Топливные элементы

Булатов Г.Р.

УГАТУ, группа ИИТ-122Топливные элементы.

В настоящее время основной долей энергии, используемой человечеством, является химическая энергия реакции горения природного топлива:

топливо + кислород = продукты окисления топлива (1)

Химическая энергия этой реакции затем превращается либо в механическую (двигатели внутреннего сгорания), либо в электрическую (тепловые электростанции) по схеме

Химическая энергия 🡪 теплота 🡪 механическая энергия 🡪 электрическая энергия

В двигателях внутреннего сгорания процесс идет до генерации механической энергии, на тепловых электростанциях – до электрической.

Недостатком существующих методов преобразования энергии является малый КПД. Особенно большие потери энергии происходят на стадии превращения теплоты в механическую работу. В силу специфической особенности теплоты она может лишь частично превращаться в работу, основная часть теплоты бесполезно рассеивается в окружающем пространстве. Поэтому фактический КПД электростанций составляет 30-40%, а транспортных установок в городских условиях 10-15%. Таким образом, 60-90% химической энергии топлива бесполезно рассеивается в окружающее пространство. Поэтому особый интерес представляет прямой путь превращения энергии окисления топлива в электрическую энергию:

Химическая энергия 🡪 электрическая энергия.

Это электрохимический путь, осуществляемый с помощью топливных элементов.

Топливными элементами называются устройства, в которых химическая энергия окисления топлива превращается непосредственно в электрическую энергию. Для этого реакция (1) в топливном элементе разбивается на стадии:

* анодное окисление топлива
* катодное восстановление окислителя (кислорода)
* движение ионов в растворе электролита
* движение электронов от анода к катоду (электрический ток)

Идея использования химической энергии окисления (сжигания) горючих веществ, в частности природного топлива, для непосредственного получения электроэнергии в гальваническом элементе уже давно привлекает внимание исследователей. В настоящее время к группе топливных элементов относят не только элементы, использующие в качестве активных материалов кислород, уголь или другие горючие материалы, но и все гальванические системы, в которых активные материалы вводятся в элемент извне по мере их расходования.

В настоящее время достигнуты успехи в области исследования и изготовления топливных элементов. Например, топливные элементы были применены на космическом корабле системы Джеминай в США.

Принцип действия топливного элемента (ТЭ)

Рассмотрим работу топливного элемента на примере водородно-кислородного элемента. В этом элементе происходит превращение химической энергии реакции горения водорода (4) в электрическую.

Химическая энергия реакции (4), равная 284 кДж/моль (при = 1 атм. и = 1 атм. и температуре 298К) может быть с невысоким КПД превращена в тепловых машинах через теплоту в электрическую энергию. Другой путь - электрохимический – может быть осуществлен в топливном элементе, схема которого приведена на рисунке:



*N электрическая*

- +

*Н2  К+ О2*

*Н2*

*О2*

*Н2О* *ОН-*

*Н2  H2O*

+

*Н2О Анод Катод*

(2) *2Н2 + 4ОН*- 🡪*4Н2О+4е О2 + 2Н2О + 4е* 🡪*4ОН-*  (3)

*Суммарная реакция*

*2Н2 + О2* 🡪 *2Н2О + Nэлектр* (4)

Рисунок 1. Принцип действия топливного элемента.

Как и гальванический элемент, ТЭ состоит из анода и катода. К аноду подается топливо (восстановитель) в данном случае водород, к катоду – окислитель, обычно чистый кислород или кислород воздуха. Между электродами находится электролит, в качестве которого для рассматриваемого водородно-кислородного элемента используется раствор щелочи.

Схема водородно-кислородного ТЭ может быть записана в виде

(5)



где *Ме* – проводник первого рода, играющий роль катализатора электродного процесса и токоотвода.

На аноде идет реакция окисления водорода (2), а на катоде протекает восстановление кислорода (3).

Во внешней цепи происходит движение электронов от анода к катоду, а в растворе – движение ионов ОН- от катода к аноду. Суммированием реакций (2) и (3) получаем реакцию (4). Таким образом, в результате протекания реакции (4) в цепи генерируется постоянный ток. Химическая энергия реакции (4) непосредственно превращается в электрическую энергию.

Рассмотрение водородно-кислородного ТЭ показывает, что в принципе он работает как гальванический элемент. Отличием ТЭ от гальванического элемента является то, что восстановитель и окислитель не заложены заранее в элемент, а непрерывно подводятся к электродам в процессе работы. В связи с этим электроды элемента в процессе работы не изменяются, и ТЭ в принципе может работать непрерывно, пока подводятся реагенты и выводятся продукты реакции, в то время как гальванические элементы могут работать ограниченное время, определенное запасом активных реагентов. В качестве топлива в ТЭ наряду с водородом используются гидразин (N2H4), метанол (CH3OH) и некоторые углеводороды.

Согласно первому началу термодинамики полезная внешняя работа, которая может быть произведена телом при изобарном переходе некоторой системы из состояния 1 в состояние 2, определяется формулой

*A = Q1-2 + H1 – H2*  (6)

где *Q1-2* – теплота, подведенная в процессе 1-2; *Н* – энтальпия.

Химические реакции чаще всего рассматриваются как изотермические, ибо в этом случае возможно провести химическую реакцию обратимо, используя какой-либо единственный источник тепла с температурой Т (в частном случае окружающую среду с температурой Т0).

Для такого изобарно-изотермического обратимого процесса полезная работа окажется максимальной, а уравнение (6) примет вид

*А = Т(S2 – S1) – (H2 – H1) = -ΔG*, (7)

где *ΔG=G2 – G1, G* – энергия Гиббса системы.

При необратимом процессе, осуществляемом между начальными и конечными состояниями 1 и 2, полезная внешняя работа меньше максимальной на положительную величину Т0ΔS, равную произведению абсолютной температуры окружающей среды Т0 на прирост энтропии всей системы (производящего работу тела и окружающей среды).

Поскольку работа в ТЭ проявляется в виде электрической работы, то ее можно записать в виде произведения ЭДС (равновесного напряжения) на количество прошедшего через цепь электричества

*А = Eqэ*. (8)

По закону Фарадея при электрохимическом превращении 1 грамм-эквивалента вещества через систему протекает один Фарадей электричества, т.е. количество электричества, отнесенное к 1 грамм-молю реагирующего вещества, равно

*qэ = zF*, (9)

где *F = 96500 А⋅с/(г⋅экв) = 26,8 А⋅ч/(г⋅экв)* – число Фарадея, z- число электронов, участвующих при электрохимическом превращении одной молекулы вещества. Значение ЭДС обратимого топливного элемента можно записать

(10)



где *ΔН –* энтальпия реакции, *ΔS –* энтропия реакции, *Т –* температура, а значение максимальной полезной работы реакции при замене в выражении для *G* энтропии *S* уравнением

и



**(**11)



Это уравнение известно как уравнение Гиббса-Гельмгольца. Так как при постоянных *р* и *Т ΔG=-Amax* и *ΔH=-Qp* – тепловому эффекту реакции, происходящей в ТЭ, то уравнение (9) может быть представлено

,



а выражение для ЭДС



Второй член правой части равен теплоте, поглощаемой (выделяемой) при работе ТЭ (эта величина отнюдь не равна *Qp*). В зависимости от знака , т.е. от характера реакции, возможны три вида ТЭ:



а) работающие с выделением теплоты во внешнюю среду *ΔS>0, E>;*



б) без выделения или поглощения теплоты (адиабатический режим) *ΔS=0, E=;*



в) с поглощением теплоты из внешней среды *ΔS<0, E<.* Это уравнение представляет собой математическое выражение двух основных законов термодинамики и является весьма важным для расчетов, связанных с химическим равновесием.



При сжигании топлива в современных тепловых электростанциях, работающих по схеме: паровой котел 🡪 турбина 🡪 электрогенератор, суммарный коэффициент полезного действия (КПД) едва достигает 20%. Окисление топлива в гальваническом элементе может быть проведено с КПД близким к 100%. Максимальный коэффициент полезного действия

ηмакс *=* (12)



Поскольку энтропия может иметь как положительное, так и отрицательное значение, в принципе ηмакс может быть даже более единицы (>100%). В этом случае топливный элемент будет работать охлаждаясь и используя тепло окружающей среды. Максимальный КПД соответствует полному использованию веществ, вступающих в реакцию в согласии с законом Фарадея и теоретической ЭДС элемента (5).

Так как энтропия газообразных веществ обычно выше энтропии жидких и твердых веществ, то основной вклад в энтропию реакции вносят газообразные реагенты и продукты реакции. Можно в первом приближении оценить знак ∆S реакции по мольному балансу газов продуктов реакции и исходных веществ.

Как известно на практике элементы отдают во внешнюю цепь при разряде значительно меньшую энергию, чем соответствует теоретической ЭДС Напряжение при разряде значительно меньше, чем ЭДС из-за наличия необратимых процессов: пассивности электродов, необходимости преодолевать внутреннее омическое сопротивление элемента и т.п. Коэффициент полезного действия с учетом указанного явления будет равен:

η*=* ηмакс(13)



где U – клеммовое напряжение элемента; E – ЭДС элемента.

Если еще учесть, что в топливном элементе могут иметь место потери активных материалов из-за побочных процессов, то полный коэффициент полезного действия по отношению к возможной теплоте сгорания будет равен

ηполн = ηмаксηF (14)



где ηF= – коэффициент полезного действия по току.



Коэффициент ηF в значительной мере является условным, его назначение учесть потери, которые можно было бы в принципе использовать для получения энергии и которые не использованы из-за утечек, саморазряда, уноса с циркулирующими жидкостями, газами и т.п. Обычно при рациональной конструкции электродов непроизводительные утечки топливных элементов сводятся к минимуму. В итоге ηF для наиболее разработанных водородно-кислородных ТЭ (без учета затрат на продувку) может с достаточным основанием приниматься равным 0,95-0,98.

Максимальная работа и теоретический КПД ТЭ зависят также от давления, концентрации топлива, окислителя и продуктов реакции, поскольку для произвольной реакции aA+bB+…=yY+zZ+…



Здесь ∆G0(T) – изменение энергии Гиббса для реакции, протекающей при той же температуре, но при условии , что все реагенты находятся при стандартном давлении PB=PC=…=PY=PZ=…=1.

Если учесть, что парциальные давления Pi могут быть выражены на основании закона Дальтона через общее давление P и мольную концентрацию компонента xi, то

;



где ∆*v*=(y+z+…)-(b+c+…) – изменение числа молей при реакции.

Для ЭДС можно записать аналогичные выражения



Поляризация электродов.

Под поляризацией понимают изменение свойств поверхности электродов и прилегающих к ним слоев электролита, вызванное прохождением электрического тока через поверхность. Прохождение тока сопровождается появлением разности потенциалов, противоположной той, которая вызвала электрический ток.

Величина ЭДС поляризации определяется разностью потенциалов электрода под током и без тока.

Обычно различают три вида поляризаций: концентрационную, электрохимическую или активационную и омическую.

Концентрационная поляризация обусловлена тем, что концентрация вещества около электрода при прохождении тока отличается от концентрации веществ в объеме раствора, так как подвод или отвод веществ не успевает за потреблением этих веществ на электроде. Концентрационная поляризация связана с током, протекающим на электроде, уравнением

*∆εконц= -,*



где *jпр* – предельная плотность тока, т.е. максимальная сила тока, которую можно получит в данных условиях на электроде, отнесенная к единице поверхности электрода:



где *D* – коэффициент диффузии подаваемого к электроду вещества; cV – концентрация вещества в объеме раствора; *δ* – толщина диффузионного слоя около поверхности электрода.

Толщина диффузионного слоя *δ*, в котором наблюдается изменение концентрации веществ при реакции его на электроде, на практике принимается равной 10-3см. Для водородно-кислородного ТЭ, например, при увеличении тока потенциал водородного электрода становится более положительным, а потенциал кислородного электрода сдвигается в отрицательную сторону. Разность потенциалов уменьшается, т.е. уменьшается клеммовое напряжение на ТЭ. Это смещение потенциалов или непроизводительная потеря энергии внутри ТЭ вызывается необходимостью ускорить диффузию активных веществ. Мощность, равная произведению концентрационной поляризации на ток, расходуется на выделение теплоты внутри ТЭ.

Величина электрохимической поляризации (перенапряжения) электродной реакции зависит от природы реакции, материала электрода, температуры и плотности тока. Ее наличие можно объяснить тем, что отдельные составляющие общей реакции на данном электроде протекают замедленно и на их активацию затрачивается часть электродного потенциала.

Омическая поляризация обусловлена омическим сопротивлением электролита и электродов. Омические потери могут возрастать из-за образования окислов и возникновения различных органических пленок на поверхности электродов уменьшением концентрации ионов в зоне реакции.

Практический КПД ТЭ ниже теоретического, т.к. клеммовое напряжение U ниже ЭДС из-за поляризации элемента и омических потерь в элементе:

*U=E-∆E-I(r1-r2)* (15)

где *Е* – ЭДС элемента; *r1* и *r2* – сопротивление проводников первого и второго рода внутри элемента; *∆E* – поляризация элемента, равная сумме катодной и анодной поляризаций:

*∆E=∆εк+∆εа*.

В свою очередь катодная (*∆εк*) и анодная (*∆εа*) поляризации являются суммой концентрационной и электрохимической поляризаций анода и катода:

*∆εк=∆εконц к + ∆εэл к ;;*

*∆εа=∆εконц а + ∆εэл а .*

Для увеличения эффективной работы и эффективного КПД ТЭ необходимо повысить клеммовое напряжение элемента. Из уравнения (15) видно, что это может быть достигнуто снижением поляризации топливного элемента и омических потерь.

Снижение поляризации ТЭ может быть достигнуто при увеличении температуры, перемешивании электролита, при увеличении концентрации или парциального давления веществ, подаваемых к электроду, применением катализаторов, увеличением поверхности электродов. Омическая поляризация элемента может быть снижена увеличением электропроводности электролита и снижением расстояния между электродами. Электропроводность определяется подвижностью и концентрацией ионов. Подвижность ионов и соответственно электропроводность электролитов возрастают с увеличением температуры. Для многих электролитов зависимость электропроводности от температуры выражается уравнением

,



где *k* – температурный коэффициент, *Т* – температура, К. Величина температурного коэффициента при различных температурах непостоянна и для кислот колеблется в пределах 0,010-0,015, щелочей – 0,016-0,020, солей – 0,020-0,025.

Вольт-амперная характеристика ТЭ.

Графическое изображение зависимости напряжения ТЭ от силы или плотности тока называется вольт-амперной характеристикой (ВАХ) ТЭ. Типичная ВАХ ТЭ (для водородно-кислородного ТЭ) показана на рисунке 2

Е В

1 2

3

j

1,23

*Δεэл*

*Δεом*



Рисунок 2. Вольт-амперные характеристики ТЭ: 1 – с учетом всех потерь напряжения; 2 – без концентрационных потерь; 3 – без омических и концентрационных потерь

Прежде всего следует отметить, практически изменяемое значение ЭДС меньше Е0=1,23 В. В низкотемпературных (до 373 К) ТЭ ЭДС обычно равна 1,05 - 1,1 В. Это объясняется тем, что на кислородном электроде установлению обратимого потенциала препятствуют параллельно протекающие реакции. Только ускорив основную реакцию, например, путем повышения температуры выше 423 К, влияние побочных реакций можно резко уменьшить, и ЭДС тогда приблизится к своему термодинамическому значению. Но повысить температуру не всегда можно, т.к. это связано со своими большими трудностями.

При включении тока возникают омические потери Δεом, прямо пропорциональные плотности тока. При небольшой плотности тока преобладают потери, обусловленные замедленностью электрохимических реакций. При малых токах скорость подачи активных веществ вполне достаточна для поддержания высокой концентрации их возле электродов. Но по мере увеличения плотности тока доля концентрационных потерь возрастает и при очень больших токах наблюдается падение напряжения из-за полного исчерпания активного вещества около какого-либо электрода. Все подходящее к электроду активное вещество (кислород или водород) мгновенно реагирует, и ток достигает своего предельного в данных условиях значения.

Их ВАХ ТЭ нельзя сделать заключение, какая доля потерь попадает на тот или иной электрод. Падение напряжения характеризует только сумму всех потерь, а они распределяются чаще всего неравномерно.

При разработке ТЭ для улучшения его характеристик необходимо знать, какой электрод обуславливает большие потери. С этой целью определяют зависимость потенциалов отдельных электродов

E B

1,23

2 1

Δεэл

Рисунок 3. Поляризационные кривые водородного и кислородного электродов: 1 и 1/ - сумма электрохимической и концентрационной поляризации; 2 и 2/ - электрохимическая поляризация.

O2 – электрод

Н2 - электрод

Δεконц

Δεконц

Δεэл

j

1/ 2/

от плотности тока, т.е. снимают поляризационные кривые. На рисунке 3 представлены типичные поляризационные кривые водородного и кислородного электродов. Поскольку водородная реакция быстрая, на электроде легко устанавливается равновесный потенциал, и электрохимическая поляризация гораздо меньше, чем для кислородного электрода. Растворимость и коэффициенты диффузии водорода и кислорода близки, поэтому концентрационная поляризация зависит главным образом от устройства электродов. При нормальной работе электродов она в обоих случаях примерно одинакова. По разности между поляризационными кривыми можно вычислить напряжение на элементе, вычтя при этом омические потери в электролите. При нормальной работе водородно-кислородного ТЭ потери напряжения на кислородном электроде обычно в 5-10 раз больше, чем на водородном: скорость ионизации кислорода мала, для ускорения реакции нужен сильный сдвиг потенциала от равновесного значения.

Электроды в ТЭ.

Работа ТЭ во многом зависит от используемых электродов. Не всякий материал пригоден для их изготовления. Ускорить реакции в ТЭ можно только с помощью электродов, обладающих высокими каталитическими свойствами. Электроды должны обладать высокой электронной проводимостью, способностью адсорбировать и в той или иной степени активировать газ, химической инертностью по отношению к горючему и окислителю (а также электролиту). Материалом для таких электродов могут служить специально обработанные никель, кобальт, металлы группы платины, угли с сильно развитой поверхностью, на которую наносят катализаторы, - мелкодисперсные порошки платины, родия и т.п. На таких электродах уже при температуре 298-398К удается достичь высоких скоростей восстановления кислорода и окисления таких видов топлива, как водород, гидразин (N2H4) и метанол (CH3OH), при относительно невысоких поляризациях. Оказалось, что некоторые высокоактивные электроды весьма чувствительны к каталитическим ядам, поэтому особенно необходима предварительная очистка топлива.

Различают три типа устройства трехфазной границы (газ – электрод - электролит): газодиффузионный электрод, в который газ «вдавливается» под высоким давлением; гидрофобизированный пористый диффузионный электрод, к которому активный газ подводится под атмосферным давлением; активный газ или газовая смесь находятся в контакте с пористым слоем катализатора, который связан с губкообразным носителем электролита или с твердым электролитом.

Одной из проблем, встречающихся при разработке электродов с газообразными реагентами, является создание трехфазной зоны. Газовый электрод должен контактировать с раствором электролита, но не полностью затопляться последним. Но электрод должен иметь контакт с газообразным реагентом, который не должен поступать в межэлектродное пространство. Решение этой проблемы обычно находят на основе законов капиллярного равновесия. В пористом электроде, в который подается газ, распределение пор между электролитом и газом определяется соотношением давления газа и капиллярного давления жидкости.

Все поры, у которых капиллярное давление равно или больше давления газа, будут затоплены раствором электролита. Поры, у которых капиллярное давление меньше давления газа, будут заняты газом. Для создания границы между газом и электролитом внутри электрода обычно используют электроды с различными размерами пор или различными углами смачивания. Рабочая зона в электроде находится в районе мало- и крупнопористых слоев. Различный угол смачивания электролитом обеспечивается применением гидрофобизации слоя электрода, обращенного к газу. В качестве гидрофобизаторов, т.е. веществ, не смачиваемых раствором электролита, обычно используют фторпласт. Если в качестве электролита применяется капиллярная или ионообменная мембрана, необходимость в двухслойных электродах отпадает, но возникает задача обеспечения хорошего контакта между электродом и электролитом.

Катализаторы ТЭ.

Для создания совершенных электродов очень важна их каталитическая активность. В частности, для получения обратимого водородного потенциала пригодны только металлы, которые могут хемосорбировать водород. Этой способностью обладают металлы с незаполненным *d*-уровнем электронной оболочки, следовательно, прежде всего переходные металлы VIII группы.

По каталитической активности окисления водорода в растворе NaOH при температуре 300 К металлы VIII и IA групп можно расположить в следующий ряд:

Au<Ag<Cu<Fe<Co<Ni<Pd<Pt<Ir<Rh<Os<Ru

При обычной температуре на платиновых металлах, в особенности в тонко раздробленной форме (платиновая чернь, палладиевая чернь), обратимый водородный потенциал устанавливается во всей области значений pH, а в щелочных растворах – также на специально обработанном никеле (никель Ренея). При повышенных температурах (323 К) достаточна уже активность простого никеля или железа.

Для всех указанных систем металл-водород общим является кинетическое торможение достижения равновесия при температуре ниже 473 К. Однозначная причина этого заключается в замедленном переходе водорода через металлическую поверхность. Давно известный способ улучшения заключается в покрытии поверхности компактного палладиевого образца палладиевой чернью, которая ускоряет поглощение водорода. Электрохимическое поведение кислорода в водных растворах на электродах из платины, серебра или угле значительно сложнее, чем других газов, например, водорода. Потенциал покоя кислородного электрода во всей области значений pH устанавливается очень медленно и плохо воспроизводим. Как правило, он устанавливается более чем на 100мВ ниже теоретического кислородного потенциала. Причина такого поведения заключается в большой энергии связи кислородной молекулы. Разрушить молекулярную связь при температуре 323 К удается лишь окольным путем через образования перекиси водорода Н2О2. Протекание реакции еще больше усложняется из-за появления радикалов НО2- и ОН-. Катализаторы для выделения и восстановления кислорода изучены еще не так основательно, как соответствующие катализаторы для водорода. Во всей области рН пригодны металлы платиновой группы и хром. В щелочах оказываются пригодными наряду с серебром и различными сортами угля также железо, кобальт и никель. Использование серебра и платины объясняется хорошими каталитическими свойствами этих металлов в отношении разложения перекиси водорода.

По каталитической активности восстановления кислорода предлагают следующую последовательность:

графит<Cu<Fe<Pt<Ag<уголь<Ni

Металл-катализатор целесообразно использовать нанесенным в тонкодисперсном виде на какой-нибудь пористый носитель (например, уголь).

В высокотемпературных ТЭ для окисления СО применяется двухскелетный электрод на основе вольфрама или молибдена. В ТЭ с расплавленными электролитами материалами для электродов служат металлы семейства железа и платиновой группы, серебро, окись цинка, окись меди, смесь окиси никеля и лития.

Для кислородного электрода высокотемпературных ТЭ можно использовать жаростойкие материалы: никель, окись никеля, содержащая 1-2% лития, нержавеющая сталь и серебро.

К катализатору предъявляются следующие основные требования: слабая адсорбция реагента; низкая энергия активации, следствием чего является высокая плотность тока обмена; большая удельная поверхность, т.е. малый размер частиц; электронная проводимость; коррозионная стойкость; малый расход катализатора для обеспечения низкой стоимости при высокой эффективности.

Для катализаторного материала большинство из этих материалов являются и частично противоречивыми.

Электрохимические генераторы.

Проблема создания ТЭ достаточно сложна. Кроме создания ТЭ имеются определенные инженерные задачи разработки всей энергетической установки. ЭДС одного элемента недостаточна для питания энергией тех или иных устройств, поэтому несколько элементов соединяются друг с другом, образуя батарею элементов. Для обеспечения непрерывной работы батареи элементов необходимы устройства для хранения и подвода в элемент топлива и окислителя, вывода продуктов реакции из элемента.

Система, состоящая из батареи топливных элементов, устройств для хранения и подвода топлива и окислителя, вывода из элементов продуктов реакции, поддержания и регулирования температуры и напряжения, получила название электрохимического генератора или ЭХГ.

Поскольку ЭХГ могут вырабатывать энергию по мере подвода окислителя и восстановителя, необходимо иметь систему подачи реагентов. Топливо и окислитель перед поступлением в батарею ТЭ могут подвергаться обработке, включающей очистку, превращение в электрохимически активные реагенты и т. п.

В результате электрохимических процессов в ТЭ образуются продукты реакции, которые могут изменять состав электролита, влиять на активность электродов, разбавлять реагенты в электродных камерах. Для обеспечения стабильной работы элемента необходима непрерывная система отвода реагентов, которая может включать систему контроля состава электролита или характеристик элементов, на которые влияют продукты реакции. Система отвода продуктов реакции может изменяться в зависимости от типа элементов и вида продуктов реакции. Система отвода продуктов реакции может изменяться в зависимости от типа элементов и вида продуктов реакции. Т.к. ηполн ТЭ ниже 1, то при его работе выделяется теплота, которую необходимо отводить. Количество теплоты, выделяемой в ТЭ, растет с увеличением силы тока, и соответственно система отвода теплоты должна обеспечивать изменение скорости отвода теплоты с изменением силы тока элемента. Отвод теплоты из батареи элементов может быть осуществлен различными способами (циркуляцией электролита, циркуляцией реагента и т. д.) и решается применительно к типу ЭХГ.

Наиболее разработаны водородно-кислородные и гидразиновые ЭХГ.

Классификация ТЭ.

В связи с большим разнообразием ТЭ пока нет их единой классификации. Можно классифицировать ТЭ по различным признакам: по принципу использования реагентов; по виду топлива и окислителя; по условиям работы ТЭ (температура и давление).

По принципу использования реагентов ТЭ подразделяют на первичные и вторичные. В первичных элементах топливо и окислитель вводятся непосредственно в ТЭ и превращаются в продукты реакции, которые затем выводятся из ТЭ. Во вторичные ТЭ вводятся не исходные ТЭ, а продукты их переработки, например водород, полученный при конверсии метана. Ко вторичным ТЭ относятся и регенеративные. В регенеративных ТЭ продукты реакции подвергаются регенерации на восстановитель и окислитель, которые затем снова направляются в ТЭ.

Название элементы получают обычно по виду окислителя или восстановителя, например водородно-кислородные, воздушно-метанольные, перекисно-водородно-гидразиновые.

По рабочей температуре ТЭ классифицируются на низкотемпературные, среднетемпературные и высокотемпературные.

Рабочая температура элемента выбирается в зависимости от свойств выбранного электролита. К электролиту предъявляют следующие требования: высокая ионная проводимость; отсутствие электронной проводимости; химическая стойкость; наличие водород- или кислородсодержащих ионов.

В соответствии с этими требованиями принято следующее деление ТЭ по электролиту: элементы с кислотой, щелочью, расплавленными карбонатами и твердыми окислами.

Наибольшее распространение получили низкотемпературные (рабочая температура ниже 423 К) ТЭ с жидким электролитом. В качестве электролита используются концентрированные растворы кислот и щелочей. Топливом в низкотемпературных ТЭ обычно служит водород, окислителем – кислород или воздух.

В щелочных электролитах, как правило, предпочитают применять гидроокись калия, а не натрия. Это вызвано меньшей эффективностью кислородных электродов в растворах NaOH по крайней мере при обычных условиях работы и более низкой удельной проводимости раствора NaOH. В кислых электролитах проблема коррозии металлов более острая, чем в щелочных электролитах. Имеется мало материалов, стойких к агрессивному действию этих кислот в сильной окислительной среде на кислородном электроде. Помимо газообразных реагентов в низкотемпературных ТЭ применяется жидкое топливо (гидразин, спирт) и окислитель (перекись водорода). Жидкий электролит находится в свободном состоянии либо пропитывает поры мелкопористого электролитоносителя, обычно изготовленного из асбеста. В этом случае электролит удерживается в неэлектропроводящей пористой матрице капиллярными силами. Основные требования к матрице: высокая пористость и малый размер пор, хорошая смачиваемость электролитом, достаточная механическая прочность, способность выдерживать соответствующие интервалы температур, высокое удельное электрическое сопротивление, химическая инертность по отношению к электролиту. Функции переноса ионов (ОН-, Н+) при работе низкотемпературного ТЭ могут быть осуществлены при помощи твердого электролита – ионообменных мембран. Применение электролитоносителей и ионообменных мембран позволяет существенно упростить конструкцию ТЭ и повысить их удельные массогабаритные характеристики. Однако в подобных системах возникают серьезные трудности, связанные с обеспечением материального баланса при длительной работе.

В низкотемпературных ТЭ для активации электродов используют катализаторы и дефицитные материалы. При увеличении рабочих температур возможно значительное снижение необходимого количества катализатора, а также применение для активации менее дефицитных материалов.

В низкотемпературных элементах не удается использовать природные вида топлива: нефть и продукты ее переработки, уголь и природный газ (метан) из-за высокой поляризации. Проблема использования этих видов топлива решается по двум направлениям: путем применения высокотемпературных элементов и путем предварительной химической обработки топлива с целью получения электрохимически активных веществ.

Для развития современных представлений о работе ТЭ большое значение имели исследования Ф. Бэкона в области среднетемпературных (423-523 К) водородно-кислородных –щелочных систем. Однако в настоящее время работы в этом направлении практически прекращены из-за сложных коррозионных и конструктивных проблем и сравнительно низких удельных характеристик среднетемпературных ЭХГ. В то же время продолжаются интенсивные исследования среднетемпературных ТЭ с кислым электролитом (серная, фосфорная кислоты), поскольку в них отсутствует проблема карбонизации электролита и могут быть использованы конвертированные водород и кислород воздуха.

Принципиальным преимуществом высокотемпературных ТЭ (рабочая температура более 573 К) является возможность окисления в них с приемлемыми скоростями дешевого топлива (углеводородов, спиртов, аммиака и т. п.) и кислорода воздуха. В качестве электролита в таких ТЭ используются расплавы карбонатов, а также смесь окислов циркония, кальция и иттрия в твердом состоянии. К сожалению, эти системы пока не поддаются технической реализации из-за высоких скоростей коррозии, трудностей с подбором материалов для изготовления электродов, конструктивных узлов, созданием электролита со стабильными характеристиками, отсутствия способа соединения твердых деталей, испытывающих термическое расширение.

Выбор топлива (восстановителя) и окислителя для ТЭ определяется типом и назначением ТЭ и предъявляемыми к нему требованиями. ЭДС, удельная мощность и энергия ТЭ возрастает с увеличением потенциала окислителя в сторону положительных значений и потенциала восстановителя в сторону отрицательных значений. Удельная энергия ТЭ возрастает с увеличением удельной емкости (количества энергии, высвобождаемой при электрохимическом превращении единицы массы вещества) окислителя и восстановителя. Удельная мощность ТЭ в значительной степени зависит от электрохимической активности восстановителя и окислителя, т. е. скоростей их электрохимического превращения на электродах. Целесообразность использования того или иного реагента в ТЭ также зависит от стоимости и доступности этого реагента.

При разработке электродов для различных типов ТЭ необходимо учитывать особенности их эксплуатации. Как уже отмечалось, электродные процессы при работе ТЭ включают: диффузию реагирующих частиц к месту реакции; адсорбцию реагирующих частиц; электронный переход; промежуточные химические реакции; отвод продуктов реакции. Помимо обеспечения эффективного протекания всех упомянутых стадий электрод должен быть стабильным при длительной работе и хранении, обладать механическими свойствами, позволяющими использовать его в соответствующей конструкции.

Другие типы ТЭ.

Могут быть использованы и твердые электролиты – вещества, обладающие ионной проводимостью, имеющие ионное строение. Перемещение ионов в них происходит из-за имеющихся в кристалле участков с минимумом потенциальной энергии (потенциальных ям), куда могут попадать колеблющиеся около своих положений равновесия ионы. В освободившийся узел кристаллической решетки (дефект) может перейти другой ион, соответственно ион передвинется на его место. С ростом температуры вероятность перехода ионов и дефектов в кристаллической решетке растет. При наложении электрического поля хаотическое движение ионов и дефектов принимает направленный характер: ионы и дефекты движутся в разных направлениях.

Электролиты в таких ТЭ обладают приемлемой электрической проводимостью лишь при 1200 К и выше, поэтому ТЭ с твердыми электролитами работают обычно при 1200-1300 К. В высокотемпературном ТЭ в качестве горючего может применяться не только водород, но и углеводороды, например метан или пропан.

Эффективное применение ТЭ.

В настоящее время принципиально доказана возможность непосредственного превращения некоторых видов топлива в ТЭ и их химической энергии в электрическую с практическим КПД до 75-90%. Но возникает обратная задача: окисляя на аноде какое – либо органическое вещество, например тот же углеводород или неорганические соединения, получать не только электроэнергию во внешней цепи, но и продукт, представляющий самостоятельную ценность. Таким путем можно получать различные органические и неорганические соединения не только без затрат электрической энергии, но даже с попутным получением ее. О принципиальной возможности решения этой проблемы свидетельствует простейший пример работы ТЭ на основе водорода и кислорода. При работе такого элемента, как мы видели, продуктом реакции, в результате которых во внешней цепи ТЭ образуется электрический ток, является вода. В некоторых случаях, например в условиях космических полетов, этот процесс может оказаться исключительно полезным, так как наряду с электрической энергией, необходимой для питания систем корабля, можно непрерывно получать пригодную для питья воду. Исследования топливных элементов системы «Джеминай» в США, предназначенных для космических кораблей, показали, что при мощности элемента 2 квт будет образовываться 0,453 кг воды на 1 квт⋅ч выработанной электроэнергии.

В топливном элементе одновременно с электроэнергией можно получить и ряд ценных органических соединений. Например, если взять два пористых угольных сосуда, погрузить их в крепкий раствор щелочи и затем через поры одного из этих сосудов пропускать воздух, а другого – изопропиловый спирт, то спирт будет окисляться до ацетона (когда угольные сосуды короткозамкнуты). Чтобы окисление спирта на аноде подобного ТЭ протекало с большей скоростью, на пористый угольный сосуд предварительно наносят катализатор (порошкообразные родий и платину), а температуру раствора поддерживают около 70оС. В таком топливном элементе спирт «сгорает» до ацетона с выходом около 100%, а во внешней цепи элемента течет ток силой 0,35-0,5А.

Для получения в топливном элементе кетонов можно использовать более простое и дешевое сырье – углеводороды.

Топливные элементы имеют важные достоинства, обеспечивающие им широкую перспективу использования. По сравнению с гальваническими элементами топливные элементы имеют более высокие мощности и энергии, приходящиеся на единицу веса.

Отсутствие движущихся частей и, соответственно, бесшумность, а также компактность топливных элементов обеспечивают им широкую перспективу применения в военной технике и подводном флоте.

Список использованной литературы.

1. Э.Э. Шпильрайн, А.П. Севастьянов «Электрохимические генераторы и фотоэлектрические преобразователи». Москва 1985г.
2. Н.В. Коровин, Э.Л. Филиппов «Электрохимические процессы». Москва 1973г.
3. А.И. Левин «Теоретические основы электрохимии». Издательство «Металлургия» Москва 1972г.
4. Н.П. Федотьев, А.Ф. Алабышев «Прикладная электрохимия». Издательство «Химия» Ленинградское отделение 1967г.