

УДК 541.13

*Г.С. ТОЙШИБЕКОВА, А.Б. БАЕШОВ*

## **ПРОБЛЕМЫ РАЗВИТИЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СОВРЕМЕННОМ ЭТАПЕ**

Проведен краткий литературный обзор о топливных элементах: место и назначение химических источников тока, история развития, классификация, преимущества и недостатки. Исследованы существующие проблемы и пути их решения в настоящее время. Предложена экспериментальная установка низкотемпературного водородно-кислородного топливного элемента.

В настоящее время топливные элементы используются в быту, в высоких технологиях, и аэро-

космической отрасли [1,2]. В направлении бытового применения: электростанции энергосбереже-

Таблица 1. Характеристики различных типов топливных элементов в космических кораблях

№ п/п	Автор, фирма	Активные вещества	Электроды		Размер, см	Температура, °С	Давление, атм	Э.Д.С., В	Плотность тока, мА/см <sup>2</sup>	Напряжение, В	Мощность	Вес, кг	Срок службы	
			Анод	Катод										
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	13	14	15	16
1.	Пратт-Уитни (США) [1]	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	85 % KOH	Ni, Pt катализатор	Ni, Au катализатор	*	200-260 0,3-0,4 МПа	*	200	*	500 Вт	*	1000 ч	
2.	Чемберс[2]	CO, O <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	W, Ag, Ni	W, Ag, Ni	*	700	1	1	50	*	*	*	
3.	Бэкон Ф. (Англия) [2]	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	KOH	Ni	Ni	*	200-240	27-40	1,01	200-500	*	5000	*	
4.	Юсти [2]		KOH	Ni	Ag	*	80	1	1,07	150-300	*	*	*	
5.	Union Carbide Corporation (США) [3]	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	9 н. KOH	Активированный уголь на Ni носителе с добавками Pt (1мг/см <sup>2</sup> )	Активированный уголь на Ni носителе со шпинелями Ag, Pt	13×15	50-65	1,5	1,1	200-500	0,82- 0,76	120 Вт	1,8	3000-6000 ч при 50 мА/см <sup>2</sup>
6.	Union Carbide Corporation (США) [3]	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	9 н. KOH	Гидрофобизирован ный уголь на Ni носителе с добавками Pt (1мг/см <sup>2</sup> )	Гидрофобизирован ный уголь на Ni носителе со шпинелями Ag, Pt	30×35	0,05÷0,25×	65	*	*	50-100	0,85-0,8	50 Вт/кг	*

7.	General Electric Company (США) [3]	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8,8 мг Pt/cm <sup>2</sup>	8,8 мг Pt/cm <sup>2</sup>	20 × 30	20-30	1	1,08	3-30	0,8-0,5	1000 Вт	66	До 150 А·ч/см <sup>2</sup>
8.	ACEA (ШВЕЦИЯ) [3]	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	30 % KOH	Спеченый Ni с NiB (борид никеля)	Спеченый Ni с Ag или PdAg	300 (тай-бэй)	70-80	*	*	80-120	0,7	1000 Вт	*	4000 ч
9.	Алис-Чамперс (США) [3]	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	Аббестовая мемброна, 30 % KOH	Спеченый Ni с Pt и Ag	Спеченый Ni с Pt или Ag	15,9 × 10,8	90-95	*	*	100	0,935	75 Вт/кг	11,3	2000 ч
10.	Алис-Чамперс (США) [3]	Гидразин, O <sub>2</sub>	27% KOH и 3- 6% гидразина	Ni, Cd	Ni, Cd	*	100-80	*	*	50-200	*	*	*	До 6 ч
11.	Кепнор [2]	Na, Hg, O <sub>2</sub>	5 н. NaOH	Стальной цилиндр с пленкой амальгами, Ag	*	*	90-60	*	*	50 кВт/м куб	*	*	*	*

\* Данные, которыми мы не располагаем.

ния (отопление, вентиляция, источники энергии жилых помещений), энергетические установки в транспортной промышленности. В области высоких технологий как источники электроэнергии в мобильных устройствах (компьютеры, различные телефоны). В любом случае приоритетный интерес к топливным элементам, как к химическому источнику тока, вызван тем, что стационарные топливные элементы, могут быть представлены как переносимые источники электроэнергии.

Как показывает история, технические революции являются следствием веяний времени. Бурное развитие топливных элементов (ТЭ) пришлось на конец 50-х и начало 60-х годов прошлого столетия. Период начала холодной войны сопровождался развитием аэрокосмической промышленности. Необходимо было разработать стационарный источник электроэнергии для космических кораблей. Их технические характеристики приведены в таблице 1. Характеристики некоторых ТЭ, изобретенных с начала этого столетия приведены в таблице 2.

Те страны, которые были «пионерами» в области изучения водородной энергетики, осознавая рентабельность развития этого источника энергии, в настоящее время занимаются дальнейшим его исследованием. С начала нового столетия идет новый скачок исследования в этой сфере. Дефицит источников энергии, загрязненность атмосферы и будущее человечества привели к поиску нового разумного, экономичного и экологически чистого источника энергии. Сейчас существует очень много межгосударственных союзов, которые решают на теоретическом (симпозиумы, конференции, издательства) и практическом (союзы, организации, проекты) уровнях проблемы экологически чистых источников электроэнергии. Это в основном проблема водородной энергетики. Компания General Motors (GM) вложила более одного миллиарда долларов в разработки, которые проводились в научно-исследовательских центрах в Германии, Японии и США с целью создания водородных топливных элементов, которые можно было бы использовать в промышленных масштабах для автомобилей [6]. Промышленное производство водорода только начинается, и страны Северной Америки и Тихоокеанского пояса заняли доминирующую позицию в исследованиях, разработках и внедрении. Множество компаний развивают водородную энер-

гетику, будучи многонациональными и способными к глобальному развитию и применению. Европа также претендует на уверенное лидерство и политическую обстановку, при которой эта индустрия будет процветать.

В октябре 2002 создана Экспертная Группа по технологиям получения водорода и топливным элементам [7]. Экспертная группа, включила 19 представителей различных научных и промышленных организаций, органов государственной власти и потребителей Переход энергетики Европы от использования ископаемых топлив, характерного для 20-го века, в новую эру, обеспечивающую водородом, дополнительными энергоснабжающими и источниками, потребует тщательного стратегического планирования.

На рисунке 1 изображено, каким видит Европейская Группа энергетическое будущее на своей Земле [8].

Машиностроительные компании Hyundai, Ford, General Motors, Toyota, Honda производят экспериментальные образцы на топливных элементах [8]. С появлением автомобиля на топливных элементах четвертого поколения - Chevrolet Equinox Fuel Cell - компания GM в сентябре 2006 года объявила о том, что она будет располагать самым большим парком легковых автомобилей на топливных элементах в мире [8]. Было выпущено и передано европейским клиентам более 100 автомобилей Chevrolet Equinox Fuel Cell, которые в Европе называются GM HydroGen4. Водители должны вести записи об эксплуатации автомобиля и заправлять его водородом. Использование транспорта на водороде будет зависеть от успешного развития широкой и доступной инфраструктуры заправочных станций. Сейчас в японских городах Токио и Иокогама существует шесть дорогостоящих водородных заправочных станций. Японцы объявили о первоочередной цели - произвести 50000 транспортных единиц на топливных элементах к 2010 г., 5 млн. к 2010 г., и определили общую мощность стационарных топливных элементов в 21000 МВт к 2010 г. и 10000 МВт к 2020 г [8].

Как и для всего мира, тема топливных элементов актуальна и для России [9]. В настоящее время несколько исследовательских центров занимаются этой проблемой. Физико-энергетический институт (Обнинск) работает над созданием твердооксидных ТЭ мощностью до 100 кВт. Уральский институт электрохимии в сотрудничес-

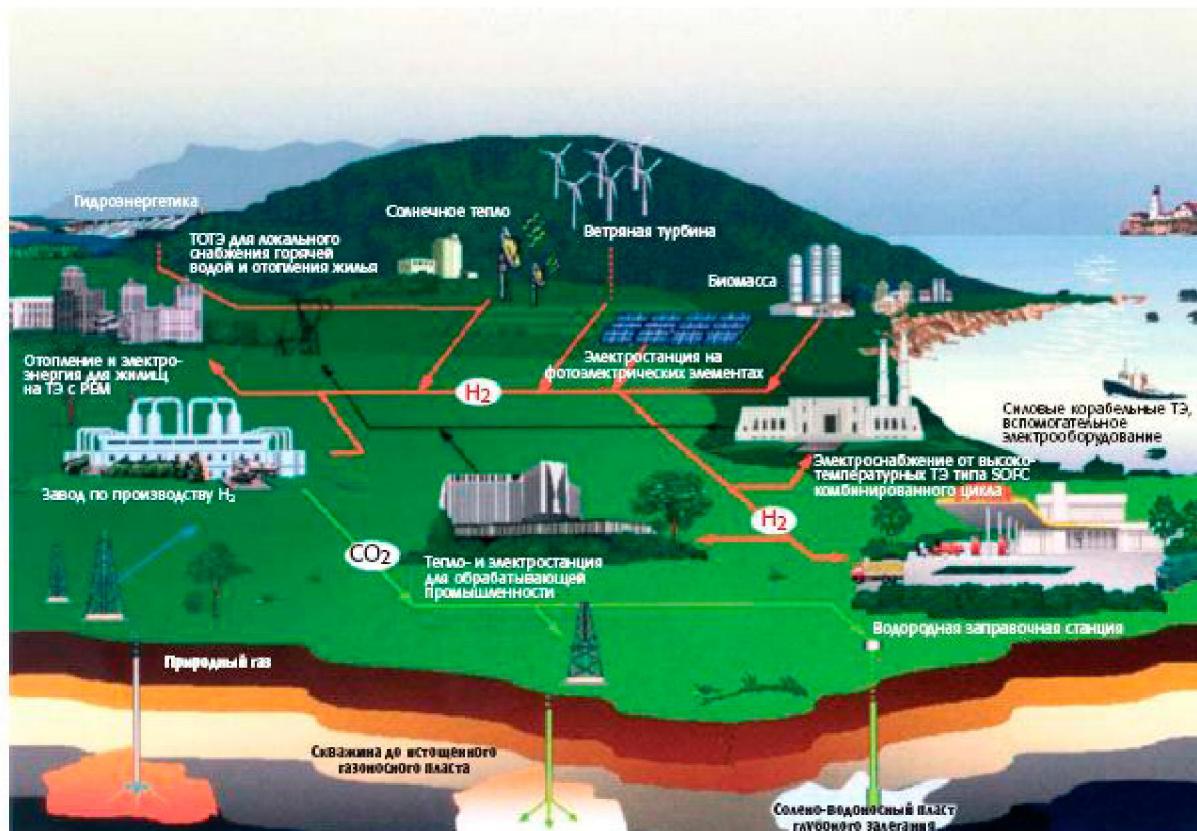


Рис. 1. Энергетическое будущее Европы представляемое Экспертной группой

стве с другими институтами занимается высокотемпературными ТЭ. В апреле 2003 фирмой Independent Technologies был представлен первый российский коммерческий генератор на ТЭ Cascade-IP мощностью 6 кВт [10].

Макроэкономическая политика нашего государства проводится с учетом поиска решения проблемы энергетического кризиса. Например, решаются задачи использования энергии ветра и Солнца. В частности финансируется научно-техническая программа «Кремний» [11]. В г.Актау в IV квартале 2007 года начнутся работы по строительству завода по выпуску солнечных батарей. Инициатором проекта по созданию завода, ориентированного на производство солнечных батарей, электронных плат и дисплеев является компания SilicaSolar-Aktau. Реализовывать задуманное будет компания Silicon Technology GmbH, Freudenstadt (Germany). В строительство завода мощностью 100 мегаватт в год будет вложено 105 млн.евро. В Южно-Казахстанской области в пригороде г.Кентау установлены совместно с индийской компанией "NEPC India Ltd" две демонстрационные ветровые установки мощностью 250 киловатт [12].

Возобновляемые источники электроэнергии энергия солнца и ветра имеют огромное значение в современном мире, вместе с ними - развитие топливных элементов. При отсутствии этих природных явлений (ночное время суток или отсутствие ветра) рациональным будет - решение применения топливных элементов. Водородная энергетика представляет один из наиболее обещающих путей к достижению этого. Эффективное преобразование энергии обеспечивается применением топливных элементов. На рисунке предлагается принципиальная схема получения топлива (водорода и кислорода) из возобновляемых источников энергии и его дальнейшего превращения в электрическую энергию.

В долгосрочной перспективе возобновляемые источники энергии станут важнейшим источником получения водорода.

Подойдем к проблеме топливных элементов с научной точки зрения. Прямой путь превращения энергии окисления топлива в электрическую энергию представляет собой особый интерес. Этот электрохимический путь осуществляется с помощью топливных элементов.

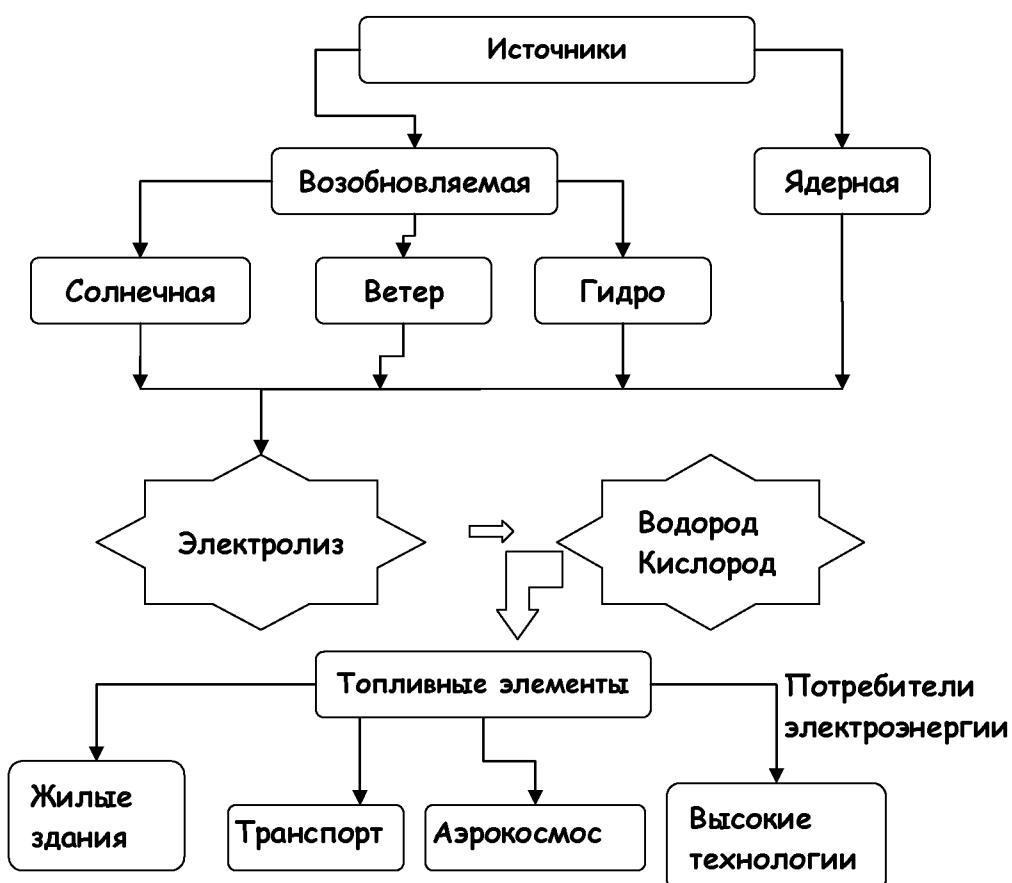


Рис. 2. Принципиальная схема электрического тока из возобновляемых источников энергии

Проблеме топливных элементов было посвящено много научно-исследовательских и технологических работ – было получено много патентов, созданы действующие установки и даже выпускались мелкосерийные установки ТЭ. Однако до сих пор ни в одной стране не налажено их крупносерийное производство. Причина такого положения кроется в значительной степени научной и технической сложности проблемы. В то же время отсутствие серийного выпуска не позволяет до сих пор дать всестороннюю объективную оценку достоинств ТЭ в разных областях применения; в связи с этим часто высказываются весьма противоречивые суждения относительно перспектив их развития. ТЭ нуждаются в различных вспомогательных системах, обеспечивающих подвод реагентов, отвод продуктов, поддержание теплового режима, емкостей для хранения продукта электролиза (газов) и т. п.

Основное разделение топливных элементов производится по температуре электролита: высокотемпературные ( $550\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), среднетемпературные ( $150\text{--}250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и низкотемпературные

(ниже  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). По типу электролита: твердые, жидкие и сплавы [13]. В низкотемпературных элементах в качестве электролита применяют водные растворы щелочей или кислот, а также ионообменные мембранны. Электролитом в среднетемпературных элементах служат высококонцентрированные водные растворы или расплавленные кристаллогидраты. В высокотемпературных элементах применяют расплавы солей или твердые электролиты. Растворы и расплавы могут быть использованы в жидком виде. Основными показателями ТЭ являются удельная мощность и срок службы. Для увеличения этого показателя необходимо минимизировать вес устройства и увеличить активность электродов. Активность электродов достигается чаще добавлением катализатора. Теоретически ТЭ должны служить до тех пор, пока к ним поступают реагенты и отводятся продукты. На практике же мы видим, что это не так. Причинами этого могут быть: изменение концентрации электролита, дисбаланс отвода продуктов реакции, накопление в порах электродов инертных газов, коррозия, осы-

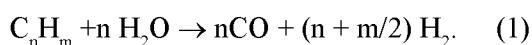
пание катализаторов, ухудшение контакта между катализатором и токоотводом, перенапряжение и многое другое...

Технические и экономические показатели энергоустановок с ТЭ зависят в значительной степени от выбранных реагентов. В качестве окислителя в установках большой энергетики может использоваться только кислород воздуха, в автономных устройствах применяются воздух, чистый кислород и перекись водорода. Кислородный электрод при температурах ниже 150°C слабо активен - реакция электрохимического восстановления кислорода связана с большой поляризацией и часто именно кислородный электрод лимитирует работу всего ТЭ.

Предложенные восстановители можно расположить в ряд по следующей убывающей электрохимической активности:

*гидразин > водород > спирты > окись углерода > углеводороды > уголь*

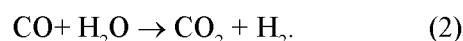
Вещества, стоящие в ряду слева, сравнительно легко окисляются в водных растворах при температурах ниже 100 °C. Начиная со спиртов, скорость окисления резко падает. Углеводороды и особенно твердые углеродные материалы не могут быть окислены с технически приемлемыми скоростями. Поэтому круг исследуемых реагентов был значительноужен. Для установок большой энергетики, предназначенных для преобразования энергии природных видов топлива, единственным приемлемым топливом является технический водород, получаемый либо конверсией углеводородов (природного газа или нефтепродуктов), либо газификацией угля [14]. Конверсия (риформинг) углеводородов - это их взаимодействие с водяным паром с образованием водорода и окиси углерода:



Реакция (1) протекает при температурах ≈ 800°C на дешевых окисных катализаторах. Она эндотермична и требует постоянного подвода тепла, которое получается сжиганием части топлива. Таким образом, конверсия связана с некоторыми энергетическими потерями.

Так как окись углерода лишь с трудом электрохимически окисляется и, кроме того, является сильным ядом для многих катализаторов, то полученную смесь CO+H<sub>2</sub> направляют в другой конвертор, где при более низкой температуре CO

окисляется водяным паром до CO<sub>2</sub> с образованием дополнительного количества водорода:



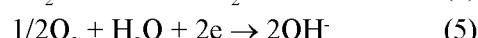
Для очистки газовой смеси от остатков CO ее направляют в третий реактор с катализатором из хромита никеля, в котором протекает реакция, обратная конверсии: образование из водорода и окиси углерода метана, который в небольших количествах безвреден для ТЭ [14]. Газификация угля (в том числе подземная) заключается в обработке угля водяным паром, в результате которой образуется водяной газ



Нефтепродукты и уголь часто содержат значительные примеси серы. Образующиеся при конверсии или газификации сернистые соединения являются сильными каталитическими ядами. Необходимость очистки исходного сырья или продуктов переработки от этих соединений снижает экономические показатели энергоустановок такого типа [14].

Восстановители для автономных энергоустановок должны удовлетворять ряду требований. Они должны быть электрохимически активными, а также удобными в хранении, обращении и транспортировке. Продукты реакции должны легко удаляться из элементов. К сожалению, в настоящее время ни один из видов электрохимических «топлив» не удовлетворяет в полной мере этим требованиям. Практически в настоящее время для этой цели предполагают в основном использовать - водород, гидразин, метанол и этиленгликоль. С точки зрения хранения и транспортировки наиболее удобны жидкие реагенты.

В конструкции батареи ТЭ должна быть предусмотрена возможность непрерывного удаления продуктов реакции. При работе кислородно-водородных элементов продуктом реакции является вода, которая либо поступает в электролит, разбавляя его, либо (при рабочих температурах выше 60°C) испаряется с поверхности электрода. При работе топливного элемента в соответствии с уравнениями электродных реакций вода образуется в щелочном растворе на водородном электроде [15]:



а в кислом — на кислородном электроде:

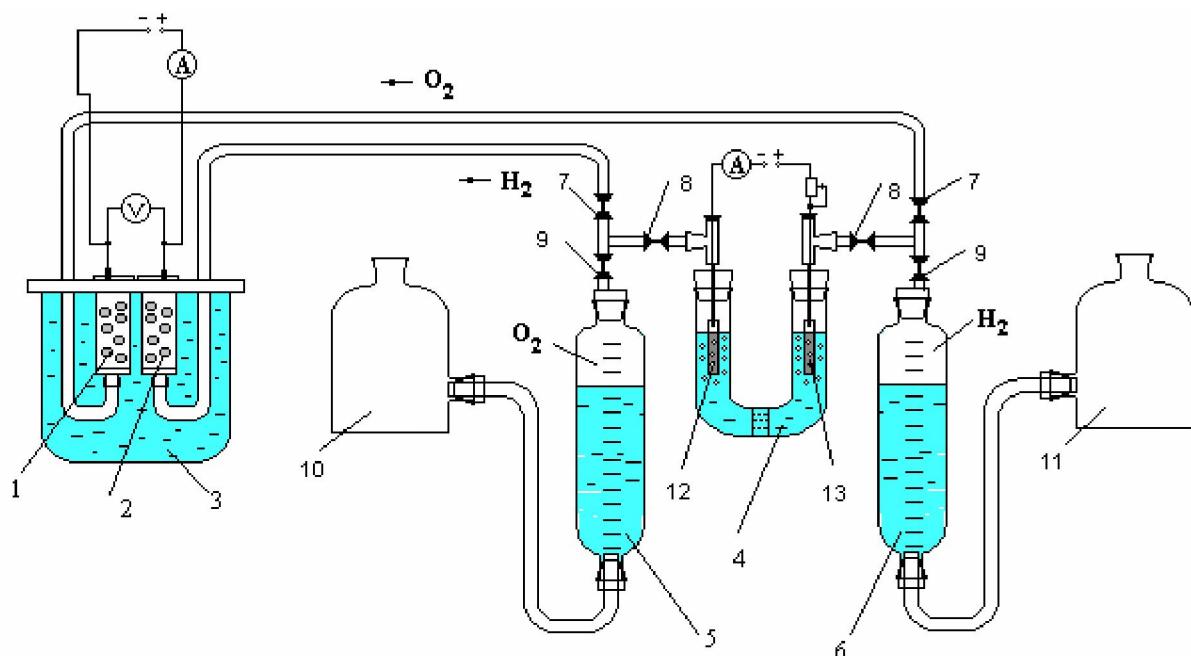
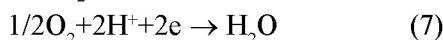


Рис. 3. Схема лабораторной установки для исследования работы низкотемпературного водородно-кислородного топливного элемента



Разбавление раствора вблизи электрода, на котором образуется вода, способствует росту давления паров воды и испарению ее с тыльной поверхности этого электрода. Если вода поступает в объем раствора, то должна быть предусмотрена система циркуляции электролита для удаления воды с помощью внешних устройств.

Рассматривая и изучая все вышеуказанные аспекты, нами был предложен макет низкотемпературного топливного элемента для проведения исследовательских работ в лабораторных условиях (рисунок 3).

В топливном элементе (3) в качестве электродов (1), (2) использованы свинцовые порошки (куски), которые помещены в пластмассовые цилиндры, проколотые частыми круглыми дырочками ( $d \approx 0.5$  мм). Электролитом служит 20% раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Подача газа в анодную и катодную камеры ТЭ осуществляется с помощью стеклянных трубок. Элемент снабжен зажимами (7), (8), (9) для регулирования скорости подачи газов. Кислород и водород подаются из электролизера-генератора газов (4), представляющего собой U-образную стеклянную трубку, разделенную на катодное и анодное пространства стек-

лянной диафрагмой. В генераторе для получения водорода (топливо) и кислорода (окислителя) электроды изготовлены из листового никеля, электролитом которого служит 20% раствор  $\text{NaOH}$ . В наполненных дистиллированной водой ловушках - осушителях (5) и (6) мы набираем газы. Для получения более высоких напряжения и силы тока топливного элемента мы можем регулировать скорость подачи газов через зажимы (7). По мере необходимости, полученные водород и кислород можно направить в топливный элемент (3) или накапливать в емкости (5), (6). Скорость подачи в генераторе газов регулируется изменением силы тока в цепи генератора с помощью реостата. При использовании накопленных в емкостях (5) и (6) газов для предотвращения утечки газа обратно в электролизер, зажимы (8) закрываются после активации электродов. Во время накопления газами емкостей (5), (6) зажимы (8), (9) открыты, а зажимы (7) закрыты. При непосредственно прямой активации ТЭ, т.е. не накапливая водород и кислород в емкости (5) и (6), зажимы (9) закрыты, а зажимы (7) и (8) открыты. По количеству перешедшей воды в тубусы (10) и (11) мы можем рассчитать объем поступающего газа.

1-кислородный положительный электрод; 2-водородный отрицательный электрод; 3-корпус

топливного элемента; 4-электролизер для получения водорода и кислорода; 5-сосуд накопления водорода; 6-сосуд накопления кислорода; 7,8,9-зажимы; 10, 11-тубусы; 12, 13-никелевые электроды.

Для приведения только что залитого электролитом топливного элемента в рабочее состояние, требуется предварительная активация свинцовых порошковых электродов, которая заключается в пропускании газов и насыщении ими электродных поверхностей [16]. В ходе активации электродвижущая сила (Э.Д.С) ТЭ замеряется каждые 10 минут. Максимальная величина ЭДС составила 0,9 В [17].

Был произведен ряд опытов. Условия проведения экспериментов и полученные результаты исследования нами приведены в работах [17], [18].

Наиболее высокие показатели наблюдались при зарядке свинцовых порошковых электродов в 1М сернокислой среде. В оптимальных условиях в исследуемом нами топливном элементе при температуре 20°C, величина напряжения составила 0,96 В, а сила тока 0,17 мА.

С научной точки зрения нам видится очень интересной, перспективной и актуальной работой в этом направлении. Поэтому мы и далее будем продолжать исследовать работу топливного элемента для низких температур со сравнительно дешевыми электродами (свинец, графит и др.) различных модификаций (плоских, кусковых, порошковых) в разных средах (кислых, щелочных и нейтральных электролитов).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Митчелл В. Сборник. Топливные элементы. Л.: «Судостроение», 1966. 376 с.
2. Багоцкий В.С., Флеров В.Н. Новейшие достижения в области химических источников тока. Госэнергоиздат, 1963. 99 с.
3. Фильших В. Топливные элементы. Изд. «Мир», 1968. 420 с.
4. Волощенко Г.Н., Григорьев А.С. и др. Автономная энергоустановка малой мощности на топливных элементах для замены РИТЭГов. Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» АЭЭ №7(27), 2005.

5. <http://www.abok.ru> Табунщиков Ю.А., Бродач М.М., Шилкин Н.В. Энергоснабжение высотного здания с использованием топливных элементов. Журнал АВОК №3, 2003.

6. <http://media.gmeurope.com>. Рона А., Калашникова И. Топливные элементы: десять лет интенсивных исследований. Редакция журнала General Motors, Москва, 2007.

7. <http://europa.eu.int>. Водородная энергетика и топливные элементы- взгляд в будущее. Люксембург, 2003

8. <http://www.ixBT.com>. Спецрепортаж. Журнал «Ниппония», №.28 2004.

9. Захаров Е.А., Буров В.Д. Эффективная малая энергетика: топливные элементы. Журнал «Турбины и дизель», Москва. 2006, -С.40-43.

10. <http://www.energieforum.ru>. Топливные элементы - Проекты Россия.

11. Физико-химические основы преобразования солнечной энергии. Доклады II международного научно-практического семинара. Алматы, 2006. 156 с.

12. <http://www.powerexpo.kz>. Энергетические ресурсы Казахстана-Caspian World. Kazakhstan today.

13. Багоцкий В.С, Скундин А.М. Химические источники тока. Госэнергоиздат, 1964.

14. Давтян О.К. проблема непосредственного превращения химической энергии топлива в электрическую. М.: Изд-во АН СССР, 1947. 150 с.

15. Коровин Н. В. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки. М.: издательство МЭИ, 2005. 280 с.

16. Дамаскин Б.Б. Практикум по электрохимии. М., «Высшая школа», 1991. 288 с.

17. Тойшибекова Г.С. Низкотемпературный водородно-кислородный топливный элемент. Наука и образование-ведущий фактор стратегии «Казахстан-2030», Труды международной научной конференции, Республиканский журнал, № 2, Караганда, 2001.-с.510-513.

18. Тойшибекова Г.С., Баев А.Б., Кулекеев К.Д. Статистическая обработка экспериментальных данных, полученных в результате зарядки низкотемпературного топливного элемента. Проблемы совершенствования технологий на обогатительных предприятиях Казахстана –наука и практика: Материалы Семинара-совещания. Алматы, 2002. с.196-2001.

#### Резюме

Жылу элементтері туралы теориялық материал зерттегендегі: химиялық ток көзі ретінде оның орны және пайдаланылуы, даму тарихы, класификациясы, артықшылықтары және кемшіліктері. Қазіргі күнгі проблемалар және оны шешу жолдары карастырылған. Төмен температурлы сутегі-оттегі жылу элементкондырығысының принципиальді сұлбасы ұсынылған.

*Институт органического катализа*

*и электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК,*

*г. Алматы*

*Поступила 30.10.2007 г.*