и восстановления пространственно разделены электролитом. Электроды и электролит в реакции не участвуют, но в реальных конструкциях со временем загрязняются примесями топлива. Электрохимическое горение может идти при невысоких температурах и практически без потерь.

Усложняет использование топливных элементов то, что для них топливо необходимо «готовить». Например для топливных элементов получают водород путем конверсии органического топлива или газификации угля.

Топливные элементы – это электрохимические устройства, которые теоретически могут иметь очень высокий коэффициент преобразования химической энергии в электрическую (до 80 %).

КПД, определённый по теплоте химической реакции, может быть и выше 100 % из-за того, что в работу может превращаться и теплота окружающей среды. Здесь, тем не менее, нет никакого противоречия с ограничениями на КПД тепловых машин, поскольку топливные элементы не работают по замкнутому циклу, и реагирующие вещества не возвращаются в начальное состояние. При химической реакции в топливном элементе в электрическую энергию превращается, в конечном счёте, не теплота реагентов, а их внутренняя энергия и, возможно, некоторое количество теплоты из окружающей среды.

В настоящее время известно несколько типов топливные элементы, различающихся составом используемого электролита и другими параметрами.

Топливные элементы с протонообменной мембраной (Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFC) функционируют при относительно низких рабочих температурах (60-160°C). Они отличаются высокой удельной мощностью, позволяют быстро регулировать выходную мощность, могут быть быстро включены. Недостаток элементов этого типа – высокие требования к качеству топлива, поскольку его загрязнения могут вывести из строя мембрану. Номинальная мощность топливных элементов составляет 1-100 кВт, КПД по выходу электроэнергии 30-35%, суммарный КПД (с учётом отдачи тепла) – до 70%.

Щелочной топливный элемент (Alkaline Fuel Cell, AFC), наиболее изученная технология топливных элементов, эти элементы летали с человеком на Луну. НАСА использует щелочные топливные элементы с середины 60-х годов, в серии аппаратов Аполлон и Спейс Шаттл. Также AFC-элементы использовались во время работ над советской лунной программой «Буран». На «Буране» были установлены топливные элементы мощностью 10 кВт. Щелочные топливные элементы потребляют водород и чистый кислород, и производят воду, тепло, и электричество. Они являются самыми эффективными из топливных элементов, коэффициент полезного действия их доходит до 70 %.

Топливные элементы на основе ортофосфорной кислоты (Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFC) имеют диапазон рабочих температур 150-200°C. Основная область их применения – автономные источники тепло- и электроснабжения средней мощности (до 500 кВт). В качестве электролита используется раствор ортофосфорной кислоты  $H_3PO_4$ . Электроды выполнены из бумаги, покрытой углеродом, в котором рассеян платиновый катализатор. Электрический КПД PAFC-элементов составляет 37-42%. Однако, поскольку эти топливные элементы работают при достаточно высокой температуре, имеется возможность использовать образующийся пар для дополнительной генерации. В этом случае общий КПД может достигать 90%.

Топливные элементы на основе расплавленного карбоната (Molten Carbonate Fuel Cells, MCFC) функционируют при очень высоких температурах – 600-700°C. Это позволяет непосредственно использовать водородсодержащее сырьё – без применения отдельного риформера. Технологический процесс, получивший название «внутренний риформинг», позволяет значительно упростить конструкцию электрохимического генератора. В топливные элементы этого типа электролит состоит из солей карбоната калия и карбоната лития, нагретых примерно до 650°C. В этих условиях соли находятся в расплавленном состоянии. На аноде водород взаимодействует с ионами  $(CO_3)^{2-}$  с образованием воды и диоксида углерода, высвобождая электроны, которые направляются во внешнюю цепь, а на катоде кислород взаимодействует с диоксидом углерода и электронами из внешней цепи, вновь образуя ионы  $(CO_3)^{2-}$ . Топливные элементы на основе расплавленного карбоната требуют значительного времени на запуск и не позволяют оперативно регулировать выходную мощность, поэтому основная область их применения – крупные стационарные источники тепловой и электрической энергии. Однако

они отличаются высокой эффективностью преобразования топлива – электрический КПД доходит до 60%, а общий – до 85%.

Твёрдоокисидные топливные элементы (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC) характеризуются простотой конструкции и функционируют при очень высоких температурах: 700-1000°C. Такие температуры позволяют использовать относительно «грязное», слабо очищенное топливо. Как и у топливных элементов на основе расплавленного карбоната, их область применения – крупные стационарные источники тепловой и электрической энергии. Твёрдоокисидные топливные элементы конструктивно отличаются от топливных элементов на основе технологий PAFC и MCFC. Анод, катод и электролит здесь изготовлены из специальных сортов керамики. Чаще всего в качестве электролита используется смесь оксида циркония и оксида кальция, но могут применяться и другие оксиды. Электролит образует кристаллическую решетку, покрытую с обеих сторон пористым электродным материалом. Конструктивно такие элементы выполняются в виде трубок или плоских плат, что позволяет в их производстве использовать технологии электронной промышленности. Так как твёрдоокисидные топливные элементы могут работать при очень высоких температурах, их выгодно использовать для производства и электрической, и тепловой энергии.

При высоких рабочих температурах на катоде образуются ионы кислорода, которые мигрируют через кристаллическую решетку на анод, где взаимодействуют с ионами водорода, образуя воду и высвобождая свободные электроны. При этом водород выделяется из природного газа непосредственно в элементе, то есть нет необходимости в отдельном риформере.

Прямой метаноловый топливный элемент ( Direct Methanol Fuel Cells, DMFC), это разновидность топливного элемента с протонообменной мембраной, в котором топливо, метанол, предварительно не разлагается с выделением водорода, а напрямую используется в топливном элементе. Поскольку метанол поступает в топливный элемент напрямую, каталитический риформинг (разложение метанола) не нужен, хранить метанол гораздо проще, чем водород. Энергетическая ёмкость (количество энергии в данном объеме) у метанола выше, чем в таком же объеме сильно сжатого водорода. Однако метанол ядовит, поэтому использование DMFC приложений в бытовой технике может быть опасным. Существенные ограничения на широкое применение таких топливных элементов накладывает использование в качестве катализаторов драгоценных металлов (платиноидов), что ведет к дороговизне установок.

Существуют две сферы применения топливных элементов: автономная и большая энергетика.

Для автономного использования основными являются удельные характеристики и удобство эксплуатации. Стоимость вырабатываемой энергии не является основным показателем.

Для большой энергетики решающим фактором является экономичность. Кроме того, установки должны быть долговечными, не содержать дорогих материалов и использовать природное топливо при минимальных затратах на подготовку.

Наибольшие выгоды сулит использование топливных элементов в автомобиле. Здесь, как нигде, скажется компактность топливных элементов. При непосредственном получении электроэнергии из топлива экономия последнего составит порядка 50%.

Впервые идея использования топливных элементов в большой энергетике была сформулирована немецким ученым В. Освальдом в 1894 году.

Наибольшего технологического совершенства достигли среднетемпературные топливные элементы первого поколения, работающие при температуре 200 - 230°C на жидком топливе, природном газе либо на техническом водороде. Электролитом в них служит фосфорная кислота. Электроды выполнены из углерода, а катализатором явля-

ется платина (платина используется в количествах порядка нескольких граммов на киловатт мощности).

Электростанция такого типа была введена в строй в штате Калифорния 1991 году. Она состоит из восемнадцати батарей массой по 18 т.

Две электростанции на топливных элементах США поставили в Японию. Первая из них была пущена еще в начале 1983 года. Эксплуатационные показатели станции соответствовали расчетным. Она работала с нагрузкой от 25 до 80% от номинальной. КПД достигал 30 - 37%.

Сейчас в разных районах США испытываются небольшие теплофикационные установки мощностью по 40 кВт с коэффициентом использования топлива около 80%. Они могут нагревать воду до 130°C и размещаются в прачечных, спортивных комплексах, на пунктах связи и т.д. Около сотни установок уже проработали в общей сложности сотни тысяч часов. Экологическая чистота электростанций на топливных элементах позволяет размещать их непосредственно в городах.

Лучшими характеристиками обладают уже проектирующиеся модульные установки мощностью 5 МВт со среднетемпературными топливными элементами второго поколения. Они работают при температурах 650...700°C. Их аноды делают из спеченных частиц никеля и хрома, катоды – из спеченного и окисленного алюминия, а электролитом служит расплав смеси карбонатов лития и калия. Повышенная температура помогает решить две крупные электрохимические проблемы: снизить «отравляемость» катализатора окисью углерода, повысить эффективность процесса восстановления окислителя на катоде.

Еще эффективнее будут высокотемпературные топливные элементы третьего поколения с электролитом из твердых оксидов (в основном двуокиси циркония). Их рабочая температура – до 1000°C. КПД энергоустановок с такими топливными элементами близок к 50%. Здесь в качестве топлива пригодны и продукты газификации твердого угля со значительным содержанием окиси углерода. Не менее важно, что сбросовое тепло высокотемпературных установок можно использовать для производства пара, приводящего в движение турбины электрогенераторов.

Фирма Vestingaus занимается топливными элементами на твердых оксидах с 1958 года. Она разрабатывает энергоустановки мощностью 25...200 кВт, в которых можно использовать газообразное топливо из угля. Готовятся к испытаниям экспериментальные установки мощностью в несколько мегаватт. Другая американская фирма Engelgurd проектирует топливные элементы мощностью 50 кВт работающие на метаноле с фосфорной кислотой в качестве электролита.

В создание топливных элементов включается все больше фирм во всем мире. Американская United Technology и японская Toshiba образовали корпорацию International Fuel Cells. В Европе топливными элементами занимаются бельгийско-нидерландский консорциум Elenko, западногерманская фирма Siemens, итальянская Fiat, английская Jonson Metju. Над созданием образцов электростанций на топливных элементах в настоящее время работают Газпром и федеральные ядерные центры РФ.

В заключение следует отметить, что человек, в который раз повторил созданное природой устройство получения энергии. В то же время этот факт говорит о перспективности направления. Все процессы в природе очень рациональны, поэтому шаги по реальному использованию топливных элементов вселяют надежду на энергетическое будущее.