

УДК 621.352.6

В.А. АНДРЕЕВ, ассистент (КузГТУ)
А.В. БЕЗБОРОДОВ, студент гр. ЭПм-171 (КузГТУ)
И.Н. ПАСКАРЬ, старший преподаватель (КузГТУ)
г. Кемерово

КОНСТРУКЦИЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Химический источник тока, в котором реагенты хранятся вне элемента и подаются в него в процессе работы, а продукты реакции затем удаляются, и в котором электроды не участвуют в химической реакции, называется топливным элементом (ТЭ). Топливный элемент (рис. 1) состоит из двух электродов с электродными камерами и электролита между ними. На топливном электроде – аноде – происходит реакция электрического окисления топлива (восстановителя), как правило водорода. На катоде протекает электрохимическое восстановление окислителя – кислорода. Электроды в ТЭ служат для проведения электрохимических реакций, подвода или отвода электронов. В электролите происходит движение как положительно, так и отрицательно заряженных частиц. Электролит также служит для разделения окислителя и восстановителя. При работе ТЭ катод и анод замыкаются проводником первого рода, по которому электроны двигаются от анода к катоду, совершая на своем пути работу.

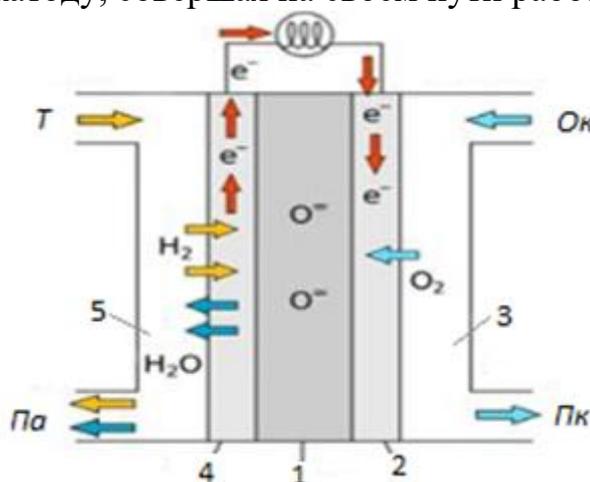


Рисунок 1. Схема ТЭ: 1 – электролит; 2 – катод; 3 – катодная камера; 4 – анод; 5 – анодная камера; Т - топливо; Ок – окислитель; Па и Пк – продукты анодных и катодных реакций.

Конструкция топливных элементов (ТЭ) зависит от применяемого в них электролита или ионного проводника. ТЭ разделяют на шесть основных типов (в скобках приведены английские названия ТЭ):

– ЩТЭ – топливные элементы со щелочным электролитом (Alkaline fuel cells – AFC).

– ТПТЭ – топливные элементы с твердополимерным электролитом ТЭ с протонно-обменной мембраной (Proton-exchange membrane fuel cell – PEMFC).

– МТЭ – метанольные топливные элементы (Direct-methanol fuel cell – DMFC).

– ФКТЭ – топливные элементы с фосфорнокислым электролитом (Phosphoric-acid fuel cells – PAFC).

– РКТЭ – топливные элементы с расплавленным карбонатным электролитом (Molten-carbonate fuel cells – MCFC).

– ТОТЭ – топливные элементы с твердооксидным электролитом (Solid-oxide fuel cells – SOFC).

Первым ТЭ, который вышел за пределы лаборатории был ЩТЭ. В качестве электролита в них применяется, как правило, 50 %-ный раствор КОН. ТЭ комплектуются никелевыми гидрофильными или гидрофильно-гидрофобными электродами, содержащими либо скелетные никелевые (на аноде) и серебряные (на катоде), либо платиновые – (на катоде) и платино-палладиевые (на аноде) катализаторы.

Топливом для ЩТЭ является чистый водород (т.е. с минимальным количеством примесей), что является существенным недостатком данного типа ТЭ. В связи с этим, интерес изобретателей к ЩТЭ несколько утих.

В следующем типе ТЭ электролитом или ионным проводником является ионообменная мембрана (твердый полимер) с проводимостью по протонам. Одной из самой используемых в настоящее время мембран, является разработанная американской компанией Dupont de Nemours перфторированная ионообменная мембрана, которой присвоили коммерческое название «Нафион» (Nafion).

Мембрана «Нафион» получила широкое распространение благодаря своим характеристикам: высокие химическая и механическая стойкости при температурах до 150 °С, высокая электрическая проводимость, газонепроницаемость и небольшая толщина (0,05÷0,35 мм).

Катализатором катода является платина (0,5÷1 мг/см²) на углеродном носителе, обычно саже, имеющей высокую удельную поверхность (75 м²/г). Для обеспечения контакта катализатора с электролитом в активный слой вводят ионопроводящий полимер, например раствор полимера перфторсульфоновой кислоты в органическом растворителе или водный раствор полимера концентрацией 1÷1,3 мг/см². Активный слой анода отличается от катодного сниженным до 0,25÷0,5 мг/см² содержанием платины.

Частным случаем твердополимерного топливного элемента по сути своей является МТЭ. Как и в случае ТПТЭ, в состав анодов для МТЭ кроме катализатора входит иономер, получаемый растворением полимера «Нафион» в 15 %-ном растворе спирта с его последующим испарением.

Состав и структура электродов МТЭ отличается от состава и структуры электродов ТПТЭ более высоким содержанием платины в катализаторе.

Идея топливных элементов с фосфорнокислым электролитом (ФКТЭ) была предложена еще в 60-е годы американскими инженерами. В качестве электролита используется 98÷100 %-ная фосфорная кислота в матрице из карбида кремния со связующим фторопластом. Преимущество концентрированной фосфорной кислоты по сравнению с другими неорганическими электролитами является саморегулирование отвода воды, потому матрица с фосфорной кислотой не может быть пересушена при продувке газов. К тому же концентрированная фосфорная кислота менее коррозионно-активна по сравнению с другими неорганическими кислотами.

Повышение рабочей температуры ТЭ позволяет отказаться от дорогих платиновых катализаторов, в них, как правило, применяются никелевые электроды, к тому же снижается поляризация электродов и чувствительность катализаторов к ядам.

К высокотемпературным ТЭ относится топливный элемент с расплавленным карбонатным электролитом. Электролитом обычно служит расплавленная смесь карбонатов лития и калия в соотношении 62:38 % молярных долей или карбонатов лития и натрия в соотношении 50:50 % молярных долей в порах матрицы из алюмината лития LiAlO_2 .

Еще одним высокотемпературным ТЭ является топливный элемент с твердооксидным электролитом. Электролит выполнен из керамического материала – диоксид циркония ZrO_2 , который стабилизируется триоксидом иттрия Y_2O_3 . Применение данного электролита обусловило температурный диапазон работы ТОТЭ – 900÷1000 °С, так как при температурах ниже 900 °С электрическая проводимость на основе ZrO_2 падает практически до нуля.

Толщина электролита зависит от конструкции ТЭ и составляет несколько десятков микрон. Благодаря высокой рабочей температуре ТОТЭ как и РКТЭ не нуждаются в катализаторах из дорогих металлов. Работа на повышенных температурах ограничивает применение ТОТЭ в технике. В связи с этим учеными решается проблема снижения рабочих температур данного ТЭ. На сегодняшний день созданы ТОТЭ, работающие при температуре 600 °С.

Каждый из перечисленных топливных элементов имеет свои определенные технические параметры (табл. 1), позволяющие применять ТЭ в некоторых областях народного хозяйства. Периодически выпускаются многочисленные экземпляры различных технических устройств, питающихся от ТЭ, хотя, следует заметить, в весьма широком диапазоне, от маломощных портативных установок (например, ноутбук) до космических аппаратов. Предполагается даже использовать топливные элементы, в частности ТОТЭ, в качестве катодной защиты газо- и нефтепроводов.

Таблица 1

Технические параметры основных типов топливных элементов

Технические параметры	ТЭ					
	ЩТЭ	ТПТЭ	МТЭ	ФКТЭ	РКТЭ	ТОТЭ
Электролит	КОН 30÷40 %	ИОМ	ИОМ	H ₃ PO ₄ 98%	Li ₂ CO ₃ + + K ₂ CO ₃	ZrO ₂ + + Y ₂ O ₃
Рабочая температура, °С	80÷97	70÷90	27÷110	190÷217	620÷700	900÷1000
Топливо	Чистый H ₂	Технический H ₂	CH ₃ OH	Технический H ₂	H ₂ +CO, CH ₄	H ₂ +CO, CH ₄
Материал анода	Ni или C+Pt	Pt+C или Pt+Ru	C+Pt+Ru	Pt+C	Ni+Cr	Ni+ ZrO ₂
Материал катода	Ni или C+Pt	Pt+C	Pt+C	Pt+C	NiO+Li ₂ O	La _x Sr _(1-x) MnO ₃
Плотность тока, кА/м ²	1,5÷3	2÷5	1÷2	2,5÷3,5	1,5÷2	2÷4
Напряжение, В	0,75÷0,9	0,75÷0,8	0,5÷0,6	0,65÷0,75	0,7÷0,8	0,7÷0,75
Ресурс, ч	До 10 000	До 20 000	-	До 50 000	До 20 000	До 50 000
Преимущественное применение	Космические аппараты	Мобильные, портативные установки	Мобильные, портативные установки	Энергоблоки ТЭС	Энергоблоки ТЭС	Энергоблоки ТЭС

И все-таки, несмотря на накопленный за последние десятилетия теоретический материал и конструкторский опыт, ТЭ не получили широкого распространения в народном хозяйстве и все еще используются как опытные и несерийные образцы. Это связано, в первую очередь, с дороговизной их производства и с еще не полностью разгаданной природой этого источника энергии, поэтому, чтобы обеспечить повсеместное использование топливных элементов, ученым и конструкторам предстоит решить еще много сложных научных и технических задач.

Список литературы

1. да Роза, А. Возобновляемые источники энергии. Физико-технические основы: учебное пособие [Текст] / А. да Роза; пер. с англ. под редакцией С.П. Малышенко, О.С. Попеля. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект». – М.: Издательский дом МЭИ; 2010. – 704 с.: ил. [Aldo Viera da Rosa. Fundamentals of Renewable Energy Processes. Elsevier Academic Press. Stanford, 2005]
2. Коровин, Н.В. Топливные элементы и электрохимические установки [Текст] / Н.В. Коровин. – М.: Издательство МЭИ, 2005. – 208 с.: ил.

3. Коровин, Н.В. Электрохимическая энергетика [Текст] / Н.В. Коровин. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 264 с.

4. Чирков, Ю.Г. Любимое дитя электрохимии [Текст] / Ю.Г. Чирков. – М.: Знание, 1985. – 176 с.

5. Элверс, Б. Топлива. Производство, применение, свойства. Справочник [Текст] / пер. с англ. под ред. Т.Н. Митусовой. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2012. – 416 с. [Barbara Elvers. Handbook of Fuels. Energy Sources Transportation. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, 2008]

6. Юсти, Э., Винзель, А. Топливные элементы [Текст] / пер. с нем И.Г. Гуревича, Л.А. Матусевич, В.Ш. Паланкера, А.И. Яременко; пер. с англ. Е.Г. Кузнецовой; под ред. акад. А.В. Лыкова и проф. В.С. Багоцкого. – М.: Мир, 1964. – 480 с. [Eduard W. Justi, August W. Winsel. Kalte Verbrennung. Fuell Cells. Franz Steiner Verlag GmbH. Wiesbaden, 1962]