

УДК 532.528.5:537.56:661.96

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ РАЗРАБОТОК ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ПРИНЦИП ИХ ДЕЙСТВИЯ

Күмісбек Арайлым Талғатқызы¹, Жеткенбай Алматы¹

kumisbekova.a@mail.ru

¹Магистрант ЕНУ им. Л.Н.Гумилева, г. Нур-Султан, Казахстан
Научный руководитель – Бекмырза К.Ж

Топливные элементы – это электрохимические устройства, преобразующие разницу химической энергии связей атомов, при перестройке молекул во время протекания электрохимической реакции (реакции с пространственным переносом заряда) топлива и окислителя, в электрическую. Данные устройства характеризуются динамичностью отклика, быстрым запуском, экологической безопасностью, высоким коэффициентом эффективности преобразования энергии и низким уровнем шума[1].

В топливных элементах, как и в гальванических, химическая энергия переводится в электрическую. Отличие состоит в том, что в ТЭ осуществляется постоянная, непрерывная и раздельная подача топлива и окислителя к ячейке, в которой они реагируют на электродах,

что, в идеале, могло бы означать бесконечный ресурс работы. К сожалению, на практике ресурс работы ТЭ оказывается конечным, причем, на данном этапе развития технологии, именно повышение времени работоспособности ТЭ принципиально необходимо для обеспечения самой возможности их более широкого практического внедрения и использования.

Принцип работы рассмотрим на примере водородно-воздушного ТЭ с протонпроводящей мембраной. Мембранно-электродный блок (МЭБ) подобного типа ТЭ представлен на Рис. 1. Топливо (водород) и окислитель (воздух) подаются к электродам, которые разделены электролитом (мембраной). Структура электродов пористая, что позволяет с одной стороны электролиту, а с другой – газу проникнуть внутрь электрода. Это необходимо, чтобы обеспечить максимально расширенную область контакта между электролитом, катализатором электрода и газом (трехфазная граница).

В качестве катализатора часто используют платину и ее сплавы с другими металлами. Платина является наиболее активным электрокатализатором среди чистых элементов, однако ее использование приводит к значительному увеличению стоимости электродов.

Электрохимическая реакция, протекающая в водородном ТЭ является реакцией образования воды из водорода и кислорода.



На аноде ТЭ происходит реакция окисления топлива: молекулы водорода адсорбируются и ионизируются, высвобождая электроны и протоны H^+ :



На катоде происходит реакция восстановления окислителя: кислород реагирует с электронами, взятыми с электрода и с протонами, пришедшими из электролита:

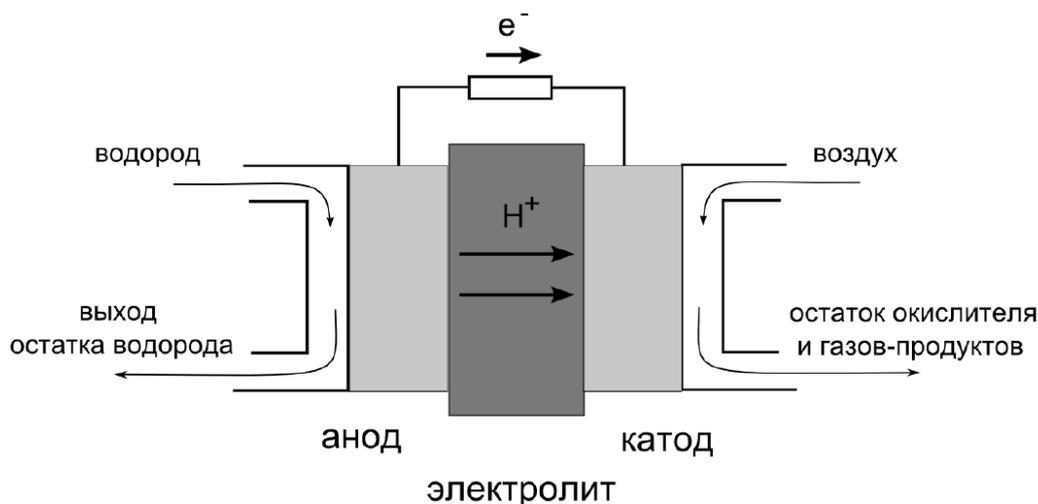


Рисунок 1 – Схема и принцип работы МЭБ водородного ТЭ

В результате этих двух полуреакций между электродами возникает разность потенциалов, и, если их соединить через нагрузочное сопротивление, можно, снимая некоторый ток, отбирать производимую ТЭ мощность. Как и в любом элементе для преобразования химической энергии в электрическую, электродвижущая сила элемента

определяется изменением свободной энергии в ходе реакции, в данном случае, образования молекулы воды[2].

Действительно, максимальная энергия, которую можно получить от реакции в ТЭ (при $P = \text{const}$, $T = \text{const}$) в виде работы, равна изменению свободной энергии Гиббса, ΔG , в ходе реакции. ΔG связана с электродвижущей силой элемента E простой зависимостью:

$$\Delta G = -nFE, \quad (1.4)$$

где F – число Фарадея. Число электронов n , проходящих через внешнюю цепь вследствие одного события реакции (1.1) равно 2.

Чтобы учесть влияние давления газовых реагентов, выразим разницу энергии Гиббса для реакции (1.1) через химический потенциал ($G=\mu N$), а также воспользуемся уравнением для химического потенциала идеального газа,

$$\mu=\mu_0+RT\ln P, \quad (1.5)$$

где, μ_0 – значение химического потенциала при давлении 1 атм., R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, а P – относительное давление. При рассмотрении реакции (1.1), получаем $N_{H_2} = N_{H_2O} = 1$, а $N_{O_2} = 1/2$. Тогда, можно переписать соотношение (1.4) в следующем виде:

$$E=E_0+RT_nF\ln PH_2 \cdot PO_2^{1/2} PH_2O, \quad (1.6)$$

Где, E_0 соответствует ЭДС при реакции, протекающей при давлениях реагентов в 1 атм, и называется стандартной ЭДС элемента. Из уравнения (1.6) видно, что ЭДС ТЭ зависит от температуры, а также от давления реагентов. Значение стандартной ЭДС для водородно-воздушного ТЭ подсчитано из известной при стандартных условиях для реакции (1.1) ΔG и равно 1,23 В (при атмосферном давлении и температуре в 20°C).

Основной характеристикой производительности (эффективности работы) МЭБ является его вольтамперная характеристика (ВАХ), (Рис. 2)

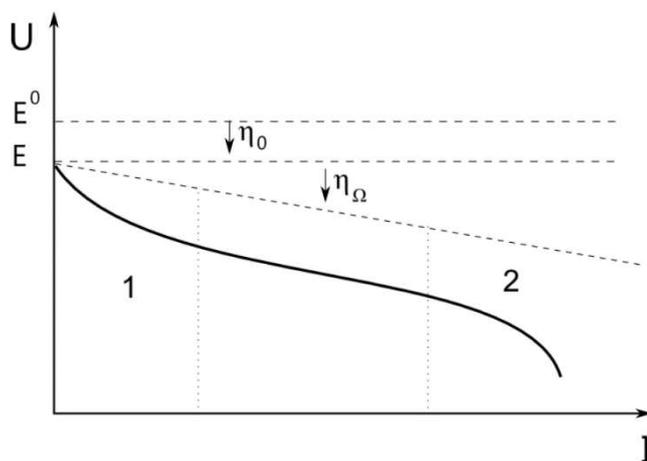


Рисунок 2 – Типичная вольтамперная характеристика ТЭ. U – напряжение на ТЭ, I – ток, снимаемый с ТЭ, E_0 – теоретическое стандартное значение э.д.с., E – реальное НРЦ, η_0 – поляризация, вызванная кроссовером и внутренними токами, η_Ω – омическая поляризация, 1 – зона доминантного влияния на ход ВАХ медленной кинетики кислородной полуреакции, 2 – зона доминантного влияния на ВАХ ограничений массопереноса

Математическую зависимость, описывающую данную вольтамперную характеристику, можно представить в следующем виде:

$$V(I) = E_0 - \eta_0 - \eta_{\text{кин}}(I) - \eta_{\Omega}(I) - \eta_{\text{масс}}(I). \quad (1.7)$$

Отметим основные закономерности хода вольтамперной характеристики[3].

Во-первых, даже при нулевом отнимаемом от ТЭ токе, напряжение разомкнутой цепи существенно меньше равновесного термодинамического значения 1,23 В, определяемого изменением свободной энергии в реакции окисления водорода до воды (для фосфорнокислотных ТЭ с полимерной матрицей оно составляет около 0,9–0,95В). Основной вклад в это уменьшение напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) дает кроссовер (т.е. сквозной транспорт реагентов) и внутренние токи.

Во-вторых, при малых токах на кривой ток-напряжение наблюдается нелинейный участок снижения напряжения с ростом тока. Такое смещение обусловлено медленной кинетикой кислородной реакции. Скорость водородной реакции в этих условиях на несколько порядков выше, поэтому при малых и нулевых токах анод можно считать слабо поляризованным. Медленная кинетика кислородной реакции и значительное активационное перенапряжение катода проявляются в том, что при малых токах напряжение на МЭБ достаточно хорошо описывается тафелевской зависимостью, которую можно представить в форме:

$$V = E - b \cdot \lg i / i_0, \quad (1.8),$$

где E – равновесное значение потенциала катода относительно водородного электрода (анода), V и i – текущие значения напряжения на ТЭ и тока, b – тафелевский наклон, i_0 – ток обмена катода. Заметим, что даже при токе через внешнюю цепь равно нулю, через катод протекают внутренние токи. В реальных ТЭ внутренние токи катода значительно превышают i_0 . Таким образом, при нулевом полезном токе ТЭ величина напряжения на МЭБ оказывается занижена по сравнению с равновесным значением.

В-третьих, при промежуточных токах снижение напряжения с ростом тока линейно, как в законе Ома для полной цепи с источником тока с независимым от тока внутренним сопротивлением. В-четвертых, нелинейный участок с резким падением напряжения при больших токах обусловлен резко усиливающимися транспортными потерями, связанными с подводом и отводом как реагентов, так и продукта реакции в электродах.

Зависимость мощности от тока из вольтамперной кривой получают умножением значения величины отнимаемого тока на соответствующее ему значение напряжения. Все описанные механизмы потерь снижают отводимую мощность ТЭ и, следовательно, снижают эффективность ТЭ.

В настоящее время известен широкий спектр систем ТЭ. Стандартная система их классификации оперирует используемым в ТЭ электролите. По этому признаку, как правило, различают: 1) твердополимерные ТЭ (ТПТЭ), 2) щелочные ТЭ (ЩТЭ), 3) фосфорнокислотные ТЭ (ФКТЭ), 4) расплавкарбонатные ТЭ (РКТЭ), 5) твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ).

Диапазон рабочих температур ограничивается типом МЭБ. Выше мы перечислили типы ТЭ по порядку увеличения рабочей температуры. Повышение рабочей температуры положительно сказывается на производительности ТЭ за счет ускорения скоростей электрохимических реакций, а также снижает требование к чистоте топлива. Для низкотемпературных ТЭ, например ТПТЭ, необходим высокочистый водород, поскольку при низких рабочих температурах незначительные следовые примеси окиси углерода (СО) значительно ухудшают работу платинового электрокатализатора. При более высоких рабочих температурах требования на чистоту используемого топлива смягчаются.

Список использованных источников

1. Larminie J. Fuel Cell Systems Explained / James Larminie, Andrew Dicks, – 2-е изд. // John Wiley & Sons Ltd – 2003.
2. Vielstich, W. Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications, volume 1/ Vielstich W., Arnold Lamm, Hubert A. Gasteiger // Wiley – 2003.
3. Haile, S.M. Fuel cell materials and components / Haile, S.M. // *Acta Materialia* – 2003 – V.51. – P.5981.