

FUEL CELLS

N. V. KOROVIN

Principles of the fuel cells and main problems of their using (lowering of voltage, caused by polarization and ohmic losses, and decreasing of lifetime, caused by the catalysts poisoning and electrode degradation) are discussed along with approaches to their solution. Types of fuel cells, of anodic and cathodic reactions, and fuel cell power plants are given.

Обсуждаются принципы работы топливных элементов, основные проблемы, возникающие при их использовании (уменьшение напряжения из-за поляризации и омических потерь, снижение срока службы) и пути их решения. Рассмотрены типы топливных элементов и протекающие в них реакции, а также энергоустановки на их основе.

ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Н. В. КОРОВИН

Московский энергетический институт
(технический университет)

ВВЕДЕНИЕ

К наиболее серьезным проблемам, стоящим перед человечеством, безусловно, относится экологическая проблема. Наряду с локальными экологическими бедствиями такими, как смог в крупных городах, высокий уровень вредных выбросов на отдельных предприятиях, прорывы нефтепроводов и аварии нефтеналивных танкеров, возникли общепланетарные явления, такие, как парниковый эффект, озоновые дыры и кислотные дожди [1]. Наиболее крупный вклад в загрязнение окружающей среды вносят энергетика и транспорт (рис. 1). Основные выбросы вредных компонентов возникают в результате химических процессов горения топлива в парогенераторах и двигателях внутреннего сгорания. Следует также отметить, что процессы преобразования химической энергии в электрическую характеризуются невысокими значениями КПД (20–40%).

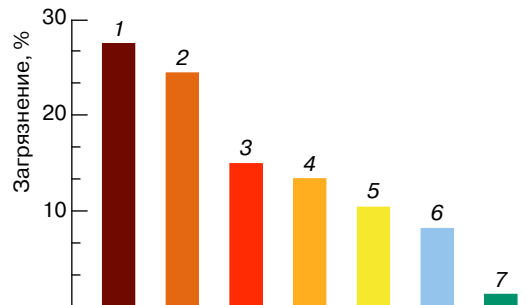


Рис. 1. Доли загрязнений атмосферы различными отраслями техники в России: 1 – теплоэнергетика, 2 – черная металлургия, 3 – нефтедобыча и нефтепереработка, 4 – автотранспорт, 5 – цветная металлургия, 6 – промышленность стройматериалов, 7 – химическая промышленность

Вместе с тем известны способы преобразования энергии, например электрохимический, практически лишенные указанных недостатков. Электрохимический способ преобразования энергии осуществляется в топливных элементах (ТЭ) [2, 3].

ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

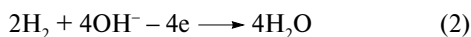
В топливных элементах химическая энергия топлива и окислителя, непрерывно подводимых к электродам, превращается непосредственно в

электрическую энергию, в то время как в тепловых машинах процесс преобразования химической энергии протекает через несколько промежуточных стадий, в том числе через стадию образования теплоты (рис. 2). Выбор топлива и окислителя, подаваемых в ТЭ, определяется в первую очередь их электрохимической активностью (то есть скоростью реакций на электродах), стоимостью, возможностью легкого подвода реагента в ТЭ и отвода продуктов реакции из ТЭ. В качестве топлива в ТЭ обычно используется водород, реже СО или CH_4 , окислителем обычно является кислород воздуха. Рассмотрим для примера работу кислородно-водородного ТЭ с щелочным электролитом (раствором КОН).

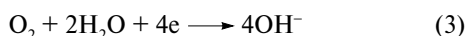
Реакция окисления водорода



в ТЭ протекает через электроокисление водорода на аноде



и электровосстановление кислорода на катоде



Гидроксид-ионы двигаются в ионном проводнике (электролите) от катода к аноду, а электроны во внешней цепи – от анода к катоду. Суммируя уравнения реакций (2) и (3) получим уравнение реакции (1). Таким образом, в результате реакции (1) во внешней цепи протекает постоянный электрический ток, то есть происходит прямое преобразование химической энергии реакции (1) в электрическую.

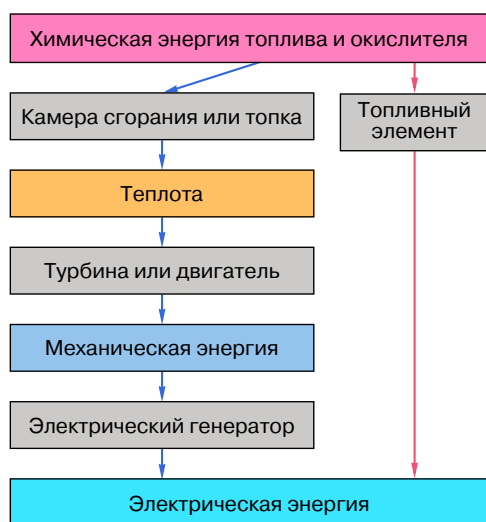


Рис. 2. Ступени преобразования химической энергии традиционным и электрохимическим способами

Электродвижущую силу (ЭДС) ТЭ можно рассчитать по уравнениям химической термодинамики

$$E_0 = -\frac{\Delta G_{x,p}}{nF}, \quad (4)$$

где E_0 – ЭДС, $\Delta G_{x,p}$ – изменение энергии Гиббса в результате протекания химической реакции, n – число электронов на молекулу реагента, F – постоянная Фарадея (96 484 Кл/моль). Например, расчет по уравнению (4) для реакции (1) и воды в жидком состоянии при давлениях O_2 и H_2 , равных 100 кПа, дает значение $E_{0,298} = 1,23$ В.

Так как процесс преобразования энергии не имеет промежуточной стадии генерации теплоты (см. рис. 2), то для электрохимического способа нет ограничения цикла Карно и теоретический КПД преобразования энергии можно рассчитать по уравнению

$$\eta_T = \frac{\Delta G_{x,p}}{\Delta H_{x,p}}, \quad (5)$$

где $\Delta H_{x,p}$ – изменение энтальпии в результате протекания химической реакции (тепловой эффект реакции). Например, КПД, рассчитанный по уравнению (5), равен $\eta_{T,298} = 1,0$ для метана и $\eta_{T,298} = 0,94$ для водорода.

Принципиальная схема ТЭ представлена на рис. 3. Топливные элементы, как и другие источники тока (гальванические элементы и аккумуляторы), состоят из анода, катода и ионного проводника (электролита) между ними. Основное отличие ТЭ от гальванических элементов заключается в том, что в ТЭ используются нерасходуемые электроды, поэтому ТЭ могут работать длительное время (до нескольких десятков тысяч часов). Реагенты в ТЭ поступают во время работы, а не закладываются заранее, как в гальванических элементах и аккумуляторах. В отличие от аккумуляторов ТЭ не требуют

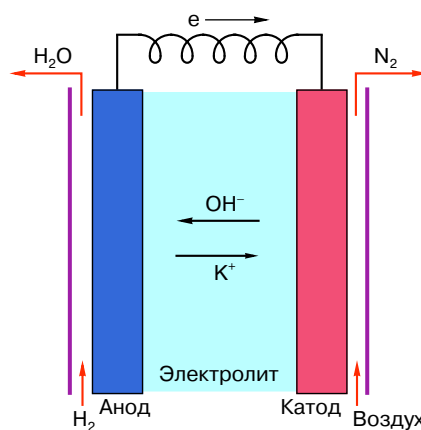


Рис. 3. Принципиальная схема ТЭ

подзарядки. Реальный ТЭ имеет сложное строение по сравнению со схемой, представленной на рис. 3.

Впервые о ТЭ в 1839 году сообщил английский исследователь Гроув, который при проведении электролиза воды обнаружил, что после отключения внешнего тока в ячейке генерируется постоянный ток. Однако работа Гроува тогда не могла быть реализована. Не удалось реализовать и идею известного физикохимика В. Оствальда (1894 год) о генерации электрической энергии в ТЭ, работающих на природных углях, а также изобретенного русским ученым П. Яблочковым (1887 год) водородно-кислородного ТЭ и результатов других исследований и изобретений. Интерес к ТЭ снова возродился в начале 50-х годов после публикации в 1947 году монографии российского ученого О. Давтяна, посвященной ТЭ [4]. Работы по ТЭ ведутся в США, Японии, Германии, России, Италии, Канаде, Голландии и других странах. Первое практическое применение ТЭ нашли на космических кораблях “Джемини”, “Аполлон” и “Шаттл”. В России были созданы ТЭ для корабля “Буран” [5]. Интерес к ТЭ снова повысился с конца 70-х – начала 80-х годов в связи с необходимостью разработки экологически чистых стационарных и транспортных энергоустановок.

ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЭ

Как и любой источник тока, ТЭ характеризуются напряжением, мощностью и сроком службы. Напряжение U топливного элемента ниже ЭДС из-за омического сопротивления электролита и электродов R и поляризации катода ΔE_k и анода ΔE_a

$$U = E_0 - IR - (\Delta E_k + \Delta E_a), \quad (6)$$

где I – сила тока.

Поляризация электродов обусловлена замедленностью процессов, протекающих на электродах, и равна разности потенциалов электрода под током E_I и при отсутствии тока $E_{I=0}$

$$\Delta E = E_I - E_{I=0}.$$

Поляризация электродов возрастает с увеличением плотности тока i , то есть тока, отнесенного к единице площади поверхности электрода S :

$$i = \frac{I}{S}.$$

При одном и том же токе можно снизить плотность тока и поляризацию, применяя пористые электроды, имеющие высокоразвитую поверхность (до 100 м²/г). В пористом электроде осуществляется контакт газа (реагента), электролита (ионного проводника) и электронного проводника. Процессы в пористых электродах достаточно сложны.

Для ускорения реакций в пористые электроды вводят катализаторы. К катализаторам ТЭ предъявляются требования высокой активности, длительного срока службы и приемлемой стоимости. Выбор

катализатора определяется как этими требованиями, так и видами ТЭ и топлива, рабочей температурой и областями применения ТЭ. Наиболее широкое использование нашли платина, палладий, никель и некоторые полупроводниковые материалы. Пористые электроды представляют собой сложную структуру, в которой протекают электрохимические реакции, подводятся и отводятся ионы и электроны, подводятся реагенты, отводятся продукты реакции и тепло. Эти процессы рассматриваются в теории пористых электродов (макрокинетике электродных процессов), которая позволяет оптимизировать их структуру и толщину [6].

В соответствии с уравнением (6) напряжение ТЭ снижается с увеличением тока. Зависимость напряжения ТЭ от тока получила название вольт-амперной характеристики. Напряжение большинства ТЭ лежит в пределах 0,8–0,9 В. Реальный КПД топливного элемента η_p ниже теоретического и определяется по уравнению

$$\eta_p = \frac{n_p F U}{\Delta H_{x.p.}}, \quad (7)$$

где n_p – реальное количество электронов на молекулу реагента.

Величина n_p ниже n уравнения (5) в связи с неполным использованием реагентов и их расходом на собственные нужды установок с ТЭ. Как видно, все факторы, увеличивающие напряжение (см. уравнение (6)), повышают КПД.

От напряжения также зависит и мощность P :

$$P = UI,$$

и удельная мощность на единицу массы m и объема V топливного элемента

$$P_m = \frac{P}{m}, \quad P_v = \frac{P}{V}.$$

В процессе работы характеристики ТЭ постепенно ухудшаются, что обусловлено дезактивацией и износом катализаторов, коррозией основ электродов, изменением структуры электродов и другими причинами. Ухудшение характеристик ТЭ ограничивает их срок службы. Для увеличения срока службы ТЭ применяют химически стойкие катализаторы (платиновые металлы и оксиды некоторых металлов) и основы электродов (графит и никель). Срок службы некоторых ТЭ достигает 40 тыс. часов.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЭНЕРГОУСТАНОВКИ

Для увеличения тока и напряжения ТЭ соединяют в батареи. Последние могут работать, если в них непрерывно подаются реагенты и отводятся продукты реакции и тепло. Устройство, состоящее из батарей ТЭ, систем подвода реагентов, автоматики, отвода продуктов реакции и тепла, получило название электрохимического генератора (ЭХГ). В свою очередь, ЭХГ входит в электрохимическую

энергоустановку (ЭЭУ), которая, кроме ЭХГ, включает блок подготовки топлива, преобразователь постоянного тока в переменный (инвертор) и блок использования тепла (рис. 4).

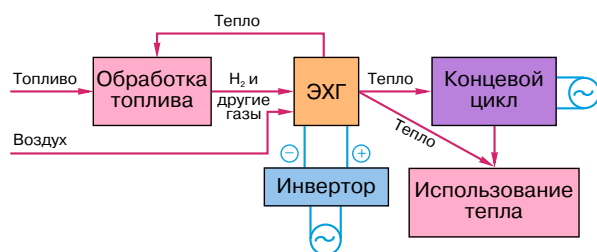
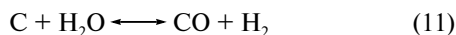
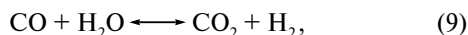
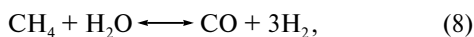


Рис. 4. Схема электрохимической энергоустановки

Выбор исходного топлива, используемого в ЭЭУ, определяется в первую очередь его стоимостью, доступностью, экологическими характеристиками, химической активностью и удельной энергией на единицу массы. Поэтому в качестве исходного топлива применяют природный газ, уголь и некоторые недорогие синтетические виды топлива, например метанол. Однако с приемлемой скоростью в ТЭ могут окисляться лишь водород и в специальных видах ТЭ — монооксид углерода и метанол. Поэтому природные виды топлива и метанол предварительно конвертируются в блоке подготовки топлива в водород и другие газы, например по реакциям

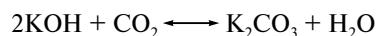


Продукты конверсии затем подаются в ТЭ. Так как реальный КПД ТЭ (40–65%) ниже 100%, то при их работе выделяется тепло, которое может быть использовано либо для теплофикации, либо для генерации дополнительной электрической энергии с помощью паровых или газовых турбин.

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ТЭ И ЭНЕРГОУСТАНОВОК

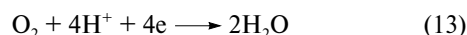
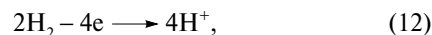
К наиболее разработанным относятся ТЭ с щелочным электролитом (раствором КОН). Основные реакции в этих ТЭ были приведены ранее (1)–(3). В качестве материала электродов обычно применяют никель, хорошо устойчивый в щелочных растворах. Для ускорения реакции в электроды вводят платину. Энергоустановки на основе ТЭ с щелочным электролитом мощностью 4,5 и 30 кВт нашли применение на кораблях “Аполлон” и “Шаттл” [2]. Однако в ТЭ с щелочным электролитом можно использовать только чистые водород и кислород, так как из-

за наличия CO_2 в воздухе и техническом водороде происходит карбонизация щелочи:



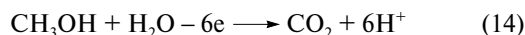
Кроме того, эти установки достаточно дорогие.

Для гражданского применения разработаны ТЭ с фосфорнокислым электролитом (98%-ным раствором H_3PO_4), в которых на аноде и катоде протекают реакции



Элементы работают при температуре 200°C . Материалом электродов, устойчивым при этой температуре в агрессивной среде, служит графит, а катализаторами — Pt (0,8–1,2 г/кВт) и ее сплавы. В ТЭ с кислотными электролитами окислителем может служить кислород воздуха, так как компоненты воздуха химически не взаимодействуют с такими электролитами. На базе этих ТЭ в США и Японии созданы и испытаны ЭЭУ мощностью от 12 кВт до 11 МВт. Некоторые из них вышли на уровень коммерческой реализации. Данные ЭЭУ имеют срок службы несколько тысяч часов, суммарный КПД 75%, в том числе электрический 40–42%. Выбросы вредных компонентов на этих ЭЭУ на 1–2 порядка ниже по сравнению со стандартами на выбросы от тепловых машин.

В последние годы большой интерес проявляется к ТЭ с твердополимерным электролитом (ионообменной мембраной), на электродах которых протекают реакции (12) и (13). В качестве материалов электродов используется графит, а катализаторов — Pt и ее сплавы. Рабочая температура ТЭ около 100°C . К достоинствам этих ТЭ относятся отсутствие жидкого электролита, высокие удельные мощности на единицу массы и объема. Основное назначение ЭЭУ на основе данных ТЭ — это электромобили. Разработка ЭЭУ на основе ТЭ с твердополимерным электролитом ведется в США, Германии, России, Японии, Канаде и многих других странах. Применение ТЭ позволит создать транспорт, характеризующийся бесшумностью и удовлетворяющий экологическим требованиям. Важнейшими проблемами этих ТЭ являются снижение стоимости и увеличение срока службы. В качестве топлива для ЭЭУ на основе ТЭ с твердополимерным электролитом может быть метанол, который предварительно конвертируется в водород (реакция (10)). В последние годы во многих лабораториях мира ведутся работы по созданию ТЭ, в которых происходит прямое электроокисление метанола:

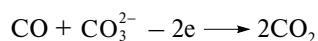
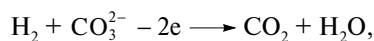


Чистый Pt-катализатор быстро отравляется промежуточными продуктами реакции (14). Поэтому ведутся фундаментальные исследования механизма и катализаторов реакции (14) [3]. Предложены

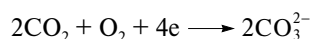
катализаторы на основе сплавов Pt–Ru, Pt–Ru–Re, Pt–Ru–WO₃ и др. К настоящему времени созданы лабораторные образцы метанольных ТЭ, однако срок их службы пока не превышает сотни часов.

В рассмотренных до сих пор видах ТЭ применяются Pt и ее сплавы. Массовое производство ЭЭУ на основе ТЭ будет лимитироваться запасами Pt, которые относительно невелики. Поэтому большое внимание уделяется разработке высокотемпературных ТЭ, которые не содержат Pt-катализаторов.

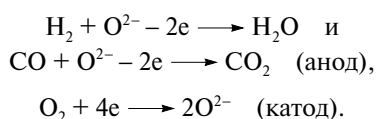
В одном из них, работающем при температурах 650–700°C применяется электролит из расплава карбоната лития и натрия (Li₂CO₃ + Na₂CO₃), находящийся в порах керамической матрицы (LiAlO₂). Материалом анода служит никель, легированный хромом; катода – литированный оксид никеля (NiO + Li₂O). Реакция, протекающая на аноде ТЭ:



на катоде ТЭ:



В последние годы было установлено, что в высокотемпературных ТЭ можно окислить и метан, если в элементе проводить его внутреннюю конверсию по уравнению (8). Основная проблема ТЭ с расплавленным карбонатным электролитом заключается в увеличении ресурса, поскольку в расплаве в присутствии O₂ и CO₂ происходит коррозия материала катода. К настоящему времени созданы ЭЭУ мощностью от нескольких киловатт до 2 МВт. Установки имеют КПД 60% и выше. Во втором типе высокотемпературных ТЭ применяется твердый электролит (ZrO₂ + Y₂O₃), аноды – из Ni + ZrO₂, катоды – из полупроводников на основе La_{1-x}Ca_xMnO₃. На электродах протекают следующие реакции:



Элементы работают при температуре 1000°C. Созданы и испытаны ЭЭУ мощностью до 20 кВт. Основной проблемой этого типа ТЭ является создание недорогой технологии многослойных керамических ТЭ и батарей ТЭ.

Таким образом, к настоящему времени разработаны пять типов ТЭ и большое число ЭЭУ на их основе. Энергоустановки на основе ТЭ имеют многие преимущества по сравнению с традиционными энергоустановками: более высокий КПД (в 1,5–2 раза выше), экологическая чистота, практическая бесшумность, широкий диапазон мощностей и применяемого топлива, возможности когенерации тепла [3]. Эти ЭЭУ не потребляют воду, при необходимости можно даже использовать воду, которая является продуктом реакции. Пока основным тормозом для их широкого применения являются относительно высокая стоимость (в 2–3 раза) по сравнению с традиционными установками, а также недостаточный срок службы. После преодоления этих недостатков системы на основе ТЭ найдут широкое применение как автономные маломощные и транспортные энергоустановки, так и стационарные мощные станции. Можно ожидать, что в начале следующего века энергоустановки на основе ТЭ будут вносить весомый вклад в генерацию энергии и решение экологических проблем транспорта и энергетики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Курс общей химии / Под ред. Н.В. Коровина. М.: Высш. шк., 1990. 446 с.
2. Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика. М.: Энергоатомиздат, 1991. 264 с.
3. Коровин Н.В. // Изв. РАН. Энергетика. 1997. № 9. С. 49–65.
4. Давтян О.К. Проблема непосредственного превращения химической энергии топлива в электрическую. М.: Изд-во АН СССР, 1947. 150 с.
5. Худяков С.А., Поспелов В.С. // Наука и жизнь. 1990. № 9. С. 60–65.
6. Чизмаджев Ю.А., Маркин В.С., Тарасевич М.Р., Чирков Ю.Г. Макрокинетика процессов в пористых средах. М.: Наука, 1971. 364 с.

* * *

Николай Васильевич Коровин, доктор химических наук, профессор Московского энергетического института (технического университета), заслуженный деятель науки и техники РФ, заслуженный профессор МЭИ. Области научных интересов: электрохимия, электрокатализ и химические источники тока. Автор учебника по химии, восьми монографий, 40 изобретений и более 300 научных работ.