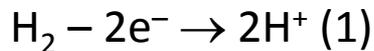


Топливный элемент

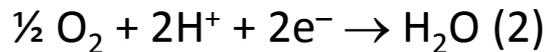
Топливный элемент (ТЭ)

- Химический источник тока, в котором электрическая энергия образуется в результате химической реакции между восстановителем и окислителем, непрерывно и отдельно поступающими к электродам ТЭ извне. Продукты реакции непрерывно выводятся из топливного элемента

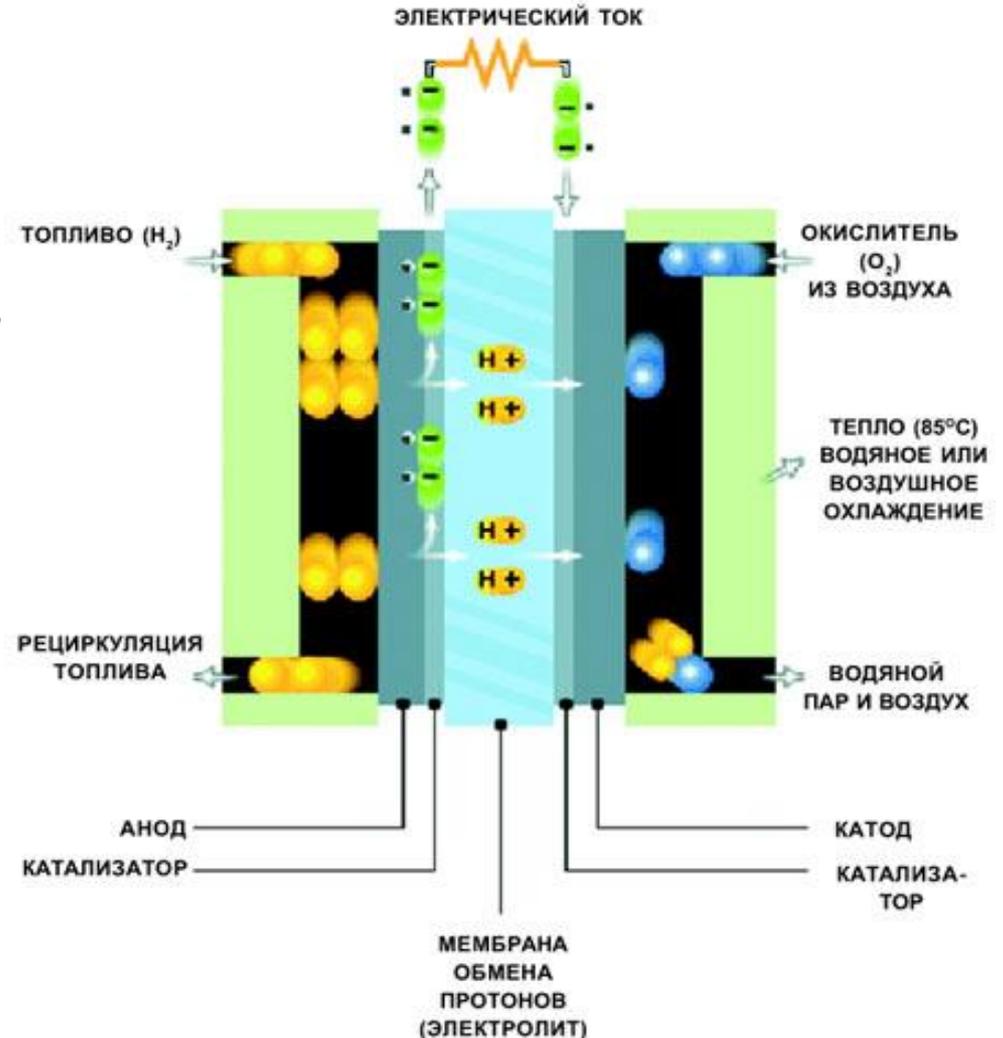
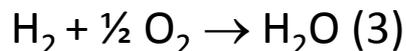
- Анодная реакция:



- Катодная реакция:



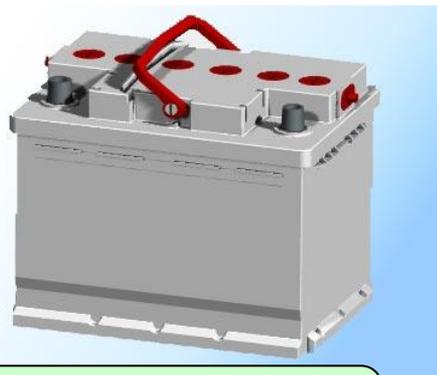
- Токообразующая реакция:



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

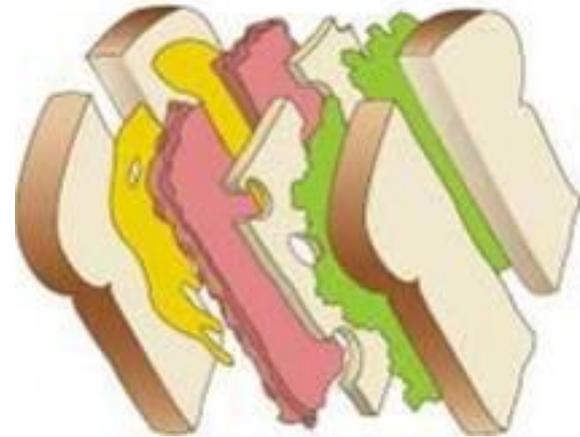
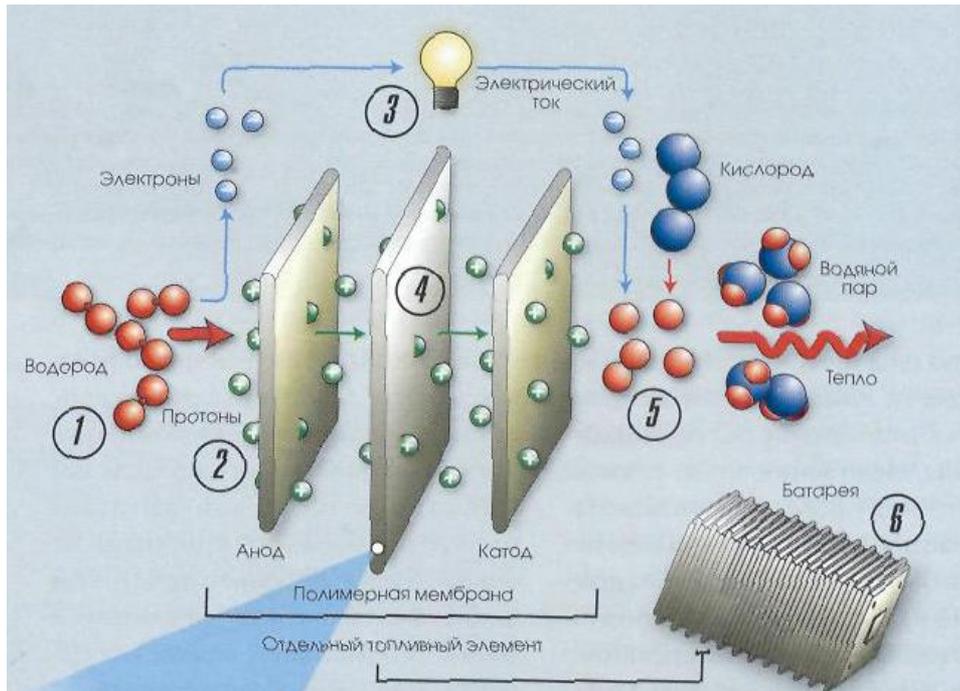
T – абсолютная температура

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

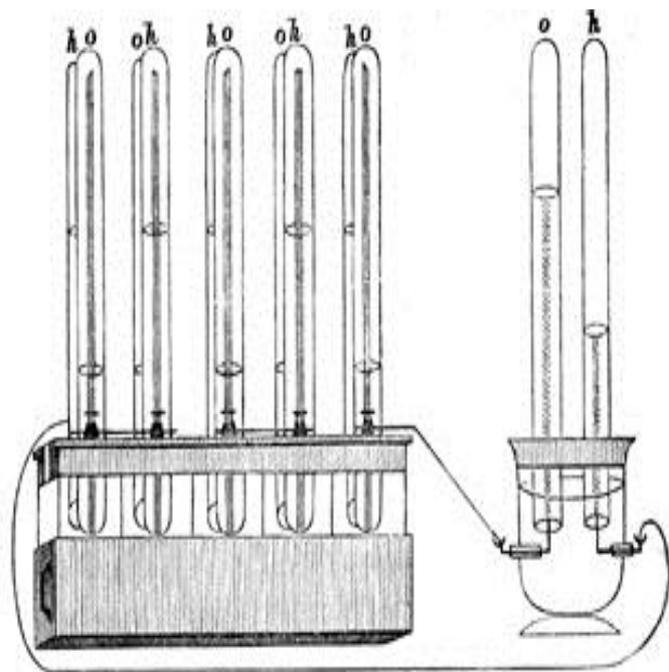
Конструкция топливного элемента



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 промышленные 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**»

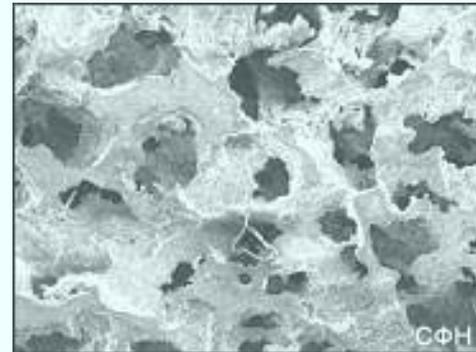
Водород – идеальное топливо для топливного элемента

- 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».

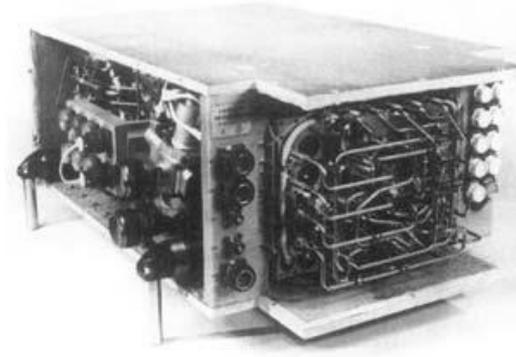


Минусы водородных автомобилей на топливных элементах

- 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

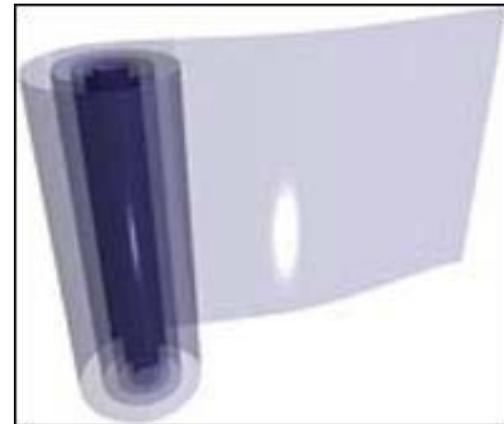
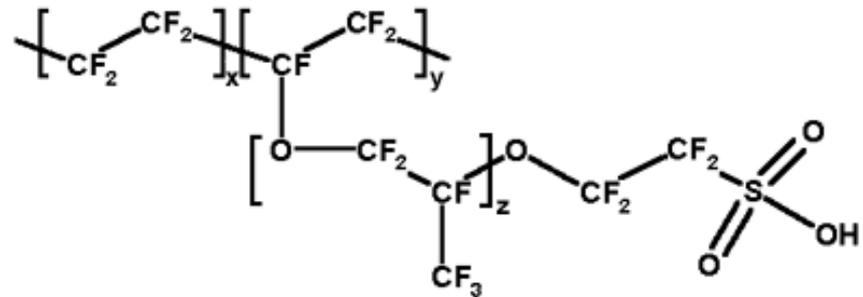
Низкотемпературные кислотные ТЭ

- 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**



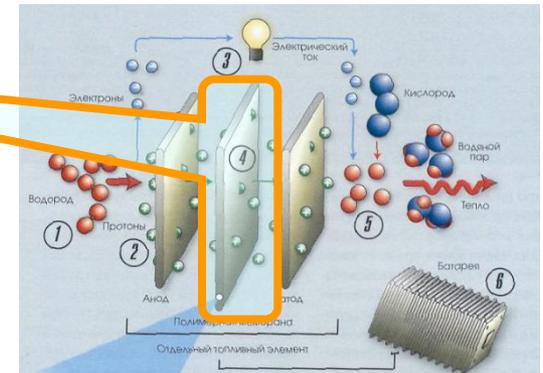
Мембранный электролит

- 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:
 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} - 6\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+$
- Применение – на транспорте и стационарных установках небольшого размера
- **Коммерческое применение ограничено из-за использования платины и высокой стоимости ионообменных мембран**

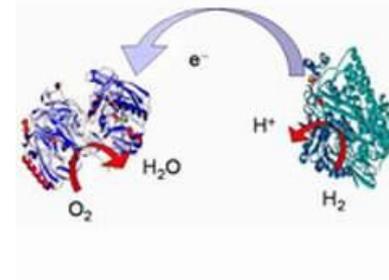


Недостатки платиновых катализаторов

- 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.

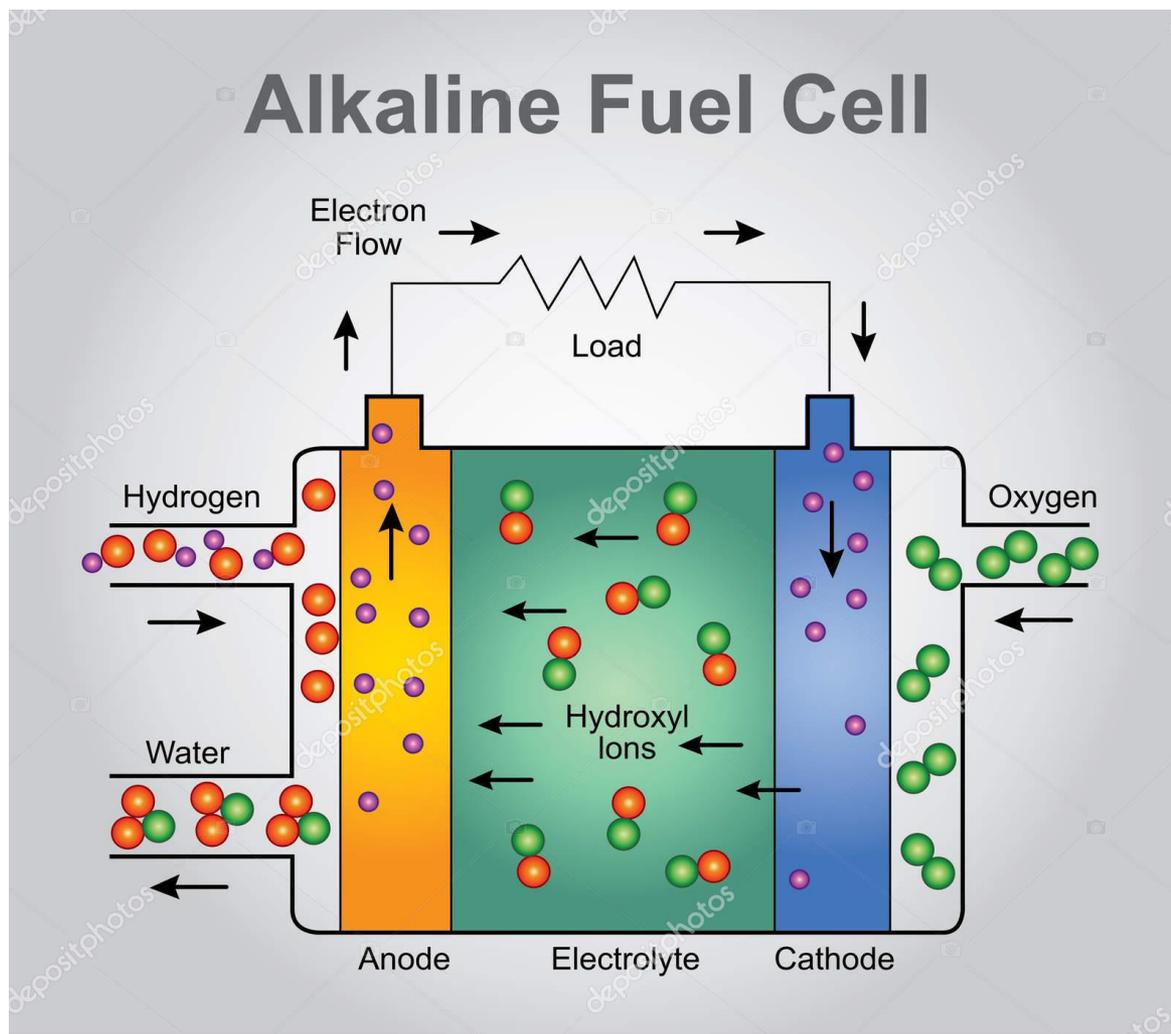
Различные типы топливных элементов

| | 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 | $\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ |
| Катодная реакция | $1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$ |
| Проблемы | Образование карбонатов: $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ $\text{CO}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ |

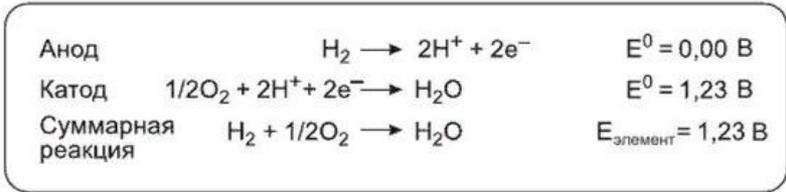
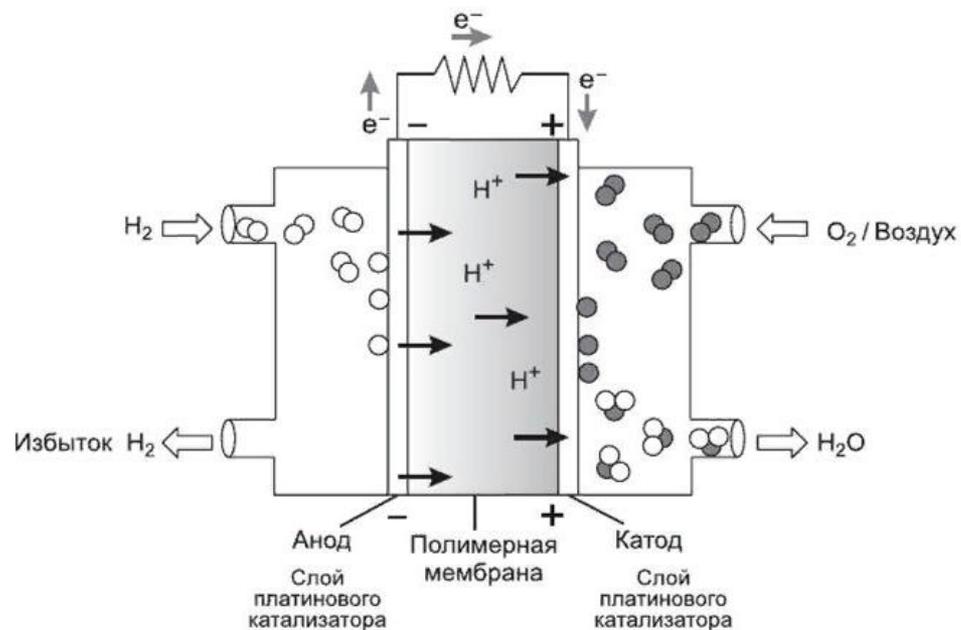
щелочные топливные ячейки используются в военных и космических программах КПД достигает 70% по энергоэффективности, но является дорогостоящим для транспорта .
Использовались для космических аппаратов Аполлон для обеспечения электроэнергией и питьевой водой. Электролит- раствор гидроксида калия в воде и работает при 75-150 градусах, требуется чистый водород и кислород. Чувствительны к углеродному загрязнению в процессе очистки водорода и кислорода. Дорогостоящий. Восприимчивость к отравлению влияет на рабочий ресурс.



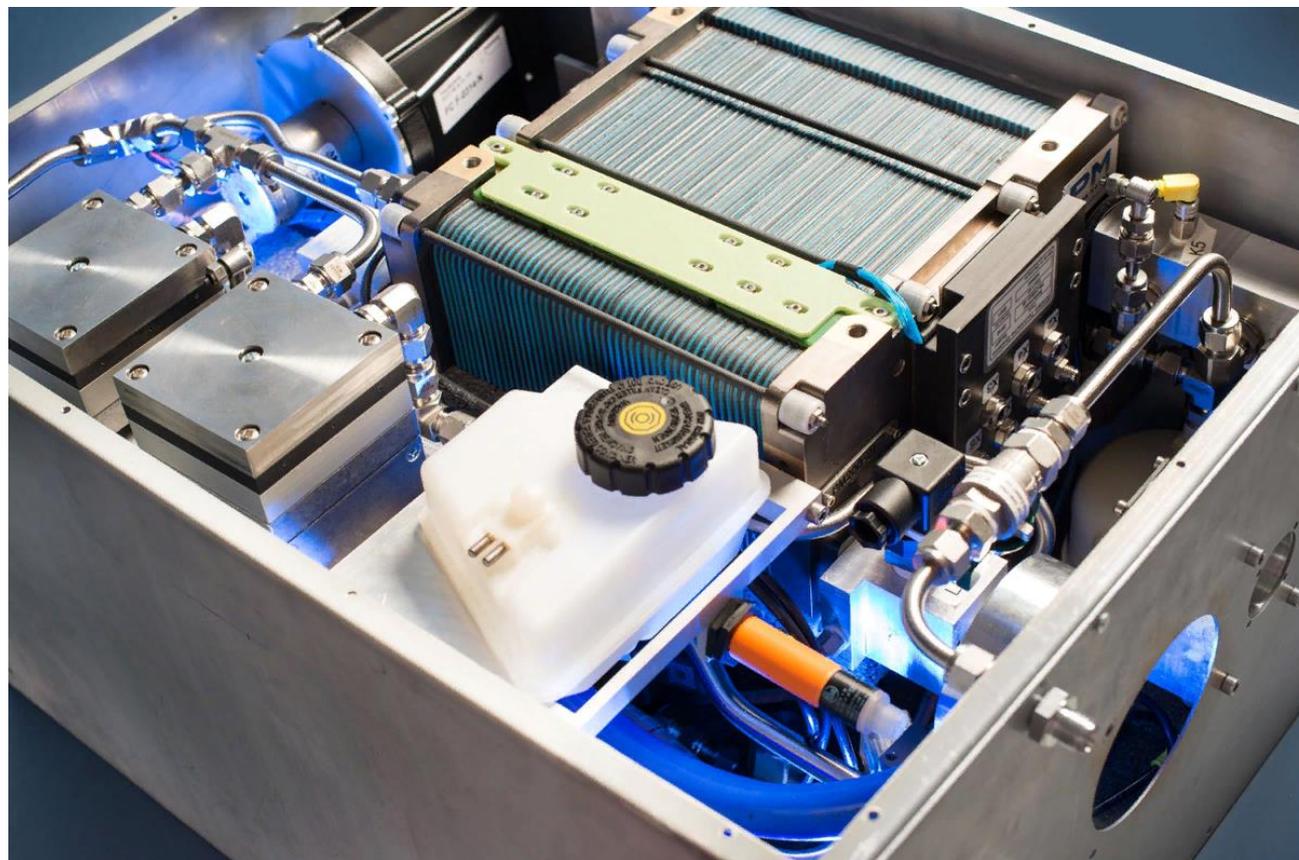
Водородные ТЭ с Н⁺ проводящей мембраной

| | |
|-------------------------|---|
| Электролит | Ионообменная мембрана (поликислота) |
| Реагенты | Н₂, воздух (О₂) |
| Ион-переносчик | Н⁺ |
| Электроды | Катод: Pt/C Анод: Pt/C, Pt-Ru/C |
| Анодная реакция | $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ |
| Катодная реакция | $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ |
| Проблемы | Отравление анодной Pt CO Гидратация-дегидратация Кроссовер (Н₂ + О₂) |

Топливный элемент с протонообменной мембраной

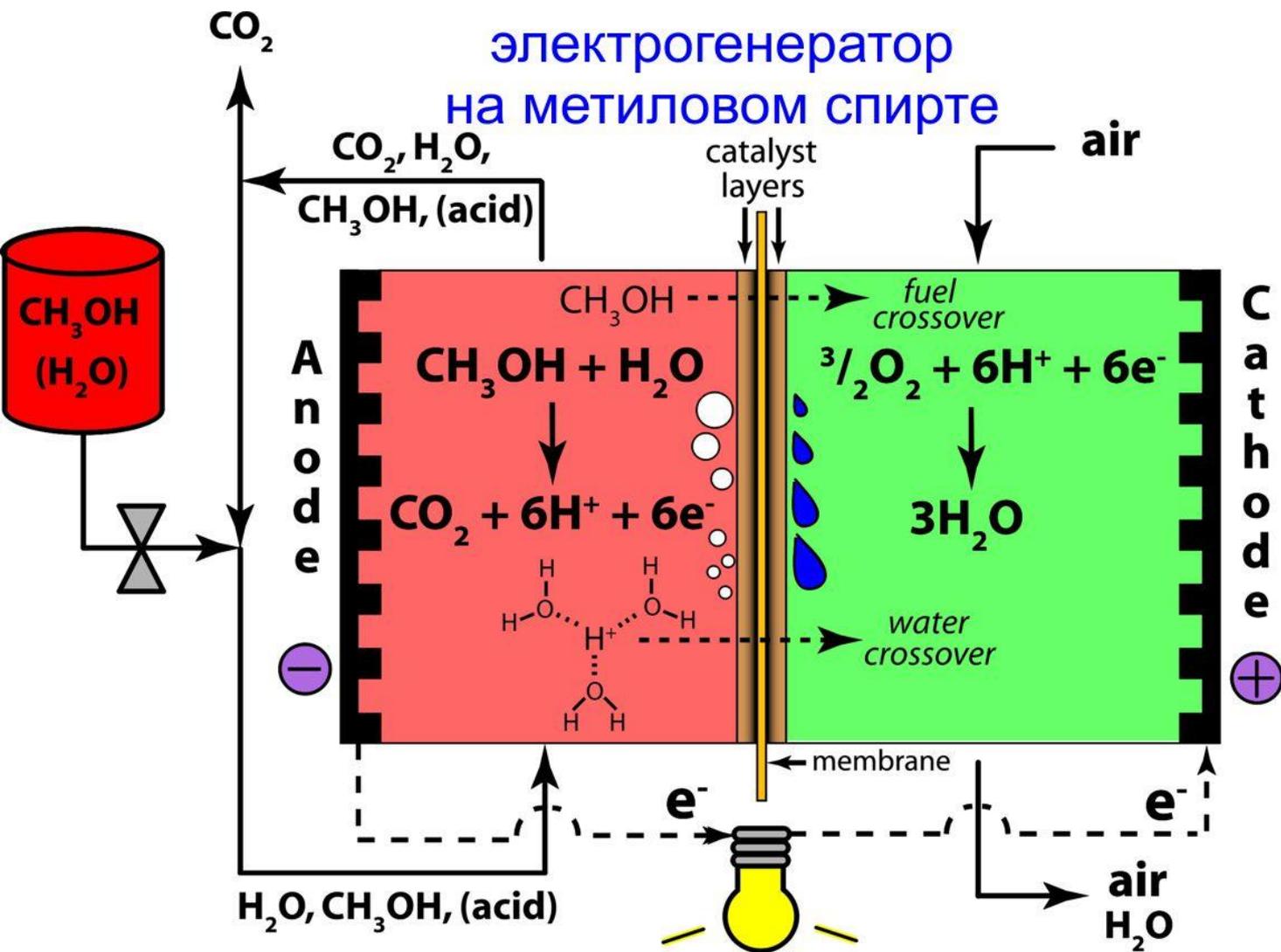


низкотемпературная система топливных элементов
РЕМ для автономного и наружного энергоснабжения
мощностью 1,5 кВт.

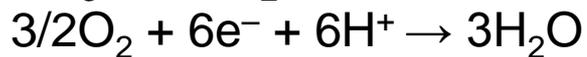
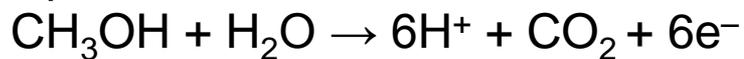


Метанольные ТЭ с H⁺ проводящей мембраной

| | |
|------------------|---|
| 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) |



Прямые метанольные топливные элементы

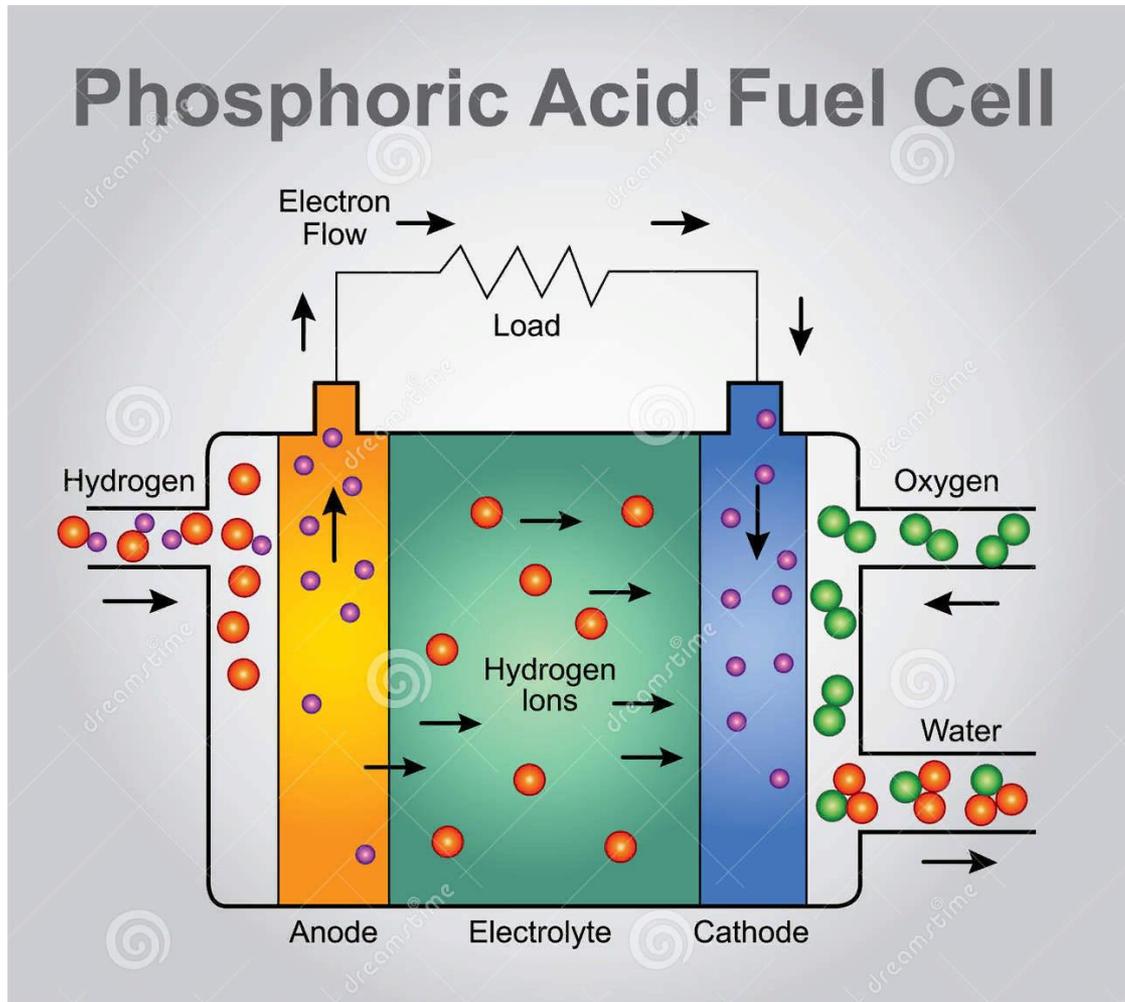


все еще довольно новая технология, использует другой катализатор при более высокой температуре. Не так эффективны

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 | $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ |
| Катодная реакция | $1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ |
| Проблемы | Кроссовер ($\text{H}_2 + \text{O}_2$) Отравление CO не так страшно (при 200°C) |

Структура отсека топливного бака фосфорной кислоты



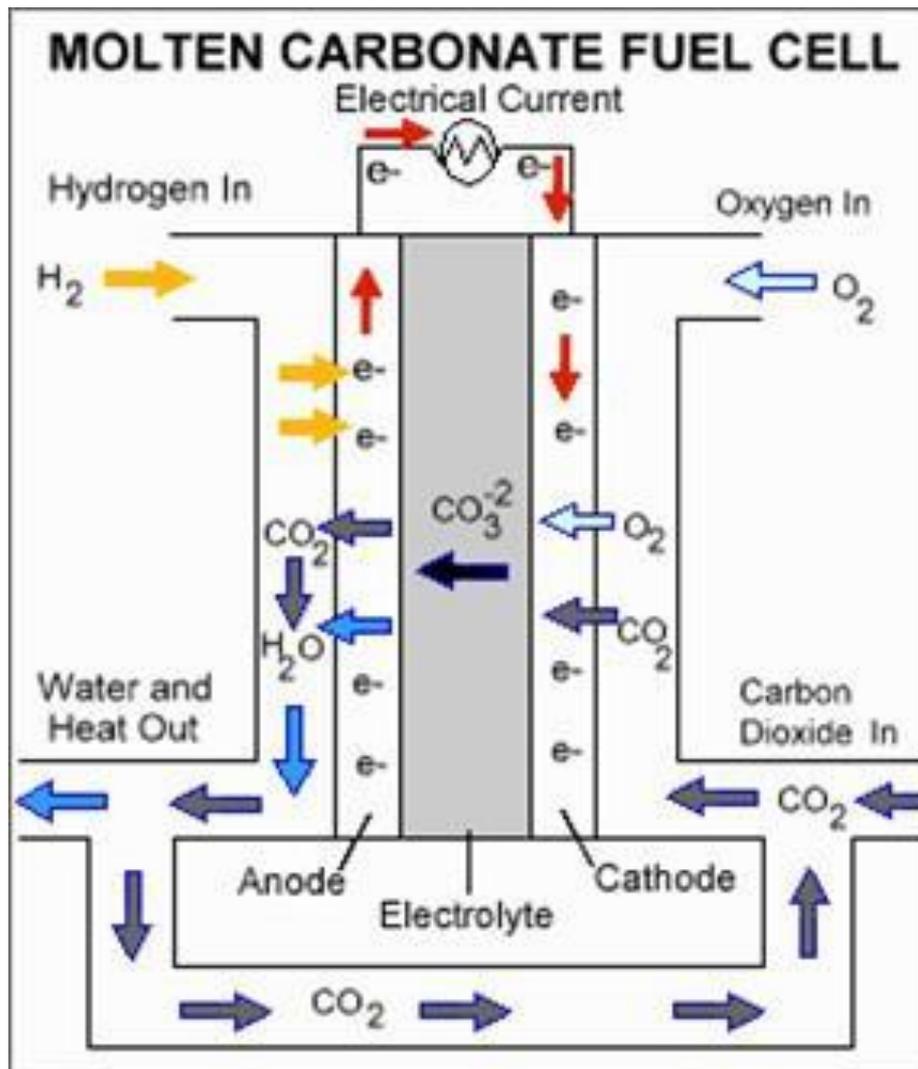
фосфорнокислотный
электролит 40-80%
эффективность
150С-200С рабочая
температура
11 МВт были испытаны
установки
без серы бензин может
использоваться в
качестве топлива
электролит очень
агрессивный
платиновый
катализатор очень
дорогой

ТЭ на расплавах карбонатов

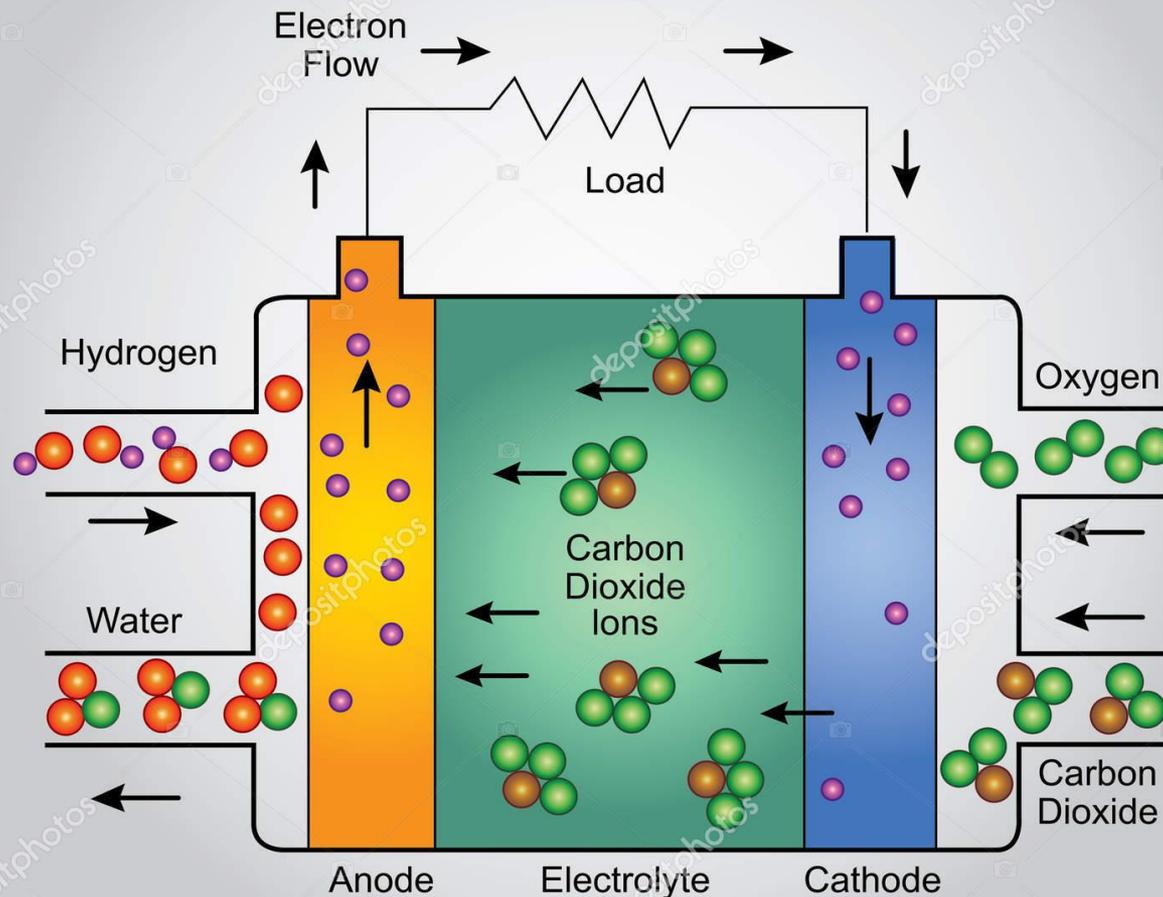
| | |
|------------------|--|
| Электролит | LiKCO_3 , LiNaCO_3 на матрице $\text{LiAlO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ |
| Реагенты | CH_4 , синтез-газ (H_2 , CO , CO_2), O_2 |
| Ион-переносчик | CO_3^{2-} |
| Электроды | Катод: NiO , LiFeO_2 и др. Анод: Ni-Al , Ni-Cr |
| Анодная реакция | $\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ |
| Катодная реакция | $1/2\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ |
| Проблемы | Попадание частиц NiO в электролит; материаловедение, работа с горючими газами при высоких Т |

жидкометаллические карбонатные топливные элементы

электролит из расплавленной карбонатной солевой смеси в пористой, химически инертной керамической литиевой окиси алюминия (LiAlO_2). Они работают при высокой температуре, поэтому они могут использовать топливо более низкого качества. Эффективность 60%.



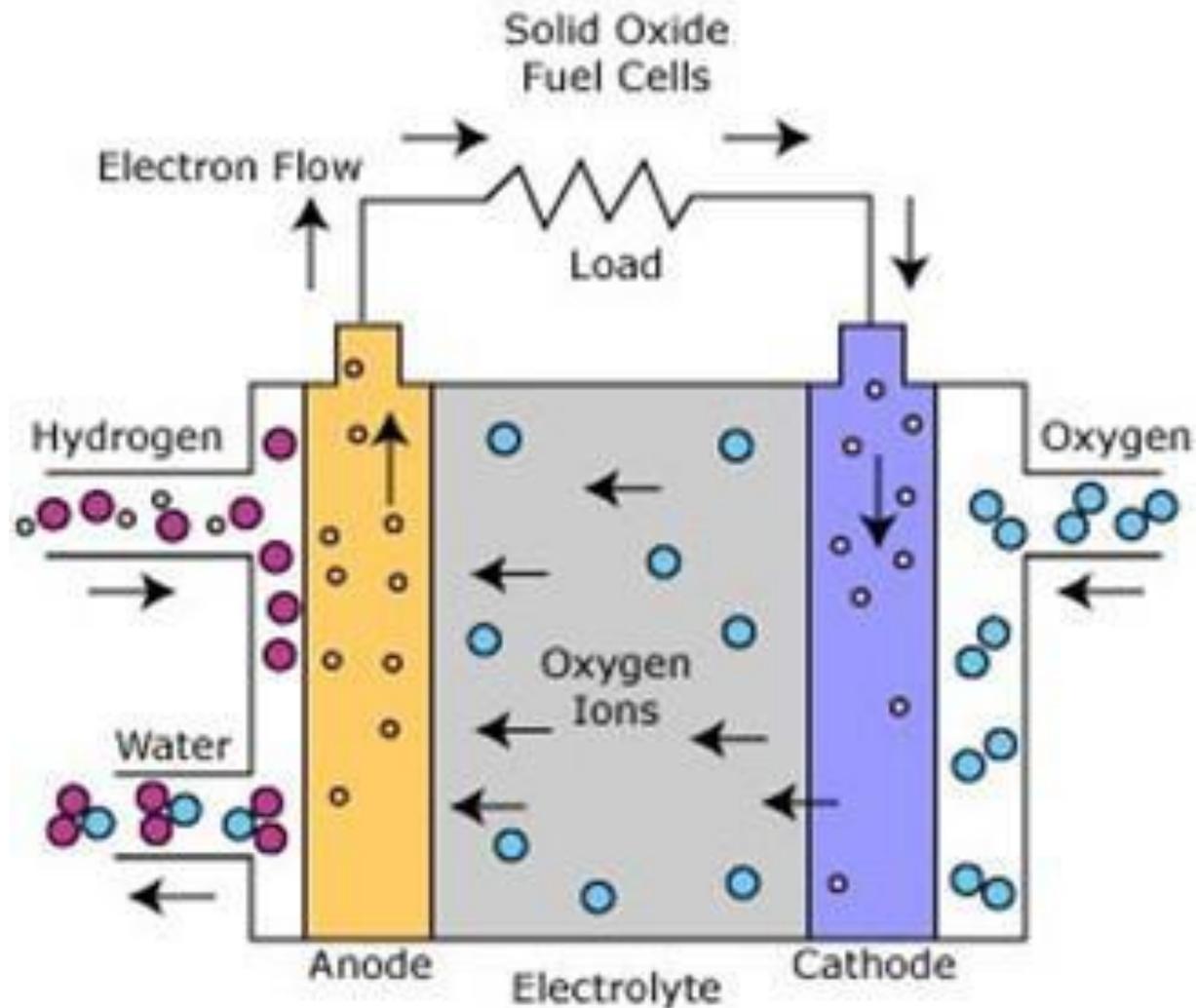
Molten carbonate fuel cell



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 | $2\text{H}_2 + \text{O}_2^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ |
| Катодная реакция | $\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^{2-}$ |
| Проблемы | Материаловедение (уплотнения, газораспределение и т.д.) Долгосрочная стабильность материалов |

твёрдооксидные топливные элементы (SOFC) используют твёрдую непористую керамическую композицию в качестве электролита. Это обеспечивает прочную конструкцию. Работают при высокой температуре и требуют длительного времени запуска. Более подходит для стационарных генераторов. Эффективность 50%.



Твердооксидные топливные элементы являются топливными элементами с самой высокой рабочей температурой. Рабочая температура может варьироваться от 600°С до 1000°С, что позволяет использовать любые углеводородные виды топлива без специальной предварительной обработки. Для работы с такими высокими температурами используется электролит – керамика на основе циркония с добавкой иттрия, она и является проводником ионов кислорода. Твердый электролит обеспечивает герметичный переход газа от одного электрода к другому, в то время как жидкие электролиты расположены в пористой подложке. Носителем заряда в топливных элементах данного типа является ион кислорода (O^{2-}). На катоде происходит разделение молекул кислорода из воздуха на 2 иона кислорода с четырьмя электронами. Ионы кислорода проходят по электролиту и на аноде окисляют водород, при этом освобождаются четыре свободных электрона. Во внутренней цепи бежит ионный ток, во внешней цепи электронный ток КПД производимой электрической энергии является самым высоким из всех Топливных Элементов – 70% (с возможным доведением до 90). ПРИЕМУЩЕСТВО ТОТЭ работают при очень высоких температурах (600°С– 1000°С), потому не требуется преобразователь для восстановления водорода из топлива, что позволяет энергетической установке работать с относительно нечистым топливом, полученным в результате газификации угля или отработанных газов – на любом углеводородном топливе! Данный топливный элемент превосходно подходит для работы с высокой мощностью, включая промышленные и крупные центральные электростанции.

| Fuel Cell Type | Electrolyte | Anode Fuel | Cathode Fuel | Operating Temp. (°C) | Applications |
|--------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|-----------------|----------------------|---|
| Alkaline (AFC) | Potassium hydroxide solution | Hydrogen | Oxygen | 60-90 | Spacecraft Submarines |
| Proton exchange membrane (PEMFC) 50% | Proton-conductive polymer electrolyte | Hydrogen | Oxygen (in air) | 60-90 | Transportation Stationary power plants |
| Direct methanol (DMFC) | Proton-conductive polymer | Methanol | Oxygen (in air) | 90-120 | Transportation |
| Phosphoric-acid (PAFC) 50% | Phosphoric acid | Hydrogen | Oxygen (in air) | 200 | Stationary power plants |
| Molten carbonate (MCFC) 60+% | Molten alkaline carbonate | Hydrogen, methane | Oxygen (in air) | 650 | Stationary power plants |
| Solid oxide (SOFC) 60+% | Ceramic solid electrolyte | Hydrogen, natural gas | Oxygen (in air) | 800-1000 | Stationary power plants |

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 (50-100\$/кВт)
- недостаточный срок службы (>>8000час)

Практика Топливный элемент КПД

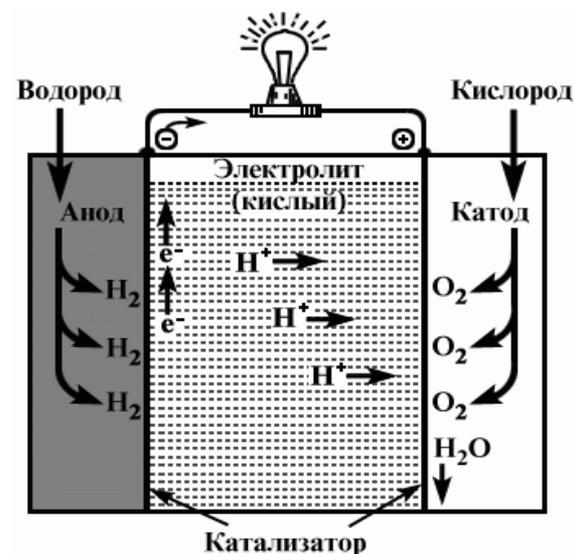
Топливный элемент

Топливный элемент (ТЭ) – электрохимический генератор, устройство, обеспечивающее прямое преобразование химической энергии в электрическую. Хотя то же самое происходит в электрических аккумуляторах, топливные элементы имеют два важных отличия: 1) они функционируют до тех пор, пока топливо и окислитель поступают из внешнего источника; 2) химический состав электролита в процессе работы не изменяется, т.е. топливный элемент не нуждается в перезарядке. Процесс, происходящий в водородно-кислородном топливном элементе, по своей природе является обратным хорошо известному процессу электролиза, в котором происходит диссоциация воды при прохождении через электролит электрического тока.

Впервые о ТЭ в 1839 г. 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 г.) о генерации электрической энергии в ТЭ, работающих на природных углях, а также изобретенного русским ученым П. Яблочковым (1887 г.) водородно-кислородного ТЭ. Интерес к ТЭ снова возродился в начале 50-х гг. после публикации в 1947 г. монографии российского ученого О. Давтяна, посвященной ТЭ. 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".

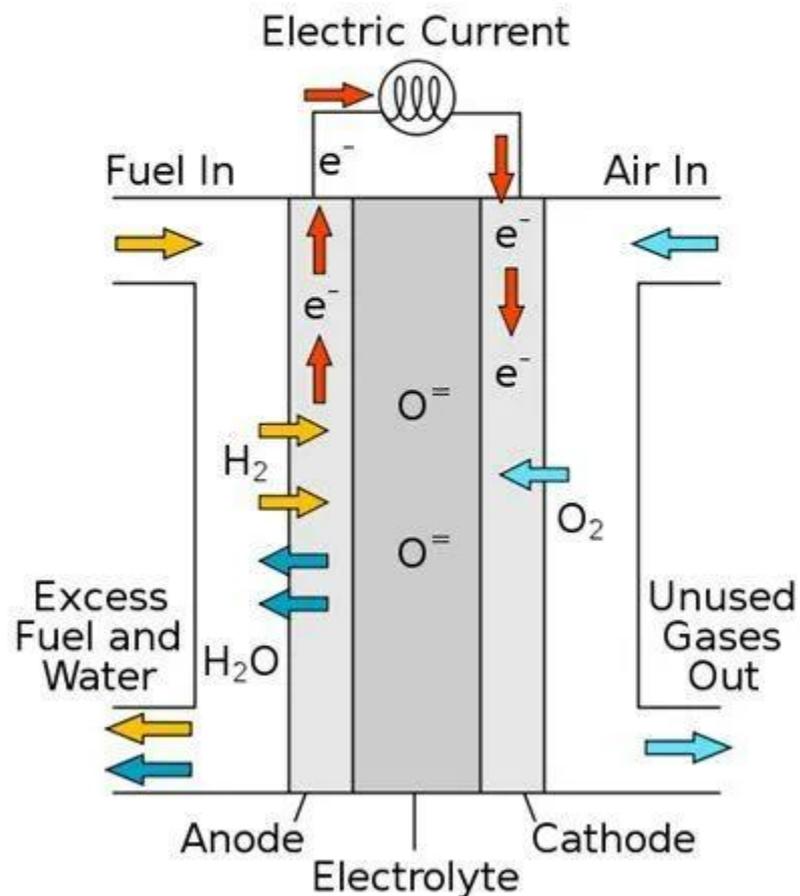
Принцип действия. Топливный элемент состоит из двух электродов, разделенных электролитом, и систем подвода топлива на один электрод и окислителя на другой, а также системы для удаления продуктов реакции. В большинстве случаев для ускорения химической реакции используются катализаторы. Внешней электрической цепью топливный элемент соединен с нагрузкой, которая потребляет электроэнергию.

В изображенном на рисунке топливном элементе с кислым электролитом водород подается через полый анод и поступает в электролит через очень мелкие поры в материале электрода. При этом происходит разложение молекул водорода на атомы, которые в результате хемосорбции, отдавая каждый по одному электрону, превращаются в положительно заряженные ионы. Этот процесс может быть описан следующими уравнениями:

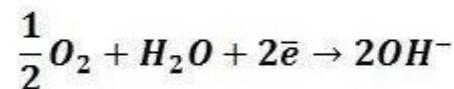


Водородно-кислородный топливный элемент. ТЭ непрерывно снабжается кислородом и водородом для получения электрической энергии в результате протекания химической реакции окисления

Водородно-кислородный топливный элемент



- ▶ Наиболее изучен
- ▶ Катод и анод изготовлены из пористого угля, на который нанесён катализатор – платина
- ▶ К катоду (+) подводится кислород (или воздух); он восстанавливается до гидроксид-ионов



- ▶ К аноду (-) подаётся водород; он окисляется до воды



- ▶ Электролит – 30-40%-ный раствор KOH
- ▶ ЭДС = 1,0-1,5 В

Ионы водорода диффундируют через электролит к положительной стороне элемента. Подаваемый на катод кислород переходит в электролит и также реагирует на поверхности электрода с участием катализатора (обычно Pt). При соединении его с ионами водорода и электронами, которые поступают из внешней цепи, образуется вода:

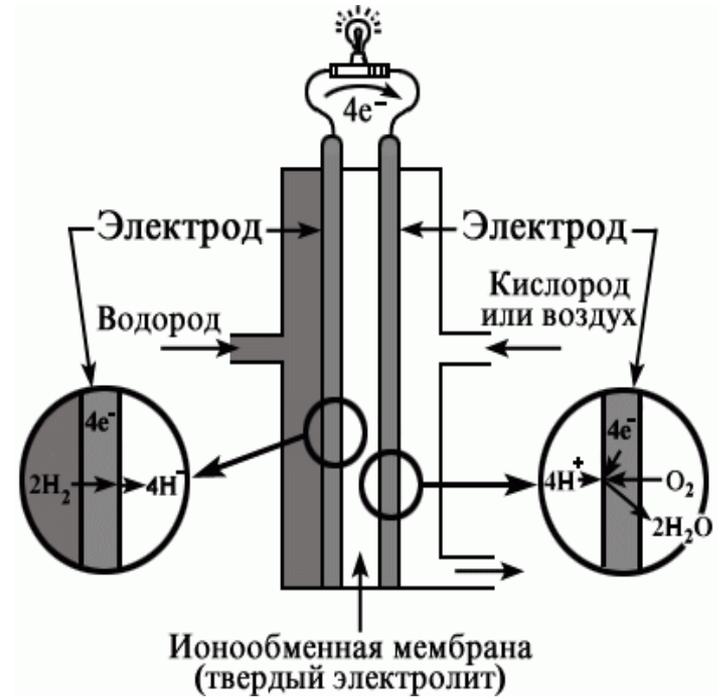


Поток электронов и ионов поддерживает баланс заряда и вещества в электролите. Образующаяся в результате реакции вода частично разбавляет электролит. Поток электронов во внешней цепи представляет собой постоянный ток, который используется для совершения работы. Большинство реакций в топливных элементах обеспечивают ЭДС около 1 В. Размыкание цепи или прекращение движения ионов останавливает работу топливного элемента.

Типы топливных элементов. Существуют различные типы топливных элементов. Их можно классифицировать, например, по используемому топливу, рабочему давлению и температуре, по характеру применения.

Элементы на водородном топливе. В этом типичном описанном выше элементе водород и кислород переходят в электролит через микропористые углеродные или металлические электроды. Высокая плотность тока достигается в элементах, работающих при повышенной температуре (около 250 °С) и высоком давлении.

Новым типом элементов, способных работать на водороде и кислороде при нормальных температуре и давлении, являются элементы с ионообменными мембранами. В этих элементах вместо жидкого электролита между электродами располагается полимерная мембрана, через которую свободно проходят ионы. В таких элементах наряду с кислородом используется воздух. Образующаяся при работе вода не растворяет электролит и может быть легко удалена.



Топливный элемент с ионообменной мембраной работает на кислороде и водороде, но вместо электролита используется полимерная мембрана.

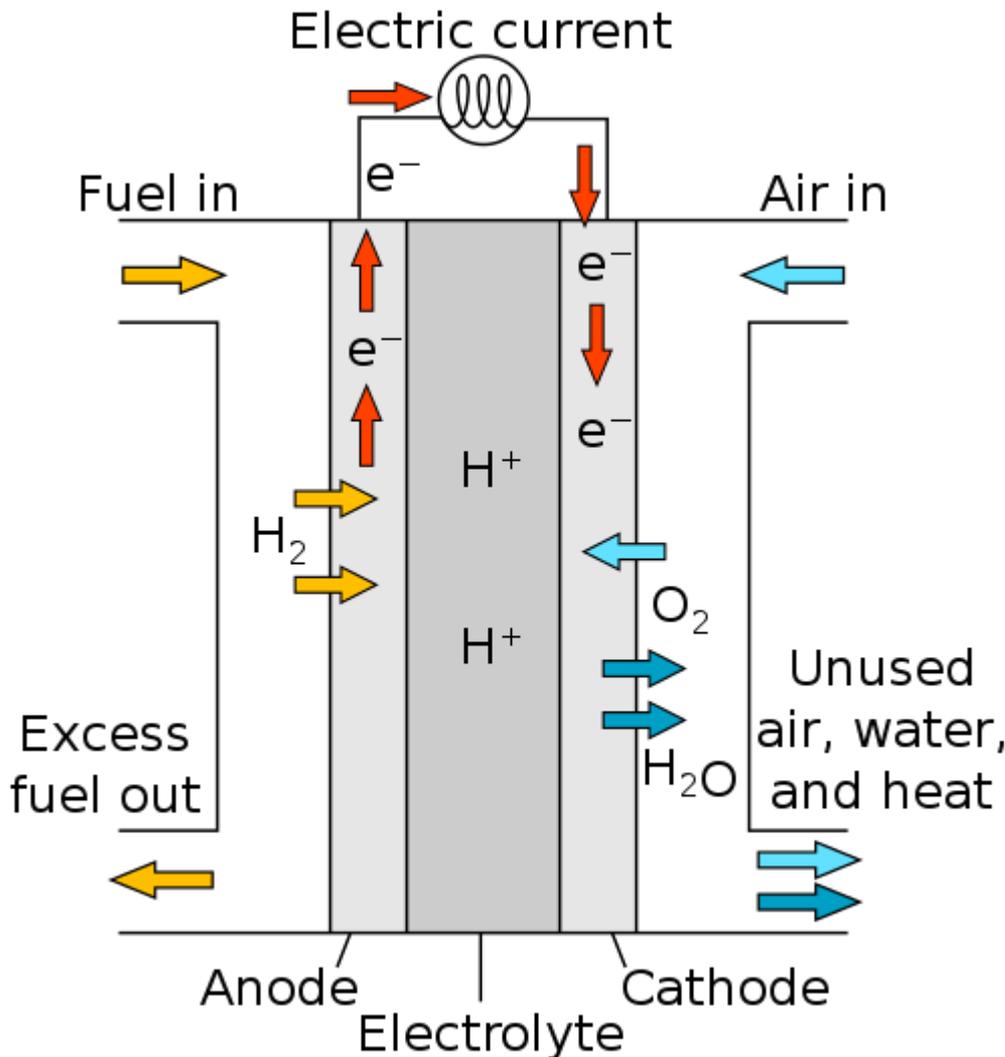
Proton Exchange Fuel Cell

Максимальная теоретическая эффективность применения уравнения свободной энергии Гиббса $\Delta G = -237,13$ кДж/моль и использования теплотворной способности водорода ($\Delta H = -285,84$ кДж / моль) составляет 83% при 298К.]

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H}$$

Практическая эффективность PEM находится в диапазоне 50-60%. Основными факторами, вызывающими потери, являются:

- Потери при активации
- Омические потери
- Потери при переносе ионов



Элементы, работающие на других видах топлива. В принципе реакции в топливных элементах не обязательно должны быть реакциями окисления обычных топлив. В перспективе могут быть найдены и другие химические реакции, которые позволят осуществить эффективное непосредственное получение электричества. В некоторых устройствах электроэнергия получается при окислении, например, цинка, натрия или магния, из которых изготавливаются расходоуемые электроды.

Коэффициент полезного действия. Превращение энергии обычных топлив (угля, нефти, природного газа) в электричество было до сих пор многоступенчатым процессом. Сжигание топлива позволяет получить пар или газ, необходимые для работы турбины или двигателя внутреннего сгорания, которые, в свою очередь, вращают электрический генератор. Коэффициент использования энергии такого превращения ограничен по второму закону термодинамики и для самых современных паротурбинных энергетических установок не превышает 40%. Для топливных элементов нет термодинамического ограничения коэффициента использования энергии. В существующих ТЭ от 60 до 70% энергии топлива непосредственно превращается в электричество, и энергетические установки на ТЭ, использующие водород из углеводородного топлива, проектируются на КПД 40-45%.

Электродвижущую силу ТЭ можно рассчитать по уравнениям химической термодинамики

$$E_{\text{Э}} = \Delta G_{\text{x.p.}}/nF,$$

где $E_{\text{Э}}$ – ЭДС; $\Delta G_{\text{x.p.}}$ – изменение энергии Гиббса в результате протекания химической реакции; n – число электронов на молекулу реагента; F – постоянная Фарадея (96485 Кл/моль). Расчет ЭДС по уравнению для реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ и воды в жидком состоянии при давлениях O_2 и H_2 , равных 100 кПа, дает значение $E_{\text{Э}, 298} = 1,23$ В.

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

$$\eta = \Delta G_{\text{x.p.}}/\Delta H_{\text{x.p.}},$$

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

Как и любой источник тока, ТЭ характеризуется напряжением, мощностью и сроком службы. Напряжение топливного элемента ниже ЭДС из-за омического сопротивления электролита и электродов R , поляризации катода $\Delta E_{\text{К}}$ и анода $\Delta E_{\text{А}}$

$$U = E - IR - (\Delta E_{\text{К}} + \Delta E_{\text{А}}),$$

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 $E_{I=0}$:

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

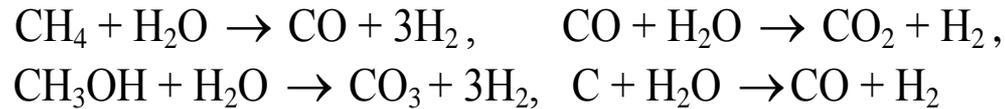
Поляризация электродов возрастает с увеличением плотности тока. Можно снизить плотность тока и поляризацию, применяя пористые электроды, имеющие высокоразвитую поверхность (до 100 м²/г). Для ускорения реакций в пористые электроды вводят катализаторы.

В соответствии с уравнением $U = E - IR - (\Delta E_K + \Delta E_A)$ напряжение ТЭ снижается с увеличением тока. Напряжение большинства ТЭ лежит в пределах 0,8÷0,9 В. Реальный КПД топливного элемента η_p ниже теоретического и определяется по уравнению

$\eta_p = n_p F U / \Delta H_{x.p}$, где n_p – реальное количество электронов на молекулу реагента. Величина n_p ниже n в связи с неполным использованием реагентов и их расходом на собственные нужды установок с ТЭ. Факторы, увеличивающие напряжение, повышают КПД.

В процессе работы характеристики ТЭ постепенно ухудшаются, что обусловлено дезактивацией и износом катализаторов, коррозией основ электродов, изменением структуры электродов и другими причинами. Срок службы некоторых ТЭ достигает 40 тыс. часов.

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.

Разработаны ТЭ с фосфорнокислым электролитом (98%-ным раствором H_3PO_4), в которых на аноде и катоде протекают реакции: $2\text{H}_2 - 4e^- \rightarrow 4\text{H}^+$, $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$.

Элементы работают при температуре 200 °С. 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 электроэнергетические установки (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.