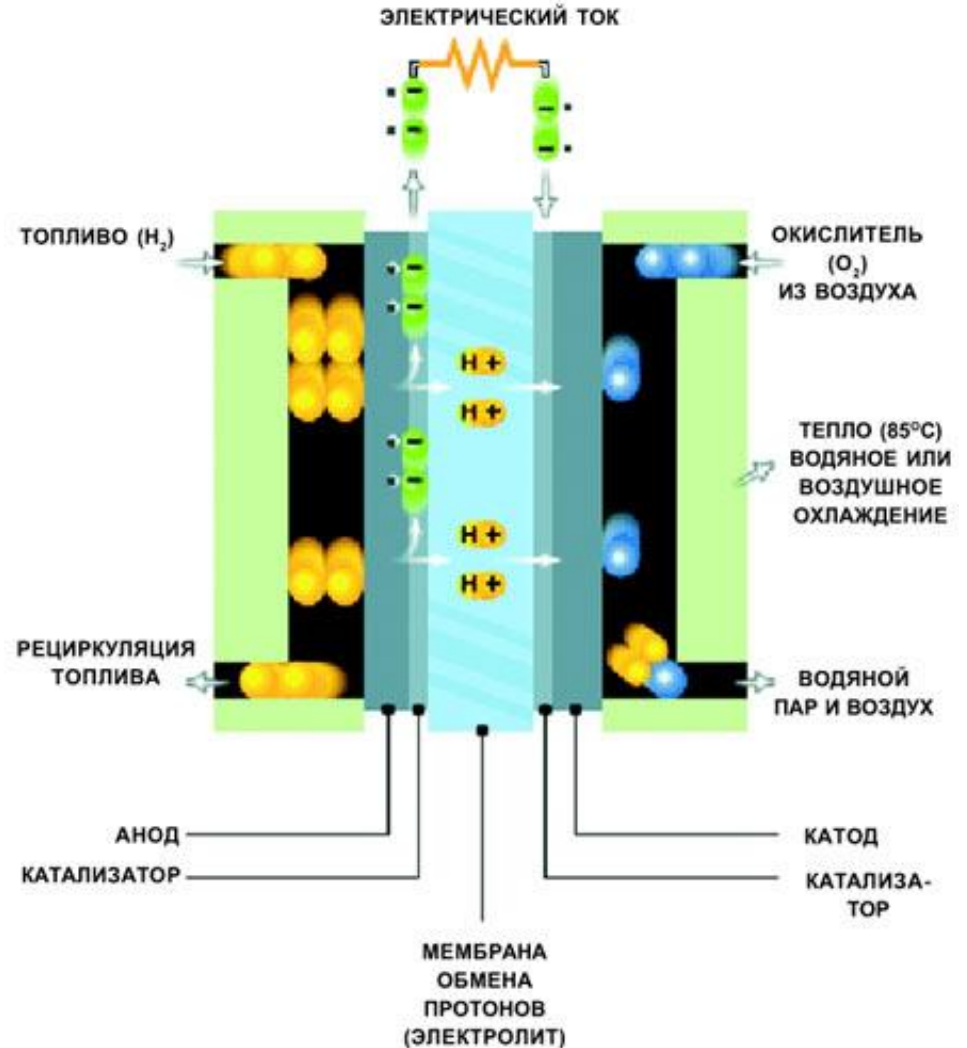


Топливный элемент

Топливный элемент (ТЭ)

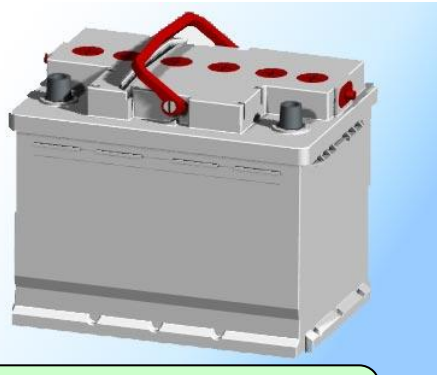
- Химический источник тока, в котором электрическая энергия образуется в результате химической реакции между восстановителем и окислителем, непрерывно и раздельно поступающими к электродам ТЭ извне. Продукты реакции непрерывно выводятся из топливного элемента
- Анодная реакция:
$$\text{H}_2 - 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}^+ \quad (1)$$
- Катодная реакция:
$$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} \quad (2)$$
- Токообразующая реакция:
$$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} \quad (3)$$



Топливный элемент: сравнение с гальваническим элементом и аккумулятором



Гальванический элемент («батарейка») – работает, пока не израсходуются реагенты



Аккумулятор – требует периодической подзарядки



может работать неограниченное время, пока в него подаются реагенты и отводятся продукты реакции

Энергоэффективность топливного элемента

- Максимальный коэффициент полезного действия

$$\text{к.п.д. (макс.)} = W_{\text{макс}} / Q$$

- Электрическая работа топливного элемента

$$W_{\text{макс}} = Q + T\Delta S$$

Q – теплота сгорания топлива

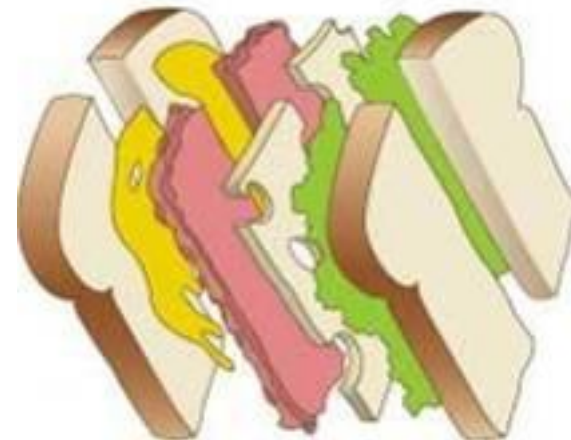
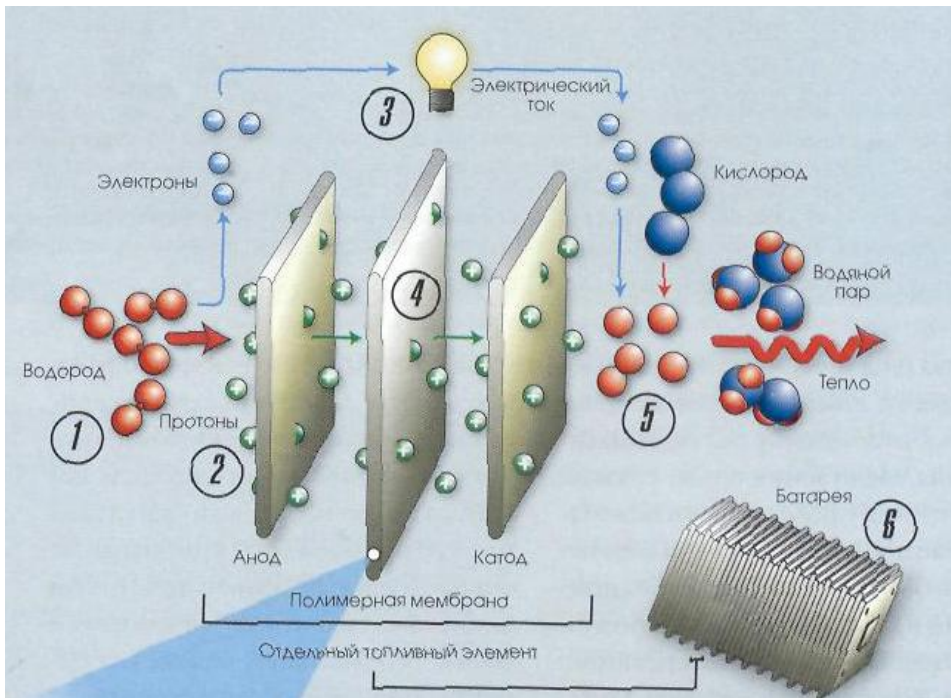
T – абсолютная температура

ΔS – изменение энтропии при окислении топлива (определяется балансом превращения газов, участвующих в токообразующей реакции)

$$\text{к.п.д. (макс.)} = 1 + T\Delta S / Q$$

- В зависимости от знака при ΔS электрохимическим путем можно получить как больше, так и меньше энергии, чем это соответствует тепловому эффекту сгорания топлива

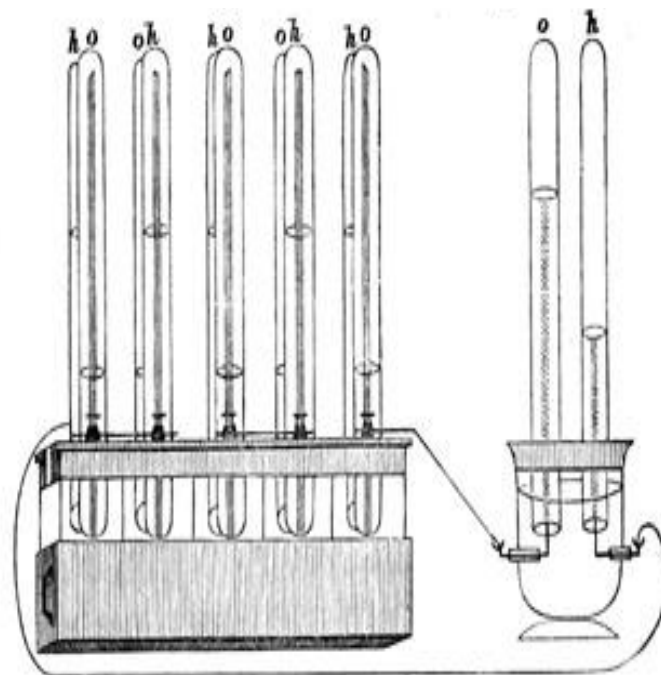
Конструкция топливного элемента



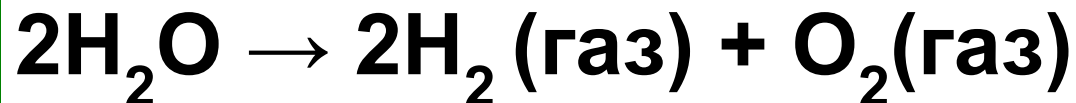
Открытие топливного элемента



Вильям Гроув
(1811 – 1896)



Конструкция топливного
элемента В.Гроува



Предсказание фантаста (1874 год)

- ***«... воду когда-нибудь будут употреблять как топливо, ... водород и кислород, которые входят в ее состав, ... явятся неисчерпаемым источником света и тепла, значительно более интенсивным, чем уголь... Вода - уголь будущего.»***
- (роман «Таинственный остров», глава «Топливо будущего»)



Жюль Верн
(1828 - 1905)

Fuel Cell (FC) – элемент будущего



Людвиг Монд
(1839 – 1909)



Вильгельм
Оствальд
(1853-1932)

«... Если мы будем иметь элемент, производящий электроэнергию непосредственно из угля и кислорода воздуха ..., то это будет техническим переворотом... Как будет устроен такой гальванический элемент, в настоящее время можно только предполагать... Только подумайте, как изменятся индустриальные районы! Ни дыма, ни сажи, ни паровых машин, никакого огня...»

Сокрушительные удары для топливных элементов

- 1872 год – Ф. фон Хефнер-Альтенек сконструировал первый эффективно действующий генератор постоянного тока (электродвигатель)
- немецкими изобретателями Готлибом Даймлером в 1883 году и Карлом Бенцем в 1884 году построены первые бензиновые двигатели
- 1901 год – Ф. Порше создал одну из первых бензиново-электрических автомашин («Миксте»)



Первый в мире выезд Карла Бенца на автомобиле собственной конструкции



Первый мотоцикл Готлиба Даймлера

Новая эра в развитии топливных элементов

- 1941 год - Государственная премия СССР «За выдающиеся изобретения» (инженер П.Спиридонов, руководитель научной группы новых источников тока) за **доказательство существования реальной возможности практического использования топливных элементов**
- 1947 год – монография О.Давтяна (СССР) **«Проблема непосредственного превращения химической энергии топлива в электрическую»**

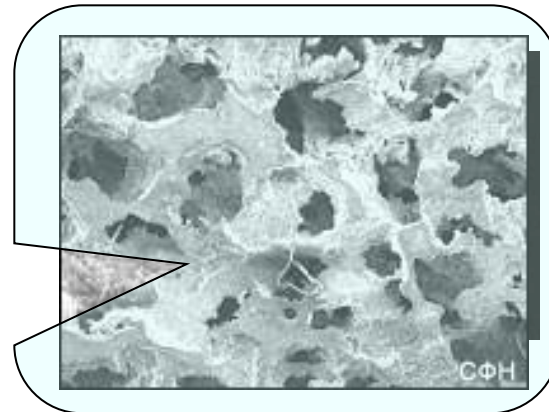
Водород – идеальное топливо для топливного элемента

- химически активный
- легко подводится в топливный элемент
- продукт реакции – вода – легко отводится из ТЭ
- неисчерпаемый источник – вода
- сейчас водород получают за счет более дешевой переработки природного газа, основным компонентом которого является метан



Требования к электродам ТЭ

- обеспечение условий для большой скорости токообразующей химической реакции в ТЭ
- пористые
- каталитически активные
- универсальный материал - платина Pt
 - высокоактивна
 - долговечна
 - устойчива к коррозии и компонентам электролита.



Первый автомобиль на топливных элементах (1959 г.)

- Английский инженер **Фрэнсис Томас Бэкон** сконструировал и построил батарею из 40 топливных элементов общей мощностью в 6 киловатт (к.п.д. = 80%). Батарея Бэкона могла приводить в действие электрокар, циркулярную пилу и сварочный аппарат
- В США представителям печати и общественности был продемонстрирован электротрактор на топливных элементах, спроектированный по патенту Бэкона и построенный фирмой «Аллис-Чалмерс».

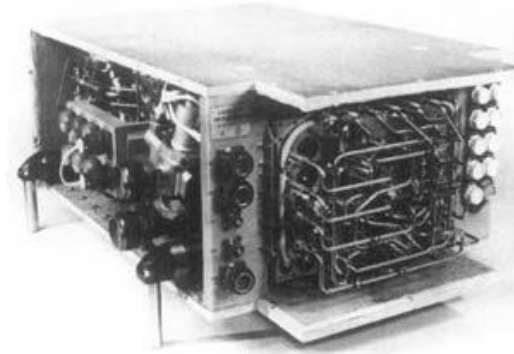


Минусы водородных автомобилей на топливных элементах

- соотношение массы автомобиля к его мощности слишком велико;
- топливная батарея эффективно работает только на чистом водороде;
- платиновые электроды отравляются под воздействием примесей, неизбежно присутствующих в дешевых топливах-источниках водорода
- высокая стоимость и дефицит платины

Низкотемпературные щелочные ТЭ

- Электролит - жидкий раствор щелочи
- Материал электродов – никель (устойчив в щелочных растворах)
- Катализатор – платина
- Применение – космические и военные программы ("Аполлон", "Шаттл", "Буран")
- **Коммерческое применение ограничено из-за использования платины и чистых водорода и кислорода.**



Батарея щелочных топливных элементов космического корабля «Буран» (СССР)



Космический корабль «Шаттл» (США), системы обеспечения которого работали на щелочных ТЭ

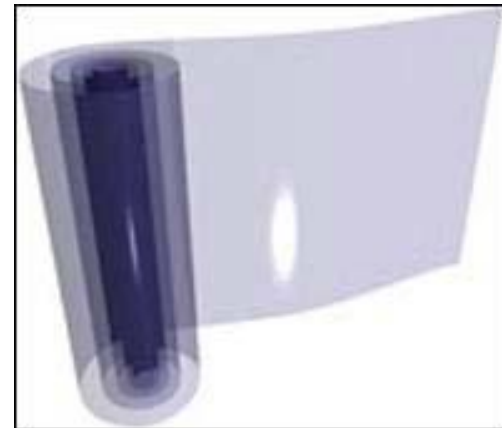
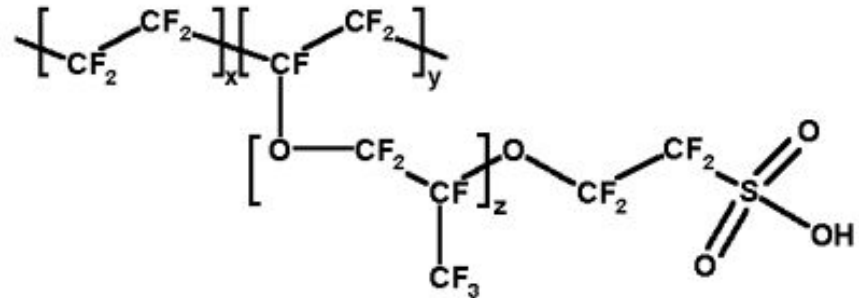
Низкотемпературные кислотные ТЭ

- Электролит - жидкий раствор кислоты
- Окислителем может служить кислород воздуха, так как компоненты воздуха химически не взаимодействуют с кислотным электролитом
- Материал электродов – графит (устойчив в кислотных растворах)
- Катализатор – платина и ее сплавы
- Применение – в стационарных электрогенераторных устройствах в зданиях, гостиницах, больницах, аэропортах и электростанциях
- **Коммерческое применение ограничено из-за использования платины и чистого водорода**



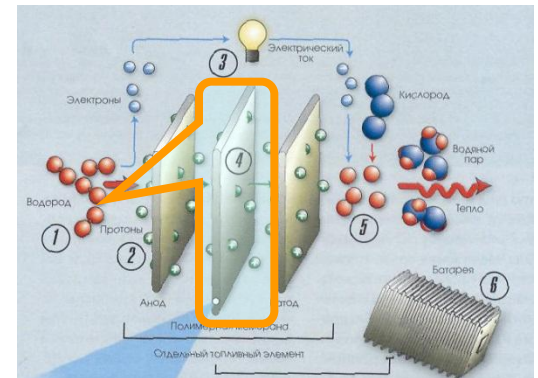
Мембранный электролит

- Полимерная мембрана Nafion, применяемая в твердополимерных топливных элементах, в США и Канаде производится фирмой «Дюпон»
- в России аналогичные мембраны МФ-4СК выпускает фирма «Пластполимер»



ТЭ с твердополимерным электролитом

- Электролит – твердая полимерная **ионообменная мембрана**
 - упрощается герметизация элемента
 - уменьшается коррозия
 - возрастает срок службы
- Материал электродов – графит
- Катализатор – платина и ее сплавы
- **Восстановителем (топливом) может служить метанол**, который предварительно конвертируется в водород по реакции $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$ либо напрямую электроокисляется на аноде:
$$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} - 6e^- \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+$$
- Применение – на транспорте и стационарных установках небольшого размера
- **Коммерческое применение ограничено из-за использования платины и высокой стоимости ионообменных мембран**

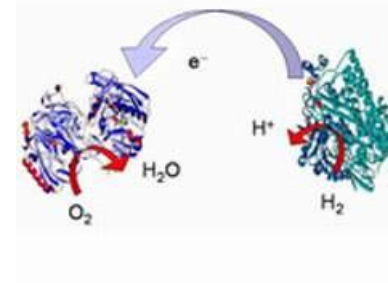


Недостатки платиновых катализаторов

- высокая стоимость
- дефицит природных запасов платины
- платиновые электроды резко снижают свою активность ("отравляются") под воздействием примесей – каталитических ядов (например, монооксида углерода и соединений серы)

Биотопливный элемент

- Принцип – использование природных катализаторов
- Ферменты-гидрогеназы, ответственные за окисление и образование водорода, являются уникальными эффективными неплатиновыми катализаторами для этих процессов
- Недостатки: малый срок службы и небольшая мощность



Высокотемпературные ТЭ: ускорение реакций на электродах при значительном повышении температуры

- Тип 1

- электролит - из расплава карбонатов лития и натрия, находящийся в порах керамической матрицы
- материал катода - оксиды никеля и лития, анода – никель, легированный хромом

- Тип 2

- твердый электролит на основе оксидов циркония и иттрия
- анод из никеля, модифицированного оксидом циркония, и катод из оксидных полупроводниковых соединений

Основная проблема – **коррозия** электродов и других деталей ТЭ.
Не приспособлены для работы в режиме частых запусков-остановок.

Различные типы топливных элементов

	Щелочные	Водородные с Н ⁺ мембраной	Метанольные с Н ⁺ мембраной	ТЭ на НЗРО ₄	ТЭ на расплавах карбонатов	ТЭ на твердых окислах
Приложения	Космос, транспорт, автономные системы			Стационарные установки, комбинированное получение электроэнергии и тепла		
Рабочие Т	<100°	60-120° (200°?)		160-220°	600-700°	800-1000°
Мощность, кВт	5-150 т	5-250	5	50-11000	100-2000	100-250
КПД, %	До 70	~50	~50	50-70	До 70	До 70

Щелочные топливные

ЭЛЕМЕНТЫ

Электролит	КОН (стаб. на матрице или циркулирующий)
Реагенты	H_2, O_2
Ион-переносчик	OH^-
Электроды	Катод: Ni (добавки Pt?) Анод: Pt/C, Pt-Co/C, Pt-Pd/C
Анодная реакция	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2e^-$
Катодная реакция	$1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow 2\text{OH}^-$
Проблемы	Образование карбонатов: $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ $\text{CO}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

Водородные ТЭ с H⁺ проводящей мембраной

Электролит	Ионообменная мембрана (поликислота)
Реагенты	H ₂ , воздух (O ₂)
Ион-переносчик	H ⁺
Электроды	Катод: Pt/C Анод: Pt/C, Pt-Ru/C
Анодная реакция	$H_2 \square 2H^+ + 2e^-$
Катодная реакция	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \square H_2O$
Проблемы	Отравление анодной Pt CO Гидратация-дегидратация Кроссовер (H ₂ + O ₂)

Метанольные ТЭ с H⁺ проводящей мембраной

Электролит	Ионообменная мембрана (поликислота)
Реагенты	CH ₃ OH, воздух (O ₂)
Ион-переносчик	H ⁺
Электроды	Катод: Pt/C Анод: Pt-Ru/C (Os, Rh...)
Анодная реакция	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$
Катодная реакция	$\frac{3}{2}\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$
Проблемы	Гидратация-дегидратация Кроссовер (MeOH)

ТЭ на фосфорной кислоте

Электролит	H_3PO_4 (на тв. носителе – SiC и др.)
Реагенты	H_2 , воздух (O_2)
Ион-переносчик	H^+
Электроды	Катод: Pt/C, Pt-WO ₃ /C Анод: Pt/C, Pt-Ru/C
Анодная реакция	$\text{H}_2 \square 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
Катодная реакция	$1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \square \text{H}_2\text{O}$
Проблемы	Кроссовер ($\text{H}_2 + \text{O}_2$) Отравление CO не так страшно (при 200°C)

ТЭ на расплавах карбонатов

Электролит	$\text{LiKCO}_3, \text{LiNaCO}_3$ на матрице $\text{LiAlO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$
Реагенты	CH_4 , синтез-газ ($\text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2$), O_2
Ион-переносчик	CO_3^{2-}
Электроды	Катод: $\text{NiO}, \text{LiFeO}_2$ и др. Анод: Ni-Al, Ni-Cr
Анодная реакция	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$
Катодная реакция	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$
Проблемы	Попадание частиц NiO в электролит; материаловедение, работа с горючими газами при высоких T

ТЭ на твердых оксидах

Электролит	ZrO ₂ , CeO ₂ , Y ₂ O ₃
Реагенты	CH ₄ , синтез-газ (H ₂ , CO, CO ₂), O ₂ или воздух
Ион-переносчик	O ₂ ²⁻
Электроды	Катод: LaSrMnO ₃ , лантанидные перовскиты и др. Анод: Ni (+NiO) и др.
Анодная реакция	2H ₂ + O ₂ ²⁻ → 2H ₂ O + 2e ⁻
Катодная реакция	O ₂ + 2e ⁻ → O ₂ ²⁻
Проблемы	Материаловедение (уплотнения, газораспределение и т.д.) Долгосрочная стабильность материалов

Преимущества топливных элементов

- высокий коэффициент полезного действия
- экологическая чистота
- бесшумность
- широкий диапазон мощностей и применяемого топлива
- возможность параллельной генерации тепла
- при необходимости можно использовать воду, которая является продуктом химической реакции

Проблемы коммерциализации ТЭ

- высокая стоимость по сравнению с традиционными установками
- недостаточный срок службы