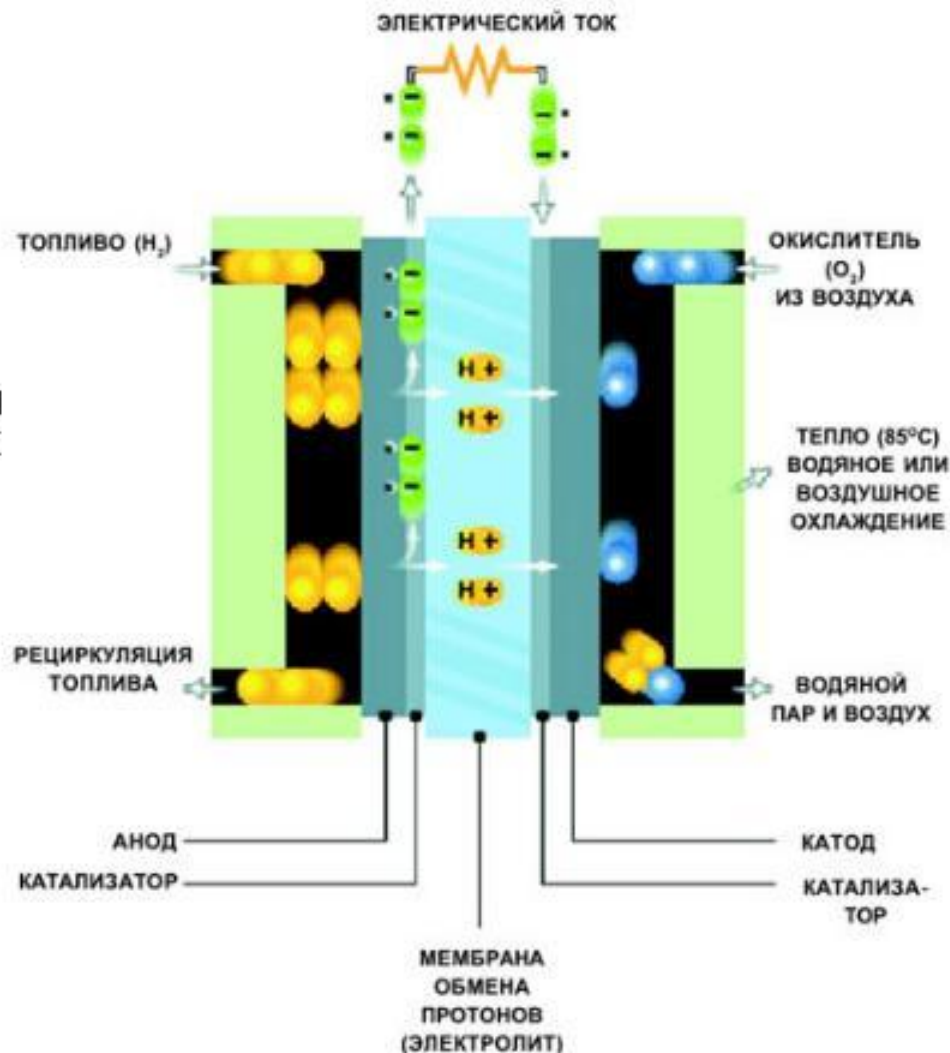


# Топливный элемент (ТЭ)

- 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:
$$\text{H}_2 - 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}^+ \quad (1)$$
- Катодная реакция:
$$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} \quad (2)$$
- Токообразующая реакция:
$$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} \quad (3)$$



# Топливный элемент: сравнение с гальваническим элементом и аккумулятором



Гальванический элемент («батарейка») – работает, пока не израсходуются реагенты



Аккумулятор – требует периодической подзарядки

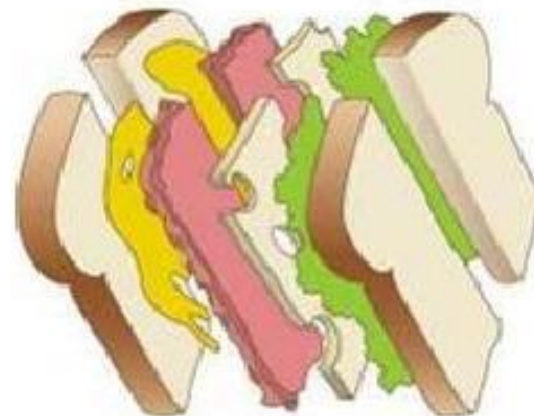
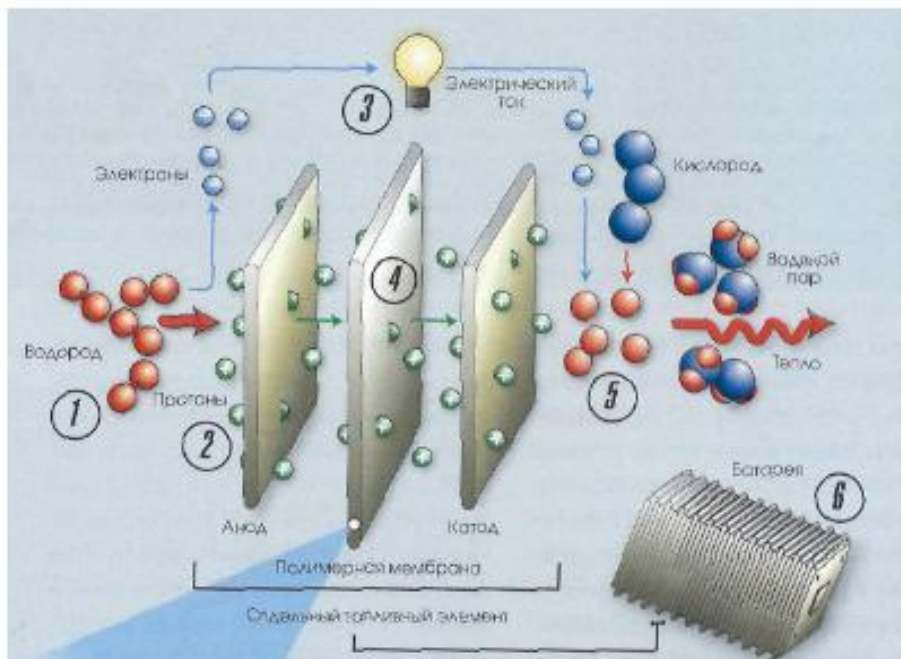


может работать неограниченное время, пока в него подаются реагенты и отводятся продукты реакции

# Энергоэффективность топливного элемента

- Максимальный коэффициент полезного действия  
**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  
 $\Delta S$  - изменение энтропии при окислении топлива (определяется балансом превращения газов, участвующих в токообразующей реакции)  
**к.п.д. (макс.) =  $1 + T\Delta S / Q$**
- В зависимости от знака при  $\Delta S$  электрохимическим путем можно получить как больше, так и меньше энергии, чем это соответствует тепловому эффекту сгорания топлива

# Конструкция топливного элемента

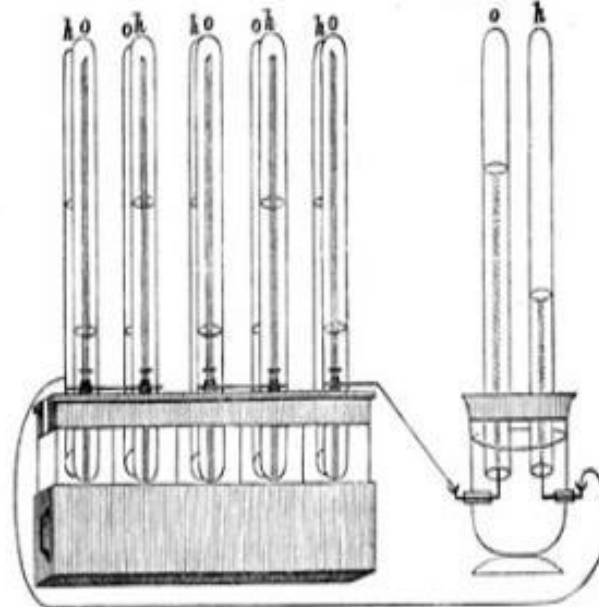




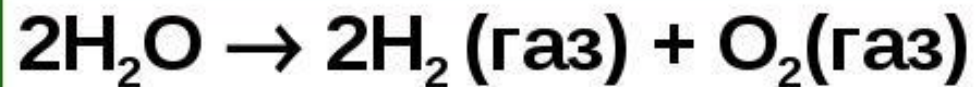
# Открытие топливного элемента



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 индустриальные 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

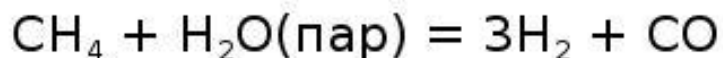


## Новая эра в развитии топливных элементов

- 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**»

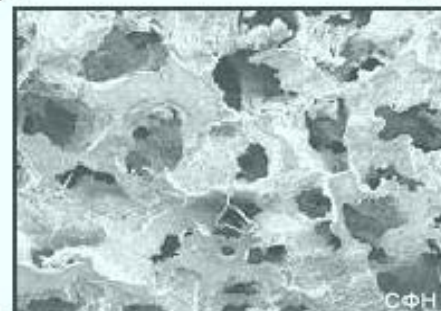
# Водород – идеальное топливо для топливного элемента

- 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».



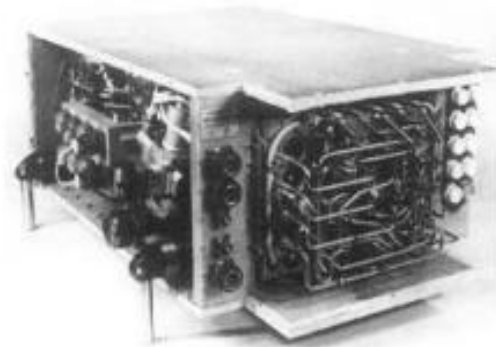


# Минусы водородных автомобилей на топливных элементах

- 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

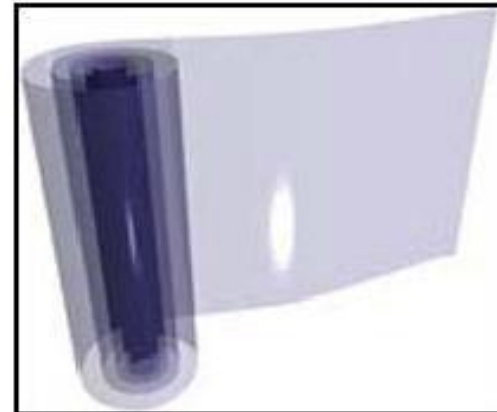
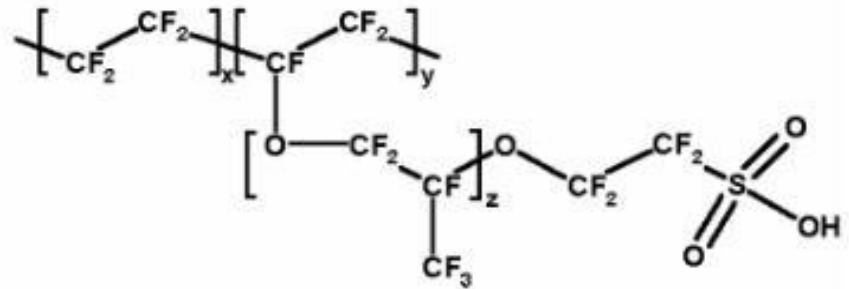
# Низкотемпературные кислотные ТЭ

- 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

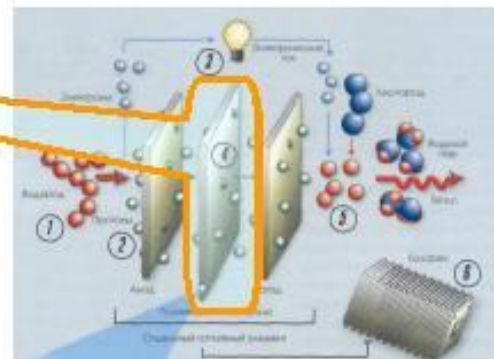
- Полимерная мембрана Nafion, применяемая в твердополимерных топливных элементах, в США и Канаде производится фирмой «Дюпон»
- в России аналогичные мембраны МФ-4СК выпускает фирма «Пластполимер»





# 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**

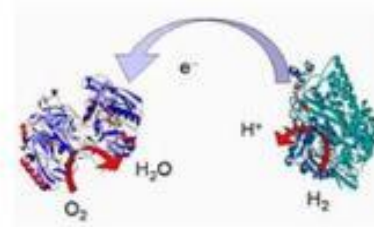


## Недостатки платиновых катализаторов

- 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 H <sup>+</sup> мембраной | Метанольные с H <sup>+</sup> мембраной | ТЭ на H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                                     | ТЭ на расплавах карбонатов | ТЭ на твердых оксидах |
|---------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--|--|----------------------------|-----------------------|
| Приложения    | Космос, транспорт, автономные системы |                                       |  | Стационарные установки, комбинированное получение электроэнергии и тепла |                            |                       |
| Рабочие T     | <100°                                 | 60-120°<br>(200°?)                    |  | 160-220°   | 600-700°                   | 800-1000°             |
| Мощность, кВт | 5-150                                 | 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 <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>  |
| Ион-переносчик   | ОН <sup>-</sup>  |
| Электроды        | Катод: Ni ( добавки Pt?)<br>Анод: Pt/C, Pt-Co/C, Pt-Pd/C   |
| Анодная реакция  | H <sub>2</sub> + 2ОН <sup>-</sup> → 2H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup>  |
| Катодная реакция | 1/2O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> → 2ОН <sup>-</sup>  |
| Проблемы         | Образование карбонатов:<br>C + O <sub>2</sub> → CO <sub>2</sub><br>CO <sub>2</sub> + 2ОН <sup>-</sup> → CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + H <sub>2</sub> O |

# Водородные ТЭ с H<sup>+</sup> проводящей мембраной

|                  |   |
|------------------|---|
| Электролит       | Ионообменная мембрана (поликислота)   |
| Реагенты         | H <sub>2</sub> , воздух (O <sub>2</sub> )   |
| Ион-переносчик   | H <sup>+</sup>  |
| Электроды        | Катод: Pt/C<br>Анод: Pt/C, Pt-Ru/C  |
| Анодная реакция  | $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$   |
| Катодная реакция | $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$   |
| Проблемы         | Отравление анодной Pt CO<br>Гидратация-дегидратация<br>Кроссовер (H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> ) |

# Метанольные ТЭ с H<sup>+</sup> проводящей мембраной

|                  |   |
|------------------|---|
| Электролит       | Ионообменная мембрана (поликислота)   |
| Реагенты         | CH <sub>3</sub> OH, воздух (O <sub>2</sub> )  |
| Ион-переносчик   | H <sup>+</sup>  |
| Электроды        | Катод: Pt/C<br>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 | $3/2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$                     |
| Проблемы         | Гидратация-дегидратация<br>Кроссовер (MeOH)   |

# ТЭ на фосфорной кислоте

|                  |   |
|------------------|---|
| Электролит       | $\text{H}_3\text{PO}_4$ (на тв. носителе – SiC и др.)                               |
| Реагенты         | $\text{H}_2$ , воздух ( $\text{O}_2$ )  |
| Ион-переносчик   | $\text{H}^+$  |
| Электроды        | Катод: Pt/C, Pt- $\text{WO}_3$ /C<br>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 ( $\text{H}_2 + \text{O}_2$ )<br>Отравление CO не так страшно (при 200°C) |



# ТЭ на расплавах карбонатов

|                  |  |
|------------------|--|
| Электролит       | $\text{LiKCO}_3$ , $\text{LiNaCO}_3$ на матрице<br>$\text{LiAlO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$          |
| Реагенты         | $\text{CH}_4$ , синтез-газ ( $\text{H}_2$ , $\text{CO}$ , $\text{CO}_2$ ), $\text{O}_2$              |
| Ион-переносчик   | $\text{CO}_3^{2-}$   |
| Электроды        | Катод: $\text{NiO}$ , $\text{LiFeO}_2$ и др.<br>Анод: $\text{Ni-Al}$ , $\text{Ni-Cr}$                |
| 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 $\text{NiO}$ в электролит; материаловедение, работа с горючими газами при высоких Т |

# ТЭ на твердых оксидах

|                  |   |
|------------------|---|
| Электролит       | $\text{ZrO}_2, \text{CeO}_2, \text{Y}_2\text{O}_3$  |
| Реагенты         | $\text{CH}_4$ , синтез-газ ( $\text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2$ ), $\text{O}_2$<br>или воздух       |
| Ион-переносчик   | $\text{O}_2^{2-}$   |
| Электроды        | Катод: $\text{LaSrMnO}_3$ , лантанидные перовскиты и др.<br>Анод: $\text{Ni}$ (+ $\text{NiO}$ ) 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.)<br>Долгосрочная стабильность материалов       |

# 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
- недостаточный срок службы