

Лекція 4

Тема лекції: “Паливні елементи”

Мета лекції: познайомити студентів із електрохімічними пристроями для прямого перетворення хімічної енергії палива в електричну.

Вступ

Паливні елементи є пристроями для прямого перетворення хімічної енергії палива в електричну. На відміну від теплових електричних станцій (ТЕС), які хімічну енергію палива спочатку перетворюють у теплоту – перегріту водяну пару під високим тиском, а потім з її допомогою приводять у рух ротори турбін та одержують електричну енергію, в паливних елементах хімічна енергія реагентів без проміжних перетворень конвертується в електричну. Енергетичні установки на основі паливних елементів є компактними і зручними у використанні. Масштабні дослідження щодо проблем електрохімії паливних елементів розпочались у другій половині ХХ століття у зв'язку з освоєнням космосу та створенням нової воєнної техніки.

План лекції

- 1. Принцип роботи паливних елементів.**
- 2. Різновиди паливних елементів.**
- 3. Електрохімічні генератори та електрохімічні установки.**

Зміст лекції

1. Принцип роботи паливних елементів

«Водень — паливо майбутнього», — так стверджують науковці. У багатьох країнах світу дослідження з водневої енергетики є пріоритетними напрямками розвитку науки. Вони забезпечуються фінансовою підтримкою і держави, і бізнесових структур. Основна мета розвитку водневих технологій — зниження залежності від традиційних енергоносіїв — нафти, газу та вугілля. Ключова

умова переходу до водневої енергетики — пошук та створення надійних й економічно доцільних паливних елементів на основі водню.

Паливний елемент (ПЕ) — електрохімічний генератор, який забезпечує пряме перетворення хімічної енергії на електричну. Відзначимо, що такі перетворення відбуваються і в звичних нам електричних акумуляторах. Однак паливні елементи мають дві важливі відмінності: поперше, вони функціонують доти, доки паливо (відновник) та окиснювач надходять із зовнішнього джерела; подруге, хімічний склад електроліту в процесі роботи не змінюється, тобто паливний елемент не треба перезаряджати. Уперше про можливість створення ПЕ повідомив у 1839 р. англійський аматор у галузі фізикохімії, товариш знаменитого Майкла Фарадея Вільям Гроув (суддя за фахом) (W.R. Grove. *Philos. Mag.*-1839.-14.- P. 127-129). Спостерігаючи процес електролізу води в розчинах сірчаної кислоти, він виявив, що після відключення зовнішнього струму в електролітичній комірці генерується постійний струм. Однак ці висновки В. Гроува тоді не знайшли обґрунтування у подальших дослідженнях. Свій електрохімічний пристрій він, за пропозицією М. Фарадея, назвав «газовою батареєю». Назву «паливний елемент» цей пристрій одержав лише через 50 років, з легкої руки Людвіга Монде (також хіміка аматора, бізнесмена, співзасновника відомої фірми «Imperial Chem. Industries»).

У 60-ті роки минулого століття були створені паливні елементи потужністю до 1 кВт для американських програм «Джеміні» та «Аполлон», у 80-ті — 10кіловатні для «Шаттла» та радянського «Бурану». У ті самі роки побудовано електростанції потужністю 100 кВт на основі фосфатнокислотних ПЕ. В Японії та США є дослідні 10мегаватні електростанції. Від 90х років і донині триває розробка паливних елементів потужністю від 1 кВт до 10 МВт для стаціонарної автономної енергетики. Крім того, тепер розробляються портативні джерела електроенергії (потужність менше 100 Вт) для комп'ютерів, стільникових телефонів, фотоапаратів тощо. Як паливо у них використовується спирт - метанол, з якого одержують водень.

Паливний елемент складається з двох електродів, розділених електролітом, і систем підведення палива на один електрод та окиснювача - на другий, а також системи для видалення продуктів реакції (схема).

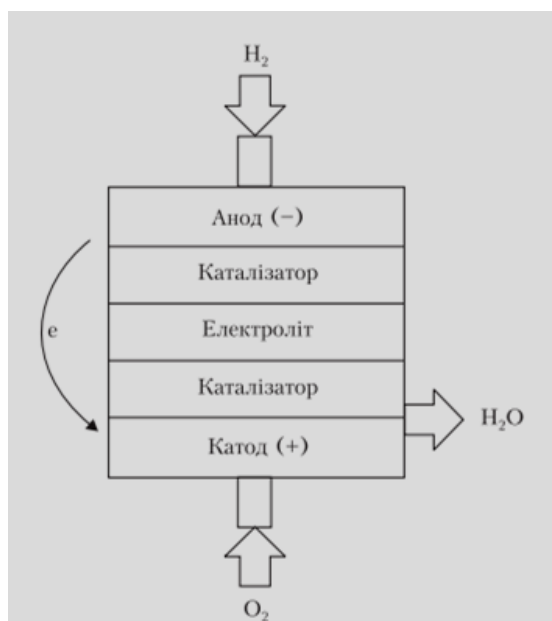


Схема паливного елмнета

В переважній більшості випадків з метою її прискорення використовують каталізатори. Зовнішнім електричним колом паливний елемент з'єднаний із навантаженням, що й споживає електроенергію.

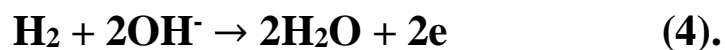
У паливному елементі з кислим електролітом водень подається високопористим анодом і надходить в електроліт через мікропори у матеріалі електрода. При цьому відбувається розкладання молекул водню на атоми, які в результаті хемосорбції, віддаючи кожен по одному електрону, перетворюються на позитивно заряджені іони. Цей процес спрощено можна описати такими рівняннями:



Кисень, що надходить на катод, переходить в електроліт і також реагує на поверхні електрода за участю каталізатора. При взаємодії його з йонами водню та електронами, які надходять із зовнішнього ланцюга, утворюється вода:



Подібні хімічні реакції відбуваються у паливних елементах із лужним електролітом (як правило, це концентровані гідроксиди натрію або калію). Водень проходить через пористий анод і реагує за наявності каталізатора з існуючими в електроліті іонами гідроксилу з утворенням води та електрона:



На катоді кисень вступає в реакцію з водою, що містить електроліт, й електронами із зовнішнього ланцюга. У послідовних стадіях реакцій утворюються йони гідроксилу. Результуючу реакцію на катоді можна записати у вигляді:

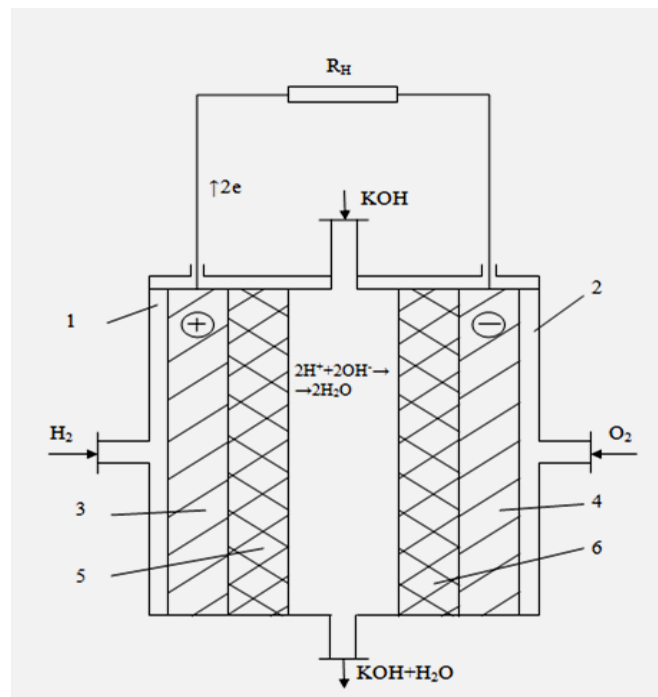


Схема комірки воднево-кисневого паливного елемента із лужним електролітом:

1,2 – воднева та киснева камери; 3,4 – нікелеві анод та катод; 5,6 – азбестові мембрани

Підсумовуючи рівняння (1)-(3) та (4)-(5), одержимо давно відоме рівняння реакції окиснення водню:



У паливних елементах хімічна енергія палива й окиснювача безпосередньо перетворюється на електричну, тоді як у теплових машинах процес перетворення хімічної енергії охоплює кілька проміжних стадій, зокрема стадію утворення теплоти. Вибір палива відновника та окиснювача, що подаються до ПЕ, визначається передусім їхньою електрохімічною активністю (тобто швидкістю реакцій на електродах), вартістю, можливістю легкого підведення реагенту до ПЕ і відведення продуктів реакції. Як паливо у ПЕ звичайно використовуються водень, рідше – CH_3OH , CH_4 та інші Н-вмісні органічні й неорганічні сполуки. Окиснювачем зазвичай є кисень повітря.

Електрорушійну силу (ЕРС) паливного елемента можна розрахувати за відомими рівняннями хімічної термодинаміки:

$$\text{ЕРС} = \Delta G / nF \quad (7)$$

де ΔG — зміна енергії Гіббса в результаті перебігу хімічної реакції, n — число електронів на молекулу реагента; F — постійна Фарадея. Наприклад, розрахунок за рівнянням (7) для реакції (6) і води у рідкому стані при тисках O_2 і H_2 , рівних 100 кПа, дає значення $E = 1,23$ В (25 °С). Оскільки процес перетворення енергії не має проміжної стадії генерації теплоти, то для електрохімічного способу не існує обмеження циклу Карно, отже, теоретичний коефіцієнт корисної дії (ККД) перетворення енергії можна розрахувати за рівнянням:

$$\text{ККД} = \Delta G / \Delta H \quad (8),$$

де ΔH — зміна ентальпії у результаті перебігу хімічної реакції. Наприклад, ККД, визначений за рівнянням (8), дорівнює 0,98 для метану та 0,93 — для водню.

Основні проблеми ПЕ. Як і будь-яке хімічне джерело струму, ПЕ характеризується напругою, потужністю і терміном служби. Напруга (U) паливного елемента нижча ЕРС через наявність омичного опору електроліту й електродів (R), а також поляризацію катода ΔE_k й анода ΔE_a :

$$U = (E_{PC}) - IR - (\Delta E_k + \Delta E_a) \quad (9),$$

де I — сила струму.

Відомо, що поляризація електродів зростає і збільшенням густини струму (i), тобто струму, віднесеного до одиниці площі поверхні електрода (S): $i = (I/S)$. Отже, за такого самого струму можна знизити його густину та поляризацію, застосовуючи високопористі електроди, що мають високорозвинену поверхню (до 100–150 м²/г). Для прискорення реакцій до пористих електродів додають каталізатори. Зазначимо, що найширше використовуються каталізатори на основі платини, паладію, нікелю, золота та деяких металовмісних напівпровідникових матеріалів.

Відповідно до рівняння (9) напруга ПЕ знижується зі збільшенням струму. Від напруги залежить і потужність паливного елемента ($P = IU$), а також питома потужність на одиницю маси m й об'єму V ПЕ. У процесі роботи характеристики паливного елемента поступово погіршуються, що зумовлено дезактивацією та деградацією каталізаторів, корозією основ електродів, зміною їхньої структури тощо.

2. Різновиди паливних елементів

Паливні елементи класифікують за робочою температурою: низькотемпературні (-60 – 100 °С), середньотемпературні (100 – 550 °С) і високотемпературні (вище 550 °С); за хімічною природою електроліту: кислотні, лужні і з розплавленими карбонатами; за фізичним станом електроліту: елементи з рідким і твердим електролітом; за фізичним станом палива: елементи з газоподібним, рідким і твердим паливом; за природою палива: прямої (H_2 , метанол або інші) і непрямой дії (конверсія NH_3 , CH_4 , CH_3OH або інших).

Як реагент від'ємного електроду (аноду) використовується паливо: водень, аміак, гідразин, метан, синтез газ, метанол, альдегіди тощо. Реагентом позитивного електроду (катоде) служить окиснювач: кисень, пероксид водню, хлор, гіпохлорит, бром та інші.

Найбільшого поширення набула класифікація паливних елементів за типом електроліту. Лужні паливні елементи (ЛПЕ) на основі КОН розділяють на низькотемпературні – $C_{\text{KOH}} = 25\%$ і $t_{\text{опт}} = 80-90^{\circ}\text{C}$ (тип – 1,а); середньотемпературні – $C_{\text{KOH}} = 35-50\%$ і $t_{\text{опт}} = 120^{\circ}\text{C}$ (тип – 1,б); високотемпературні – $C_{\text{KOH}} = 85\%$ і $t_{\text{опт}} = \sim 250^{\circ}\text{C}$ (тип – 1,в).

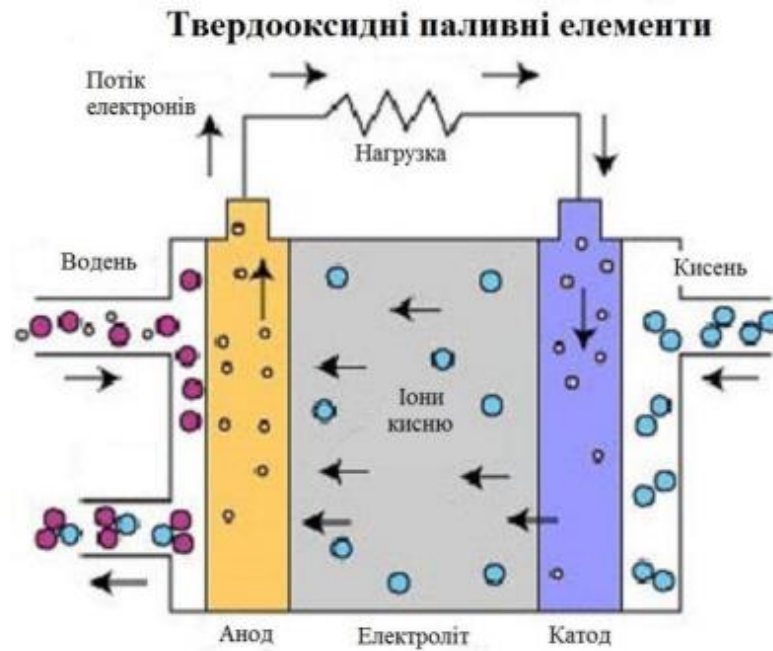
Твердооксидний паливний елемент. Твердооксидні паливні елементи – різновид паливних елементів, електролітом в яких є керамічний матеріал (наприклад, на базі діоксиду цирконію). Ці елементи працюють при дуже високій температурі ($700 - 1000^{\circ}\text{C}$) і застосовується в основному для стаціонарних установок потужністю від 1 кВт і вище. Їх відпрацьовані гази можуть бути використані для приведення в дії газової турбіни, щоб підвищити загальний коефіцієнт корисної дії. ККД такої гібридної установки може досягати 70 %.

Носієм заряду в паливних елементах даного типу є іон кисню. На катоді відбувається поділ молекул кисню з повітря на іон кисню і чотири електрони. Іони кисню проходять по електроліту і об'єднуються з воднем, при цьому утворюється чотири вільних електрона. Електрони прямують по зовнішній електричного кола, при цьому генерується електричний струм і тепло.

Реакція на аноді : $2\text{H}_2 + 2\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-.$

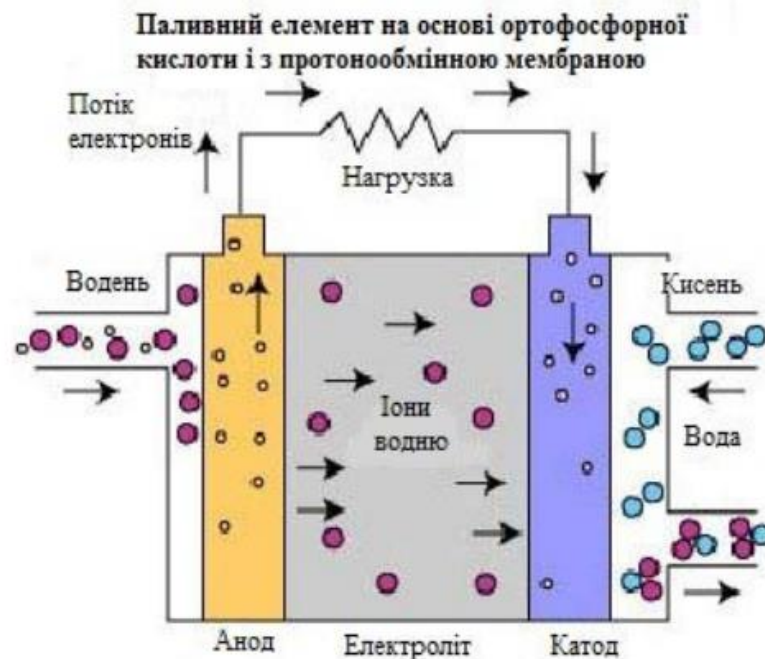
Реакція на катоді : $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}.$

Загальна реакція : $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}.$



Твердооксидний паливний елемент

Фосфатнокислотний паливний елемент. Паливні елементи на основі фосфатної кислоти стали першими паливними елементами для комерційного використання. Даний процес був розроблений у середині 1960-х рр. Випробування проводилися з 1970-х рр. З того часу була збільшена стабільність, робочі показники і знижена вартість.



Паливний елемент з протонообмінною мембраною на основі фосфатної кислоти

Носієм заряду в паливних елементах даного типу є водень (H^+ , протон). Схожий

процес відбувається в паливних елементах з мембраною обміну протонів, в яких водень, що підводиться до анода, розділяється на протони й електрони. Протони проходять по електроліту і об'єднуються з киснем, які добувають з повітря, на катоді з утворенням води. Електрони прямують по зовнішній електричного кола, при цьому генерується електричний струм. Нижче представлені реакції, в результаті яких генерується електричний струм і тепло.

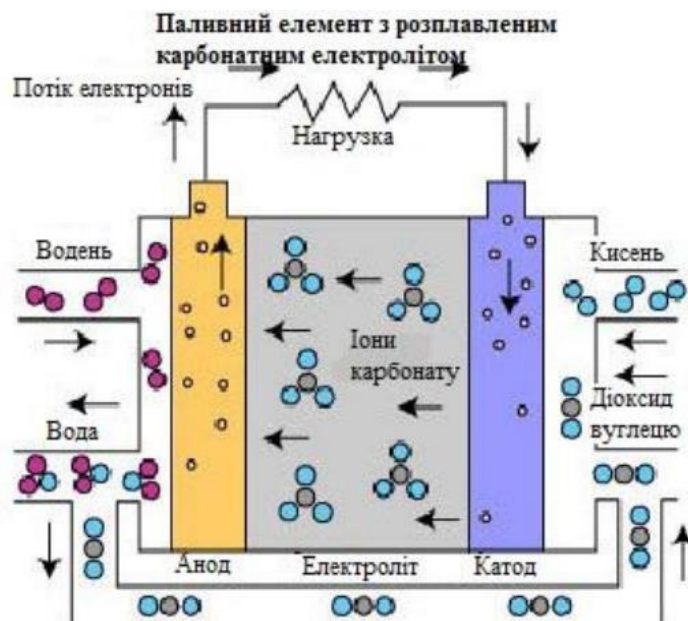
Реакція на аноді : $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$.

Реакція на катоді : $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$.

Загальна реакція: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$.

ККД паливних елементів на основі фосфатної кислоти складає більше 40 % при генерації електричної енергії. При комбінованому виробництві теплової та електричної енергії, загальний ККД становить близько 85 %. Крім цього побічне тепло може бути використано для нагріву води і генерації пари атмосферного тиску.

Карбонатний паливний елемент. Паливні елементи з розплавленим карбонатним електролітом є високотемпературними паливними елементами. Висока робоча температура дозволяє безпосередньо використовувати природний газ без паливного процесора і паливного газу з НИЗЬКОЮ теплотворною здатністю палива виробничих процесів і з інших джерел.



Паливний елемент з розплавленим карбонатним електролітом

Дані елементи працюють на електроліті, що являють собою суміш розплавлених карбонатних солей. В даний час застосовується два типи сумішей : карбонат літію і карбонат калію або карбонат літію і карбонат натрію. Для розплаву карбонатних солей і досягнення високого ступеня рухливості іонів в електроліті, робота паливних елементів з розплавленим карбонатним електролітом відбувається за високих температур (650 °С). ККД варіюється в межах 60-80 %. При нагріванні до температури 650 °С, солі стають провідними для карбонатних йонів. Йони проходять від катоду на анод, де відбувається об'єднання з воднем із утворенням води, діоксиду вуглецю і вільних електронів. Дані електрони направляються по зовнішній електричного кола назад на катод, при цьому генерується електричний струм, а в якості побічного продукту - тепло.

Реакція на аноді : $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$.

Реакція на катоді : $\text{CO}_2 + 1.5\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$

Загальна реакція : $\text{H}_2 + 1.5\text{O}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

3. Електрохімічні генератори та електрохімічні установки

Для збільшення струму та напруги ПЕ з'єднують у батареї. Останні можуть працювати, якщо до них безупинно подаються реагенти, виділяються продукти реакції і тепло. Пристрій, що складається з батарей ПЕ, систем підведення реагентів, автоматики, відведення продуктів реакції і тепла, одержав назву електрохімічного генератора (ЕХГ). ЕХГ входить до електрохімічної енергоустановки (ЕЕУ), що, крім ЕХГ, містить блок підготовки палива, перетворювач постійного струму на змінний (інвертор) і блок використання тепла. Вибір вихідного палива для сучасних ЕЕУ визначається насамперед його вартістю, доступністю, екологічними показниками, хімічною активністю та питомою енергією на одиницю маси. Тому як вихідне паливо застосовують

природний газ, вугілля, деякі не дорогі синтетичні види палива, наприклад, метанол. Однак з достатньо високою швид

кістю у ПЕ можуть окиснюватися лише водень та у спеціальних видах ПЕ - монооксид вуглецю CO і метанол CH_3OH . Природні види палива та метанол попередньо конвертуються у блоці підготовки палива до водню CO. Продукти конверсії потім подаються до ПЕ. Оскільки ККД для ПЕ становить 50–70%, то коли паливні елементи працюють, виділяється тепло, що може використовувати ся або для теплофікації, або ж для генерації додаткової електричної енергії за допомогою парових чи газових турбін. Основні типи ПЕ та енергоустановок.

Сьогодні розроблено п'ять головних типів ПЕ і велику кількість ЕЕУ на їхній базі. За типом електроліту ПЕ класифікують на лужні, твердополімерні, фосфорнокислі, розплавнокарбонатні та твердооксидні. За робочою температурою — на низько-, середньо-і високотемпературні. До найбільш розроблених належать ПЕ з лужним електролітом (розчин їдкого калію). Як матеріал електродів найчастіше застосовують нікель, стійкий у лужних розчинах. Для прискорення реакції використовують платинові каталізатори. Однак для ПЕ з лужним електролітом слід брати лише чисті водень та кисень, оскільки через наявність CO_2 у повітрі і технічному водні відбувається карбонізація лугу.

Крім цього, ці установки досить дорогі. Для цивільного застосування розроблено ПЕ з фосфорнокислотним електролітом (98% розчину H_3PO_4). Паливні елементи такого типу працюють за температури близько 200 °С. Матеріалом електродів, стійким за цієї температури в агресивному середовищі, слугує графіт, а каталізаторами — платина та її сплави. Для ПЕ з кислотними електролітами окиснювачем може бути кисень повітря, адже компоненти повітря хімічно не взаємодіють з такими електролітами. На базі цього типу ПЕ створено та випробувано ЕЕУ потужністю від 12 кВт до 11 мВт. Деякі з них вийшли на рівень комерційної реалізації. Такого типу ЕЕУ мають термін служби кілька тисяч годин, їх сумарний ККД - 75%, у тому числі електричний - до 45%.

Останнім часом науковці та практики виявляють великий інтерес до ПЕ з твердополімерним електролітом (йонобмінною мембраною). Найчастіше використовують мембрану типу «Nafion», яку в США та Канаді виробляє фірма «Дюпон». Матеріалом для електродів слугує графіт, каталізаторами — Pt, Pd, Au та їхні сплави. Робоча температура ПЕ — близько 100 °С. Перевагами цього типу паливних елементів є відсутність рідкого електроліту, високі питомі потужності на одиницю маси та об'єму. Основне призначення таких ПЕ — електромобілі. Вартість паливних елементів досить висока: 1 кВт встановленої потужності в кращих зразках — це 1–3 тис. дол. США. Потрібно знизити вартість 1 кВт до 100 дол., щоб зробити їх конкурентоспроможними на транспорті. Розробки ЕЕУ на основі ПЕ із твердополімерним електролітом активно здійснюють у США, Німеччині, Росії, Японії, Канаді та багатьох інших країнах.

К.к.д. паливних елементів і електроустановок на їх основі залежить від багатьох факторів: природи каталізаторів, конструкції та пористості електродів, перенапруги електрохімічних реакцій на аноді та катоді, електричного опору мембран, хімічної чистоти палива і окиснювача та іншого.

Для зменшення перенапруги електрохімічних реакцій на катоді, збільшення ЕРС і питомої енергії паливних елементів на поверхню їх катодів наносять електроактивні каталізатори з розвиненою поверхнею (BNi, NiS, WC, MoC, MoS₂, Ni, Mn, Cr, Fe, Co, Pt, Ru, Pd, Rh, Os, Ag, Mo). Високопористі каталізатори отримують, наприклад, металохімічними методами Ренея або Адамса. Згідно методу Ренея металічний каталізатор (Ni, Co, Pd, Pt) спочатку сплавають разом із алюмінієм, магнієм або лужними металами, а потім одержаний сплав розчиняють лугом. Найбільш відомий нікель Ренея використовується як каталізатор у паливних елементах із лужним електролітом. Питома поверхня каталізатора становить 18-50 м²·г⁻¹.

Аналіз результатів, одержаних при дослідженні електровідновлення O₂ та окиснення H₂ у воднево-кисневих паливних елементах із використанням жаростійких сполук d-, f- металів з неметалами (карбіди, боріди, нітриди),

показали, що, наприклад, карбід вольфраму (WC) має переваги у порівнянні з платиною. Електрокаталізатори WC на електродах проявляють високу селективність при окисненні H_2 , навіть при наявності діоксиду сірки ($\leq 0,01 M SO_2$), володіють високою корозійною стійкістю і можуть використовуватися в паливних елементах із кислим електролітом.

Теорія і практика паливних елементів на даний час розроблені досконало. Паливні елементи широко використовуються в космічних апаратах і воєнній техніці. Розроблені воднево-кисневі електрохімічні генератори для автомобільного транспорту. Вони забезпечують швидкість автомобілю $> 100 \text{ км}\cdot\text{год}^{-1}$, пробіг без дозаправки 640-1000 км, при питомій енергії 400-800 $\text{Вт}\cdot\text{год}\cdot\text{кг}^{-1}$. Електрохімічні генератори (батареї) на основі розплавленого карбонату ємністю 1-2МВт виробляються промисловістю Японії та США. У зазначених країнах створені паливні елементи з металооксидними електролітами з температурою 850°C , ємністю від 5 кВт до 5 МВт і к.к.д. 75%. Однак для широкого використання і забезпечення споживачів електроенергією паливні елементи поки залишаються недоступними через їх дороговизну (350-550 дол. США/кВт).

Висновки

Паливні елементи є пристроями для прямого перетворення хімічної енергії палива в електричну. Електрохімічні пристрої, в яких паливом служить водень, а окиснювачем – кисень, називаються воднево-кисневими паливними елементами. У даний час найбільшого успіху досягнуто при розробці, виготовленні і комерціалізації паливних елементів із лужними і твердополімерними електролітами (іонообмінними мембранами) та водневим паливом, що окиснюється киснем високої чистоти. К.к.д. паливних елементів і електроустановок на їх основі залежить від природи каталізаторів, конструкції та пористості електродів, перенапруги електрохімічних реакцій на аноді та катоді, електричного опору мембран, хімічної чистоти палива і окиснювача та іншого. Для зменшення перенапруги електрохімічних реакцій на катоді,

збільшення ЕРС і питомої енергії паливних елементів на поверхню їх катодів наносять електроактивні каталізатори з розвиненою поверхнею (BNi, NiS, WC, MoC, MoS₂, Ni, Mn, Cr, Fe, Co, Pt, Ru, Pd, Rh, Os, Ag, Mo).

Література

1. Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 200с.
2. Волков С.В., Присяжный В.Д. Холодне горіння. – К.: Наук. думка, 1872. – 176 с.
3. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы. – К.: Наук. Думка, 2006, - 760с.
4. Кордеш К. // Топливные элементы. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963. – С. 22-37.
5. Резников Г.Л. Генераторы прямого преобразования тепловой и химической энергии в электрическую. – М.: ВИНТИ, 1974. – 205с. – (Итоги науки и техники; Т.1).