

Г. КОВТУН, Є. ПОЛУНКІН

ПАЛИВНИЙ ЕЛЕМЕНТ — ОСНОВА ВОДНЕВОЇ ЕНЕРГЕТИКИ

«Водень — паливо майбутнього», — так стверджують науковці. У багатьох країнах світу дослідження з водневої енергетики є пріоритетними напрямками розвитку науки. Вони забезпечуються фінансовою підтримкою і держави, і бізнесових структур. Основна мета розвитку водневих технологій — зниження залежності від традиційних енергоносіїв — нафти, газу та вугілля. Світовий бум у сфері водневої енергетики не може не привернути увагу фахівців НАН України. Адже чимало академічних інститутів у 60–80-х роках минулого століття успішно працювали в цій галузі науки і техніки.

Ключова умова переходу до водневої енергетики — пошук та створення надійних й економічно доцільних паливних елементів на основі водню.

Паливний елемент (ПЕ) — електрохімічний генератор, який забезпечує пряме перетворення хімічної енергії на електричну. Відзначимо, що такі перетворення відбуваються і в звичних нам електричних акумуляторах. Однак паливні елементи мають дві важливі відмінності: по-перше, вони функціонують доти, доки паливо (відновник) та окиснювач надходять із зовнішнього джерела; по-друге, хімічний склад електроліту в процесі роботи не змінюється, тобто паливний елемент не треба перезаряджати.

Уперше про можливість створення ПЕ повідомив у 1839 р. англійський аматор у галузі фізико-хімії, товариш знаменитого Майкла Фарадея Вільям Гроув (до речі, суддя за фахом) (W.R. Grove. Philos. Mag. — 1839. — 14. — P. 127–129). Спостерігаючи процес

електролізу води в розчинах сірчаної кислоти, він виявив, що після відключення зовнішнього струму в електролітичній комірці генерується постійний струм. Однак ці висновки В. Гроува тоді не знайшли обґрунтування у подальших дослідженнях. Свій електрохімічний пристрій він, за пропозицією М. Фарадея, назвав «газовою батареєю». Назву «паливний елемент» цей пристрій одержав лише через 50 років, з легкої руки Людвіга Монде (також хіміка-аматора, бізнесмена, співзасновника відомої фірми «Imperial Chem. Industries»).

Не вдалося реалізувати й ідею знаного фізико-хіміка Вільгельма Оствальда (1894 р.) щодо генерації електричної енергії у ПЕ з вугілля, а також винайдений російським ученим Павлом Яблочковим (1887 р.) воднево-

© КОВТУН Григорій Олександрович. Член-кореспондент НАН України. Заступник директора Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України.

ПОЛУНКІН Євген Васильович. Кандидат хімічних наук. Старший науковий співробітник інституту (Київ). 2006.

кисневий ПЕ, результати інших досліджень і численних винаходів.

Інтерес до ПЕ знову відродився на початку 50-х років ХХ століття після публікації 1947 р. монографії російського вченого, співробітника Московського нафтового інституту ім. І.М. Губкіна О.К. Давтяна (*Проблема непосредственного превращения химической энергии топлива в энергетическую*. — М.: Изд-во АН СССР, 1947. — 237 с.). Тож справді, нове — це добре забуте старе. І скільки ще разів ми із вдячністю будемо звертатися до ідей наших мудрих попередників, щоразу згадуючи філософський закон про рух історії по спіралі!

Бум навколо водневої енергетики виник за часів активного освоєння космічного простору. У 60-ті роки минулого століття були створені паливні елементи потужністю до 1 кВт для американських програм «Джеміні» та «Аполлон», у 80-ті — 10-кіловатні для «Шаттла» та радянського «Бурану». У ті самі роки побудовано електростанції потужністю 100 кВт на фосфорно-кислотних ПЕ. В Японії та США є дослідні 10-мегаватні електростанції. Від 90-х років і донині триває розробка паливних елементів потужністю від 1 кВт до 10 МВт для стаціонарної автономної енергетики. Крім того, тепер розробляються портативні джерела електроенергії (потужність менше 100 Вт) для комп'ютерів, стільникових телефонів, фотоапаратів тощо. Як паливо у них використовується спирт — метанол, з якого одержують водень.

Паливний елемент складається з двох електродів, розділених електролітом, і систем підведення палива на один електрод та окиснювача — на другий, а також системи для видалення продуктів реакції (схема). У переважній більшості випадків з метою її прискорення використовують катализатори. Зовнішнім електричним колом паливний елемент з'єднаний із навантаженням, що й споживає електроенергію.

У паливному елементі з кислим електролітом водень подається високопористим ано-

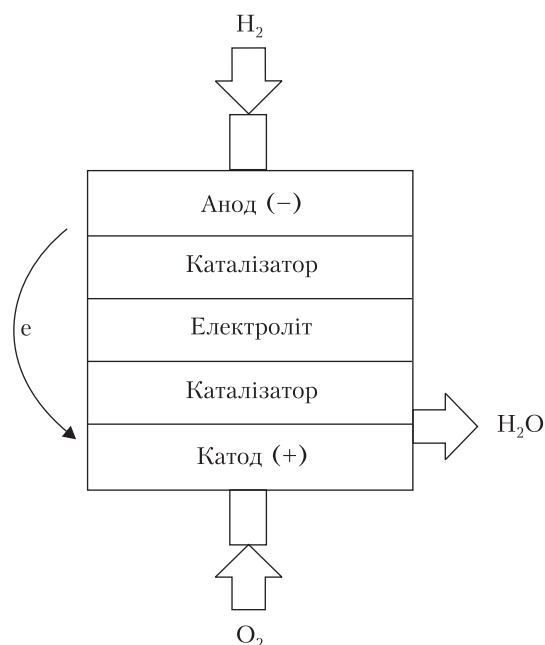
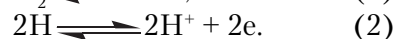
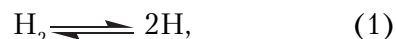
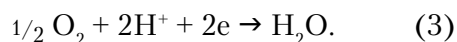


Схема паливного елемента

дом і надходить в електроліт через мікропори у матеріалі електрода. При цьому відбувається розкладання молекул водню на атоми, які в результаті хемосорбції, віддаючи кожен по одному електрону, перетворюються на позитивно заряджені іони. Цей процес спрощено можна описати такими рівняннями:



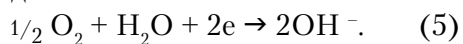
Іони водню H^+ дифундують через електроліт до позитивного боку елемента. Кисень, що надходить на катод, переходить в електроліт і також реагує на поверхні електрода за участю катализатора. При взаємодії його з іонами водню та електронами, які надходять із зовнішнього ланцюга, утворюється вода:



Подібні хімічні реакції відбуваються у паливних елементах із лужним електролітом (як правило, це концентровані гідроксиди натрію або калію). Водень проходить через пористий анод і реагує за наявності катализатора з існуючими в електроліті іонами гідроксиду з утворенням води та електрона:



На катоді кисень вступає в реакцію з водою, що містить електроліт, й електронами із зовнішнього ланцюга. У послідовних стадіях реакцій утворюються іони гідроксиду. Результуючу реакцію на катоді можна записати у вигляді:



Підсумовуючи рівняння (1)–(3) та (4)–(5), одержимо давно відоме рівняння реакції окиснення водню:



У паливних елементах хімічна енергія палива й окиснювача безпосередньо перетворюється на електричну, тоді як у теплових машинах процес перетворення хімічної енергії охоплює кілька проміжних стадій, зокрема стадію утворення теплоти. Вибір палива-відновника та окиснювача, що подаються до ПЕ, визначається передусім їхньою електрохімічною активністю (тобто швидкістю реакцій на електродах), вартістю, можливістю легкого підведення реагенту до ПЕ і відведення продуктів реакції. Як паливо у ПЕ звичайно використовуються водень, рідше – CH_3OH , CH_4 та інші Н-вмісні органічні й неорганічні сполуки. Окиснювачем зазвичай є кисень повітря.

Електрорушійну силу (ЕРС) паливного елемента можна розрахувати за відомими рівняннями хімічної термодинаміки:

$$\text{ЕРС} = \Delta G / nF \quad (7)$$

де ΔG – зміна енергії Гіббса в результаті перебігу хімічної реакції, n – число електронів на молекулу реагенту, F – постійна Фарадея. Наприклад, розрахунок за рівнянням (7) для реакції (6) і води у рідкому стані при тисках O_2 і H_2 , рівних 100 кПа, дає значення $E = 1,23$ в (25 °С).

Оскільки процес перетворення енергії не має проміжної стадії генерації теплоти, то для електрохімічного способу не існує обмеження циклу Карно, отже, теоретичний коефіцієнт корисної дії (ККД) перетворення енергії можна розрахувати за рівнянням:

$$\text{ККД} = \Delta G / \Delta H, \quad (8)$$

де ΔH – зміна ентальпії у результаті перебігу хімічної реакції. Наприклад, ККД, визначений за рівнянням (8), дорівнює 0,98 для метану та 0,93 – для водню.

Основні проблеми ПЕ. Як і будь-яке хімічне джерело струму, ПЕ характеризується напругою, потужністю і терміном служби. Напруга (U) паливного елемента нижча ЕРС через наявність омичного опору електроліту й електродів (R), а також поляризацію катода ΔE_k й анода ΔE_a :

$$U = (\text{ЕРС}) - IR - (\Delta E_k + \Delta E_a), \quad (9)$$

де I – сила струму.

Відомо, що поляризація електродів зростає зі збільшенням густини струму (i), тобто струму, віднесеного до одиниці площі поверхні електрода (S): $i = (I/S)$. Отже, за такого самого струму можна знизити його густину та поляризацію, застосовуючи високпористі електроди, що мають високорозвинену поверхню (до 100–150 м²/г). Для прискорення реакцій до пористих електродів додають каталізатори. Зазначимо, що найширше використовуються каталізатори на основі платини, паладію, нікелю, золота та деяких металовмісних напівпровідникових матеріалів.

Відповідно до рівняння (9) напруга ПЕ знижується зі збільшенням струму. Від напруги залежить і потужність паливного елемента ($P = IU$), а також питома потужність на одиницю маси m й об'єму V ПЕ ($P_m = P/m$, $P_v = P/V$).

У процесі роботи характеристики паливного елемента поступово погіршуються, що зумовлено дезактивацією та зношуванням каталізаторів, корозією основ електродів, зміною їхньої структури тощо.

У відділі гомогенного каталізу та присадок до нафтопродуктів Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України розроблено стабільно діючий лабораторний зразок ПЕ з використанням як: палива – сірководню, окисника – кисню повітря, електроліту – морської води та каталізатора – кластерів

металів (патент України № 67065, міжнародний патент WO 2004/144430 A2). Враховуючи накопичені експериментальні дані, сподіваємося, що у паливних елементах цього типу можна буде використовувати сірководень, який міститься у відходах хімічної та нафтохімічної промисловості. Також відомі величезні його запаси в Чорному морі. Цікаво, мабуть, і те, що майбутні водневі автомобілі зможуть працювати, образно кажучи, на мікроорганізмах. Американці знайшли цілу низку штамів, які беруть водень з деяких цукрів, що їх ферментативно одержують із поновлюваної рослинної біомаси. Причому з дуже високим виходом — до 50% водню. У подальшому дослідники збираються «привчити» ці штами «харчуватися» целюлозою, крохмаллями тощо.

Електрохімічні енергоустановки. Для збільшення струму та напруги ПЕ з'єднують у батареї. Останні можуть працювати, якщо до них безупинно подаються реагенти, виділяються продукти реакції і тепло. Пристрій, що складається з батарей ПЕ, систем підведення реагентів, автоматики, відведення продуктів реакції і тепла, одержав назву електрохімічного генератора (ЕХГ). ЕХГ входить до електрохімічної енергоустановки (ЕЕУ), що, крім ЕХГ, містить блок підготовки палива, перетворювач постійного струму на змінний (інвертор) і блок використання тепла. Вибір вихідного палива для сучасних ЕЕУ визначається насамперед його вартістю, доступністю, екологічними показниками, хімічною активністю та питомою енергією на одиницю маси. Тому як вихідне паливо застосовують природний газ, вугілля, деякі недорогі синтетичні види палива, наприклад метанол. Однак з достатньо високою швидкістю у ПЕ можуть окиснюватися лише водень та у спеціальних видах ПЕ — монооксид вуглецю СО і метанол CH_3OH . Природні види палива та метанол попередньо конвертуються у блоці підготовки палива до водню і СО. Продукти конверсії потім подаються до

ПЕ. Оскільки ККД для ПЕ становить 50–70%, то коли паливні елементи працюють, виділяється тепло, що може використовуватися або для теплофікації, або ж для генерації додаткової електричної енергії за допомогою парових чи газових турбін.

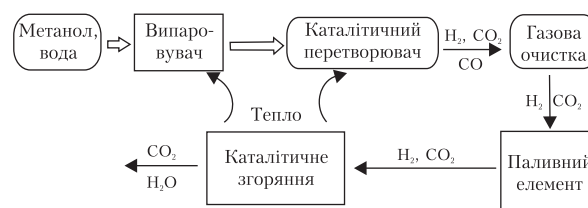
Основні типи ПЕ та енергоустановок.

Сьогодні розроблено п'ять головних типів ПЕ і велику кількість ЕЕУ на їхній базі. За типом електроліту ПЕ класифікують на лужні, твердополімерні, фосфорнокислі, розплавнакарбонатні та твердооксидні. За робочою температурою — на низько-, середньо- і високотемпературні. До найбільш розроблених належать ПЕ з лужним електролітом (розчин їдкого калію). Як матеріал електродів найчастіше застосовують нікель, стійкий у лужних розчинах. Для прискорення реакції використовують платинові катализатори. Однак для ПЕ з лужним електролітом слід брати лише чисті водень та кисень, оскільки через наявність CO_2 у повітрі і технічному водні відбувається карбонізація лугу. Крім того, ці установки досить дорогі. Для цивільного застосування розроблено ПЕ з фосфорнокислим електролітом (98% розчину H_3PO_4). Паливні елементи такого типу працюють за температури близько 200 °С. Матеріалом електродів, стійким за цієї температури в агресивному середовищі, слугує графіт, а катализаторами — платина та її сплави. Для ПЕ з кислотними електролітами окиснювачем може бути кисень повітря, адже компоненти повітря хімічно не взаємодіють з такими електролітами. На базі цього типу ПЕ створено та випробувано ЕЕУ потужністю від 12 кВт до 11 мВт. Деякі з них вийшли на рівень комерційної реалізації. Такого типу ЕЕУ мають термін служби кілька тисяч годин, їх сумарний ККД — 75%, у тому числі електричний — до 45%.

Останнім часом науковці та практики виявляють великий інтерес до ПЕ з твердополімерним електролітом (іонообмінною мембраною). Найчастіше використовують мемб-

рану типу «Nafion», яку в США та Канаді виробляє фірма «Дюпон». У Росії аналогічні мембрани випускають фірми «Пластполимер» та останнім часом — «Юкос». Матеріалом для електродів слугує графіт, каталізаторами — Pt, Pd, Au та їхні сплави. Робоча температура ПЕ — близько 100 °С. Перевагами цього типу паливних елементів є відсутність рідкого електроліту, високі питомі потужності на одиницю маси та об'єму. Основне призначення таких ПЕ — електромобілі. Вартість паливних елементів досить висока: 1 кВт встановленої потужності в кращих зразках — це 1–3 тис. дол. США. Потрібно знизити вартість 1 кВт до 100 дол., щоб зробити їх конкурентоспроможними на транспорті. Розробки ЕЕУ на основі ПЕ із твердополімерним електролітом активно здійснюють у США, Німеччині, Росії, Японії, Канаді та багатьох інших країнах. Так, фірма «Даймлер-Крайслер» провела успішні дорожні випробовування автомобіля NECAR-5 (www.daimlerchrysler.com), що має такі якості, як тривалість дії двигуна внутрішнього згоряння з низькою витратою палива, низький рівень шуму та безпечний для навколишнього середовища вихлоп. У цій моделі використано ПЕ, принцип дії якого ґрунтується на реакції окиснення водню на мембранному каталізаторі з утворенням води і генеруванням електричного струму. До анода паливного елемента підводиться водень, а до катода — кисень із повітря. Роль електроліту між ними виконує мембрана, виготовлена з протонопровідного полімеру, покритого тонким шаром благородного металу. подача газів здійснюється під тиском 0,15–0,27 МПа. За оцінками фірми «Крайслер», масовий випуск автомобілів цього класу планується через 10 років. Фірми «Форд» та «Міцубісі» створили комбіновані моделі, які поєднують традиційний двигун із двигуном нового покоління, що працює на паливних елементах. Для одержання водню використовується прямий бензин. Вважається, що кращою си-

ровиною для отримання водню все-таки є метиловий спирт, який конвертується безпосередньо на борту автомобіля у газ (H_2 , CO_2), збагачений воднем:



Метанол із бака подається на змішування з водою, а відтак — до випаровувача. Отримана суміш розкладається у перетворювачі на гетерогенному Cu–Zn–каталізаторі за температури 250–300 °С до H_2 та CO_2 , як побічний продукт утворюється і газ CO. Нейтралізація цього оксиду, який є не тільки токсичною сполукою, а й отрутою для ПЕ, здійснюється у блоці газового очищення шляхом селективного його окиснення. Оскільки в газовій суміші за високої концентрації водню вміст CO досить малий (до 0,5%), то каталізатори, які використовуються для очищення водню в цьому процесі, мають характеризуватися високими активністю і селективністю.

Розробка високоефективних каталізаторів очищення водню від CO є найважливішою проблемою сучасного каталізу у процесі створення ПЕ для екологічно чистого автомобіля. Нанесені на тверді носії каталізатори — благородні метали (Au, Pt, Rh тощо) та їхні сполуки (наприклад, кластери і нанокластери металів Au, Pt, Pd тощо) пропонуються як найперспективніші для реакції селективного окиснення CO. Так, у нашому відділі синтезовано активний та селективний каталізатори окиснення CO за наявності H_2 і H_2O на основі кластерів платини (нанесені на сферичний носій). Каталізатор забезпечує ступінь очищення H_2 від CO близько 20 ppm, що вже може задовольнити вимоги до чистоти H_2 для ПЕ.

Отже, розв'язання проблеми одержання чистого водню — важливий крок сучасної хімії у реалізації однієї зі складних стадій технологічного ланцюжка створення екологічно чистого автомобіля нового покоління. Нині вартість закордонного експериментального легкового автомобіля з паливними елементами становить 100–200 тис. дол. США. Якщо у найближчому майбутньому вдасться наблизити вартість автомобілів на ПЕ до бензинових, то це стане реальною альтернативою традиційним нафтовим паливам у країнах, які імпортують нафту.

Енергоустановки на основі ПЕ мають багато переваг перед традиційними: вищий ККД (у 1,5–2 рази), екологічна чистота, практична безшумність, широкий діапазон потужностей і вибору палива, можливості когенерації тепла. Поки що їх широке використання гальмується через високу вартість

(вони у 2–3 рази дорожчі порівняно з традиційними установками), а також недостатній термін служби. Після розв'язання цих проблем системи на основі ПЕ використовуватимуться досить широко: як автономні мало-потужні й транспортні енергоустановки, так і стаціонарні потужні станції.

З метою подальшого розвитку в Україні цих робіт, а також для координації досліджень, які здійснюються фахівцями різних наукових напрямів (хіміками, фізиками, мікробіологами тощо), доцільно створити міждисциплінарну загальноакадемічну програму «Фундаментальні проблеми водневої енергетики». Її виконання дасть змогу нашим науковцям зробити свій внесок у розв'язання цієї глобальної проблеми, на чому неодноразово наголошував віце-президент НАН України академік НАН України В.Д. Походенко.