

Топливные элементы и их виды

© Ю.А. Верхозина

*Иркутский национальный исследовательский технический университет,
г. Иркутск, Российская Федерация*

Аннотация. Топливные элементы (ТЭ) представляют собой способ электрохимического превращения энергии водородного топлива в электричество. Единственным побочным продуктом этого процесса является вода. Топливные элементы подобны батарее. Однако они не могут накапливать электрическую энергию, не разряжаются и не требуют электричества для повторной зарядки. В отличие от других генераторов электроэнергии, например, двигателя внутреннего сгорания или турбины, ТЭ не сжигают топливо. Топливные элементы могут постоянно вырабатывать электроэнергию, пока они имеют запас воздуха и топлива. В данной статье представлена история возникновения и развития топливных элементов. Изучены такие характеристики, как рабочая температура и коэффициент полезного действия для твердополимерных ТЭ с протонпроводящей мембраной, для щелочных с жидким электролитом (раствор КОН), карбонатных (расплав) с карбонатами калия, натрия или лития в качестве электролита, для твердооксидных с ионопроводящей мембраной и фосфорнокислых, где концентрированная фосфорная кислота используется как электролит. Описаны устройство топливного элемента с протонпроводящей мембраной, реакции, происходящие в нем, конечные продукты. Рассмотрены особенности каждого топливного элемента, а также используемые катализаторы, топливо, окислители, побочные продукты, способы их применения и значения в современном мире.

Ключевые слова: топливные элементы, протонпроводящие мембраны, электролит

Fuel Cells and Their Types

© Julia A. Verkhovina

*Irkutsk National Research Technical University,
Irkutsk, Russian Federation*

Abstract. Fuel cells (FCs) are a method for the electrochemical conversion of hydrogen fuel energy into electricity. The only by-product of this process is water. Fuel cells are like a battery. However, they cannot store electrical energy, discharge or require electricity to re-charge. Unlike other electric power generators, for example, an internal combustion engine or a turbine, fuel cells do not burn fuel. Fuel cells can continuously generate electricity while they have air and fuel reserves. The article presents the history of the emergence and development of fuel cells. It examines such characteristics as the operating temperature and efficiency for solid polymer FCs with a proton-conducting membrane, for alkaline with liquid electrolyte (KOH solution), carbonate (melt) with potassium, sodium or lithium carbonates as an electrolyte, for solid oxide with ion-conducting membrane and phosphoric acid, where concentrated phosphoric acid is used as an electrolyte. The article describes the device of a fuel cell with a proton-conducting membrane, the reactions occurring in it, the final products. The article discusses the features of each fuel cell, as well as the used catalysts, fuel, oxidizing agents, by-products, methods of their application and significance in the modern world.

Keywords: fuel cells, proton conducting membranes, electrolyte

Развитие энергетики, распределение и потребление энергии имеют большое значение для всех стран, которые стремятся к постоянному прогрессу. А поскольку спрос на энергию неуклонно растет и с каждым годом сокращаются ресурсы таких видов топлива, как нефть, газ и уголь, все большее внимание привлекают к себе топливные элементы (ТЭ), которые являются современным решением, приводящим к стабилизации энергетического рынка и к сокращению выбросов. Топливный элемент – это устройство, преобразующее химическую энергию напрямую в электрическую. КПД ТЭ может достигать 90 %. ТЭ обладают следующими свойствами: имеют низкую себестоимость электроэнергии, являются практически бесшумными, компактными и экологически

чистыми, то есть при их работе не происходит выброса вредных веществ. Поэтому в последнее время технологии топливных элементов быстро развиваются. Многие ученые расценивают их как эффективную альтернативу энергетике [1, 2].

Топливные элементы известны уже более 150 лет. Британский химик и физик Хамфри Дэви впервые описал концепцию топливного элемента в 1801 году. Ученый-любитель У. Гроув в 1834 г. разработал первый топливный элемент, в котором для получения электроэнергии использовались водород и кислород. В СССР значительный вклад в развитие топливных элементов внес О.К. Давтян, опубликовавший в 1947 г. первую в мире монографию по ТЭ [1, 3].

В настоящее время существует множество типов топливных элементов, находящихся в стадии разработки и исследования. Каждый тип имеет свои опре-

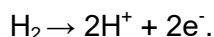
деленные свойства, достоинства и недостатки. Некоторые виды топливных элементов и их характеристики представлены в таблице ниже [2, 4].

Типы топливных элементов и их характеристики

Тип ТЭ	Твердополимерные ТЭ	Щелочные ТЭ	Фосфорнокислые ТЭ	Расплавкарбонатные ТЭ	Твердооксидные ТЭ
Электролит	Протонпроводящая мембрана	30–50 % р-р КОН	Концентрированная фосфорная кислота	Расплавленный карбонатный электролит (Li_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2CO_3)	Ионопроводящая мембрана
Температура	До 100 С°	250 С°	150–220 С°	620–660 С°	600–1000 С°
Топливо	Очищенный водород	Очищенный водород	Очищенный водород	Газовая смесь H_2 и CO	Газовая смесь H_2 и CO
Окислитель	Кислород, воздух	Кислород, воздух	Кислород, воздух	Кислород, воздух	Кислород, воздух
КПД (электр.)	58 %	64 %	42 %	50 %	65 %
Катализатор	Pt	Pt или Ni	Pt	Ni	Ni

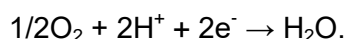
Большой интерес в последние годы представляют твердополимерные ТЭ с протонпроводящей мембраной. Эти топливные элементы состоят из трех частей: катода, анода и электролита (протонпроводящей мембраны). Устройство твердо-

полимерных ТЭ представлено на рисунке. Каждый из электродов имеет слой платинового катализатора. Водород в составе воды или метанола подается на анод, где он окисляется до протонов и электронов:



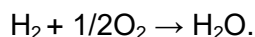
Протоны мигрируют к катоду через мембрану, которая выступает в качестве изолятора для электронов, и образуют во-

дяной пар при взаимодействии с кислородом:



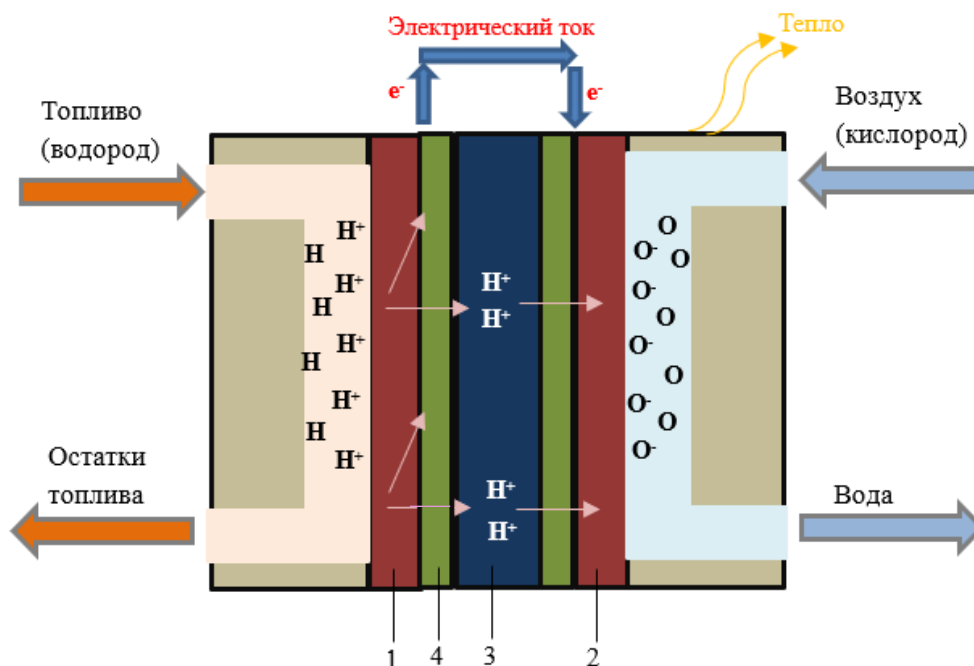
Электроны перемещаются по внешней цепи от анода к катоду, создавая постоянный электрический ток [5–7].

Суммарная реакция в протонпроводящей мембране выглядит следующим образом:



От толщины мембраны и ее протонной проводимости зависит производительность топливного элемента [8, 9]. В настоящее время наиболее распространенной протонпроводящей мембраной является мембрана Нафион, показывающая высокую проводимость протонов, низкую газопроницаемость, хорошую электрохимическую стабильность. Развитие этой мембраны затруднено из-за высокой стоимости её производства, сложного синтеза и загрязнения атмосферы фтором [10].

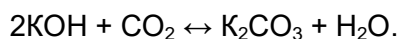
Преимущества использования твердополимерных ТЭ заключаются в отсутствии жидкого электролита, в высокой мощности, быстром запуске и простоте системы [5]. Благодаря высокой эффективности и экологическим свойствам ТЭ с протонпроводящей мембраной рассматриваются как многообещающая альтернатива двигателям внутреннего сгорания, то есть как переход от автомобилей, работающих на бензине, к электромоторам [11, 12].



Устройство топливного элемента (1 – анод, 2 – катод, 3 – мембрана, 4 – катализатор)

Топливные элементы со щелочным электролитом (раствор КОН) являются наиболее разработанными, но достаточно дорогими. Они используются на космических станциях с середины 60-х годов. Электроды этих ТЭ обычно состоят из ни-

келя, который устойчив в щелочных средах. Из-за наличия CO₂ в воздухе и в техническом водороде в качестве топлива используют только чистые водород и кислород, иначе будет происходить карбонизация щелочи [13]:



Топливные элементы со щелочным электролитом имеют высокую реакционную способность и могут непрерывно производить электроэнергию без необходимости длительного заряда и наличия света. В качестве катализатора используют платину, но она очень дорогая, поэтому исследователи стремятся заменить ее недорогими как металлическими, так и неметаллическими каталитическими материалами [14].

Топливные элементы на фосфорной кислоте имеют относительно невысокий КПД (около 40 %) при выработке электроэнергии и около 80% при совместном производстве тепла и электричества. Для выхода в рабочий режим при холодном старте затрачивается некоторое количество времени, однако такие топливные элементы имеют простую конструкцию, высокую стабильность и обладают низкой летучестью электролита. Достоинством фосфорнокислых ТЭ является возможность использования водородсодержащих веществ в качестве топлива, допускается

концентрация СО до 1,5 %, что позволяет расширить выбор применяемых видов топлива [15, 16].

Расплавленный карбонатный топливный элемент – это высокотемпературный топливный элемент, разработанный в конце 1950-го года. Он работает при температуре около 650 С°, позволяет использовать в качестве топлива природный газ, но не чистый водород, общий КПД составляет более 80 %, а КПД выработки электроэнергии и экологические показатели выше, чем у тепловой электростанции [4]. Поэтому эти топливные элементы применяют для создания стационарных источников электрической и тепловой энергии.

Судостроители стремятся заменить дизельные двигатели, выделяющие газы, которые способствуют возникновению парникового эффекта, на генераторы регенеративной энергии. Благодаря высокой эффективности топливных элементов они являются альтернативой традиционным морским установкам. Высокотемпературные топливные элементы с расплавлен-

ным карбонатом на судах могут выполнять работу без вибраций, что устраняет необходимость в шумоизоляции машин, но при работе данных топливных элементов осуществляются незначительные выбросы загрязняющих атмосферу веществ. Однако развитие кораблей с использованием расплавленных карбонатных ТЭ находится в начальной стадии разработки из-за значительных затрат средств и времени, необходимых для строительства кораблей [17].

Твердооксидные топливные элементы имеют твердый керамический электролит. КПД электрохимического преобразования с учетом тепловой энергии достигает 85 %. В качестве топлива используется синтез-газ, производящийся из таких источников, как нефть, природный газ, уголь [18, 19]. Единственными выбросами при работе твердооксидных ТЭ являются вода и диоксид углерода, если используется углеродистое топливо. При поступлении топлива из возобновляемых источни-

ков не происходит выброса углерода и других вредных веществ, что обеспечивает плавный переход от ископаемых видов топлив к топливу с нулевым выбросом углерода [20].

В настоящее время топливные элементы с протонпроводящей мембраной являются наиболее перспективными источниками энергии. При эксплуатации мембран изучены такие влияния на характеристики и работу топливных элементов, как температура, давление, толщина протонпроводящей мембраны и содержание в ней воды. Если контролировать эти факторы, можно добиться максимального выхода электроэнергии. В ближайшем будущем топливные элементы будут играть значимую роль в транспортной и других отраслях. Цена на ТЭ снизится в связи с производством в большом количестве, и все страны будут иметь возможность перейти на более экологические устройства [21].

Библиографический список

1. Walkowiak-Kulikowski J., Wolska J., Koroniak H. Polymers application in proton exchange membranes for fuel cells (PEMFCs) // *Physical Sciences Reviews*. 2017. Vol. 2. № 8. P. 1–2. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.1515/psr-2017-0018>
2. Dudnik O.M., Sokolovska I.S. Results of organic fuel conversion at fuel cell test installation // *Fuel Cell Technologies: State and Perspectives*. 2005. Vol. 202. P. 163–174. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. https://doi.org/10.1007/1-4020-3498-9_15
3. Kim H.J., Lim T.H. PBI derivatives: Polymer electrolyte fuel cell membrane for high temperature operation // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2004. Vol. 10. № 7. P. 1081–1085.
4. Spiegel C. *Designing and Building Fuel Cells*. McGraw-Hill Professional, 2007. 496 p.
5. Weber A.Z., Newman J. Modeling Transport in Polymer-Electrolyte Fuel Cells // *Chemical Reviews*. 2004. № 104. P. 4679–4726. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.1021/cr020729l>
6. Banham D., Siyu Ye. Current status and future development of catalyst materials and catalyst layers for proton exchange membrane fuel cells: an industrial perspective // *ACS Energy Letters*. 2017. № 2. P. 629–638. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.1021/acsenenergyl.ett.6b00644>
7. Kazuo Onda, Takuto Araki, Keiji Ichihara, Mitsuyuki Nagahama. Treatment of low concentration hydrogen by electrochemical pump or proton exchange membrane fuel cell // *Journal of Power Sources*. 2009. Vol. 188. № 1. P. 1–7. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.135>
8. Jingshuai Yang, Yihan Wang, Guohao Yang, Sifan Zhan. New anhydrous proton exchange membranes based on fluoropolymers blend imidazolium poly (aromatic ether ketone)s for high temperature polymer electrolyte fuel cells // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018. Vol. 43. № 17. P. 8464–8473. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.128>
9. Rohit K.S., Vuppala S., Benitta A. Chaedir, Lishuai Jiang, Lianjun Chen, Muhammad Aziz, et al. Optimization of Membrane Electrode Assembly of PEM Fuel Cell by Response Surface Method // *Molecules*. 2019. Vol. 24. № 17. P. 1. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.3390/molecules24173097>
10. Zhou T., Li Y., Wang W., He L., Cai L., Zeng C. Application of a Novel PVA-based Proton Exchange Membrane Modified by Reactive Black KN-B for Low-temperature Fuel Cells // *International Journal of Electrochemical Science*. 2019. Vol. 14. № 9. P. 8514–8531.
11. Weibo Zheng, Jinfen Kang, Koji Moriyama, Seung Hyun Kim. A Multiscale Decomposition Method for PoreScale Simulation of Multiphase Transport and Reactions in Cathode Catalyst Layers of Proton Exchange Membrane Fuel Cells // *Journal of The Electrochemical Society*. 2019. Vol. 167. № 1. P. 1–2. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.1149/2.0092001JES>
12. Ryo Shimizu, Kanji Otsuji, Akihiro Masuda, Nobuyuki Sato, Masato Kusakabe, Akihiro Iiyama, et al. Durability of Newly Developed Polyphenylene-Based Ionomer Membranes in Polymer Electrolyte Fuel Cells: Accelerated Stress Evaluation // *Journal of The Electrochemical Society*. 2019. Vol. 166. № 7. P. 3105–3110. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.1149/2.0131907jes>

13. Van Biert L., Godievac M., Visser K., Aravind P.V. A review of fuel cell systems for maritime applications // *Journal of Power Sources*. 2016. Vol. 327. P. 345–364. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.07.007>
14. Perugupalli D.H., Tao Xu, Kyu Taek Cho. Activation of Carbon Porous Paper for Alkaline Alcoholic Fuel Cells // *Energies*. 2019. Vol. 12. № 17. P. 1–2. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.3390/en12173207>
15. Mehrpooya M. Conceptual design and energy analysis of novel integrated liquefied natural gas and fuel cell electrochemical power plant processes // *Energy*. 2016. Vol. 111. P. 468–483. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.05.126>
16. Ogden J.M. Prospects for building a hydrogen energy infrastructure // *Annual review of energy and the environment*. 1999. Vol. 24. P. 227–279. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.1146/annurev.energy.24.1.227>
17. Hyeon Min Jeon, Seong Wan Kim, Kyoungkuk Yoon. Fuel Cell Application for Investigating the Quality of Electricity from Ship Hybrid Power Sources // *Journal of Marine Science and Engineering*. 2019. Vol. 7. № 8. P. 1–2. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.3390/jmse7080241>
18. Kavitha Karuppiah, Anuradha M Ashok. Review of proton- and oxide-ion-conducting perovskite materials for SOFC applications // *Nanomaterials and Energy*. 2019. Vol. 8. № 1. P. 51–58. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.1680/jnaen.18.00004>
19. Spada M., Burgherr P., Rouell P.B. Comparative risk assessment with focus on hydrogen and selected fuel cells: Application to Europe // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018. Vol. 43. № 19. P. 9470–9481. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.004>
20. Yuan-wu Xu, Xiao-long Wu, Hang You, Tao Xue, Dong-qi Zhao, Jian-hua Jiang, et al. Modeling and simulation of temperature distribution for planar cross-flow solid oxide fuel cell // *Innovative Solutions for Energy Transitions*. 2019. Vol. 178. P. 1585–1590. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.01.370>
21. Mollaamin F., Pham T.T., Dang D.M.T., Monajemi M., Dang C.M. Modelling and Controlling of ion transport rate efficiency in Proton exchange membrane (PEMFC), alkaline (AFC), direct methanol (DMFC), phosphoric acid (PAFC), direct forming acid (DFAFC) and direct carbon (DCFC) fuel cells // *Biointerface Research in Applied Chemistry*. 2019. Vol. 9. № 4. P. 4050–4059. [Электронный ресурс. Дата обращения: 04.12.2019]. <https://doi.org/10.33263/BRIAC94.050059>

Сведения об авторе / Information about the Author

Верхозина Юлия Андреевна,
студентка,
Иркутский национальный исследовательский технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, Российская Федерация,
e-mail: yulya.verkhozina@yandex.ru

Julia A. Verkhozina,
Student,
Irkutsk National Research Technical University,
83 Lermontov Str., Irkutsk, 664074, Russian Federation,
e-mail: yulya.verkhozina@yandex.ru