

**Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
МИРЭА – Российский технологический университет**

2020

М.В. Лебедева, Н.А. Яштулов

**Топливные элементы – характеристика,
физико-химические параметры,
применение**

Учебное пособие



М.В. Лебедева, Н.А. Яштулов

**ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ - ХАРАКТЕРИСТИКА,
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ,
ПРИМЕНЕНИЕ**

Учебное пособие

Москва
Издательство «Мир науки»
2020

УДК 544.6
ББК 24.5
Л 33

Рецензент: Смирнов Сергей Евгеньевич – д.т.н., профессор, Национальный исследовательский университет «МЭИ».

Самойлов Владимир Маркович – д.т.н., начальник управления научно-технического развития, АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит».

Лебедева, Марина Владимировна
Яштулов, Николай Андреевич

Л 33 Топливные элементы – характеристика, физико-химические параметры, применение. Учебное пособие – М.: Мир науки, 2020. – 62 с.

ISBN 978-5-6044337-7-5

В учебном пособии рассмотрены основные типы химических источников энергии – топливных элементов. Представлены топливные элементы с твердым оксидом, щелочным электролитом, а также биотопливные элементы. Приводятся основные области применения топливных элементов, их параметры и характеристики. Учебное пособие предназначено для инженеров, бакалавров и магистров, обучающихся по направлению подготовки «Химия». Учебное пособие подготовлено в соответствии с преподаванием курсов «Физико-химия топливных элементов» и «Теоретические основы электрохимии» на кафедре физической химии РТУ МИРЭА.

ISBN 978-5-6044337-7-5

© Лебедева Марина Владимировна
© Яштулов Николай Андреевич
© ООО Издательство «Мир науки», 2020

Оглавление

Введение.....	4
1. Твердооксидные топливные элементы	7
1.1. Основные процессы в ТОТЭ.....	7
1.2. Конструкция ТОТЭ, электроды и электролиты.....	9
1.3. Характеристика энергоустановок на основе ТОТЭ	17
2. Топливные элементы с щелочным электролитом	23
2.1. Основные процессы в ЩТЭ, устройство.....	23
2.2. Электролиты, электроды в ЩТЭ, исследования параметров.....	25
2.3. Энергоустановки на основе ЩТЭ	32
3. Биотопливные источники энергии	38
3.1. Общая характеристика БТЭ.....	38
3.2. Экспериментальные исследования БТЭ	43
Заключение	53
Благодарности.....	55
Список сокращений	56
Список литературы	57
Сведения об авторах	62

Введение

Энергия представляет собой фундаментальную потребность общества. Прирост энергопотребления, который ожидается к 2050 году, призывает к решительным и незамедлительным действиям. В условиях растущего дефицита природных энергоносителей становятся актуальными задачи создания и совершенствования высокоэффективных электрохимических систем для аккумуляирования и преобразования энергии [1-6].

На данном этапе является общепризнанным, что водородная энергетика (водородная экономика) – это решение экологических, экономических, социальных проблем и обеспечение устойчивого развития и энергетической безопасности на долгосрочную перспективу. Водородная энергетика призвана приоритетным направлением (критической технологией) практически во всех развитых странах. Однако успешная коммерциализация технологий водородной энергетики встречает ряд существенных препятствий. Безусловно, необходимым условием реализации водородной экономики является создание водородной инфраструктуры и эффективное решение проблем хранения и транспортировки водорода, снижение его стоимости.

Однако, наряду с этой масштабной проблемой, существует и другие крайне значимые факторы, сдерживающие движение вперед в этом направлении. К ним в первую очередь следует отнести высокую стоимость ряда важнейших типов энергоустановок, в частности топливных элементов, их недостаточный гарантированный ресурс и широкомасштабное применение благородных металлов (в первую очередь платины). Следует подчеркнуть, что предполагаемое существенное снижение цен топливных элементов и других устройств водородной энергетики при их массовом производстве не коснется компонентов энергоустановок на основе платины и других благородных металлов. Годовой расход платины для водородной энергетики может достигнуть 125 тонн в год уже к 2030 г.

Одним из способов решения большого ряда вышеупомянутых проблем является разработка новых эффективных наноматериалов и технологий для

водородной энергетики, в частности для **топливных элементов (ТЭ)** [1-43]. Необходимость применения наноматериалов в этой области обусловлена тем, что в наноструктурированном состоянии материалы могут получать новые свойства и необычные характеристики. В основе такого поведения лежит тот факт, что с каждым свойством вещества связана характеристическая, или критическая длина. Основные физические и химические свойства меняются, когда размеры твердых тел становятся сравнимыми с характеристическими длинами, большинство из которых лежит в нанометровом диапазоне.

Топливный элемент представляет собой устройство, преобразующее химическую энергию топлива (например, водорода) и окислителя (воздуха) в электрическую энергию в результате электрохимической реакции. Топливо и окислитель обычно хранятся вне топливного элемента, и подводятся к элементу по мере их расходования. Топливные элементы можно применять как для обеспечения энергией различных стационарных приборов и электростанция, так и для питания портативных и микромощных устройств.

Задачи, связанные с повышением КПД и решением проблем водородной безопасности могли бы быть решены путем применения наноструктурированных твердых электролитов, мембран и мембранно-каталитических элементов для систем получения и очистки водорода, для водородных сенсоров.

Ряд задач связанный с увеличением удельной производительности, снижением расхода металлов платиновой группы, кардинальным повышением срока службы и снижением стоимости **электрохимических энергоустановок (ЭЭУ)** может достигаться путем разработки и применения нанокатализаторов для конверторов топлива, электролизеров и топливных элементов.

В последние годы идут интенсивные разработки по конструированию топливных элементов различного типа как для портативных, так и для стационарных энергоустановок. В данном пособии особое внимание уделено рассмотрению наиболее перспективных источников энергии –

высокотемпературных твердооксидных топливных элементов, а также щелочных топливных элементам. Представлены современные достижения, касающихся исследованиям биологических топливных элементов.

1. Твердооксидные топливные элементы

К твердым электролитам относятся твердые вещества, обладающие ионной проводимостью в процессе генерации энергии. Такие вещества были открыты в конце XIX века. Активные исследования электрохимических устройств с твердыми электролитами начались в 1960-х годах. Заряд в твердых электролитах могут переносить многие ионы. В электролитах твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) (рис. 1) заряд переносится ионами кислорода, которые проходят через диоксид циркония ZrO_2 , стабилизированный триоксидом иттрия Y_2O_3 [1-15,20-26]. Хотя электрическая проводимость систем $ZrO_2-Sc_2O_3$ и $ZrO_2-Yb_2O_3$ несколько выше проводимости системы $ZrO_2-Y_2O_3$, но по экономическим причинам в ТЭ нашла применение последняя система состава $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,08}$.

Электрическая проводимость электролитов на основе диоксида циркония становится приемлемой лишь при температурах выше 1173 К, поэтому ТОТЭ работают при температурах 1173-1273 К.

К достоинствам ТОТЭ можно отнести использование безплатиновых катализаторов, меньшая чувствительность к каталитическим ядам, электроокисление монооксида углерода CO, относительно низкие электродные поляризации и соответственно высокие плотности тока, отсутствие жидких компонентов, миграции электролита, проблем затопления и смачивания электродов, толерантность к перегрузкам и недогрузкам. В ТОТЭ наряду с электроэнергией генерируется высокопотенциальная теплота, которую можно использовать в газовой турбине.

1.1. Основные процессы в ТОТЭ

При использовании продуктов конверсии углеводородов на электродах протекают реакции (рис. 1):

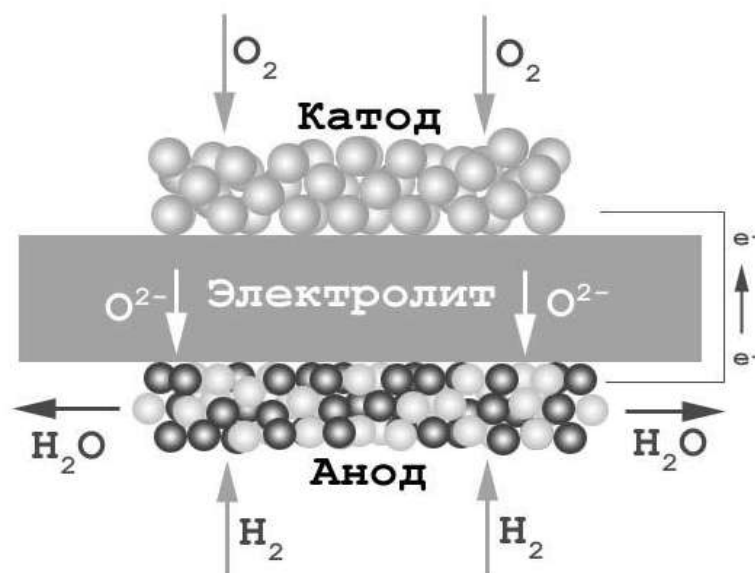
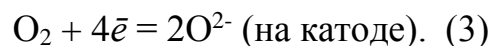
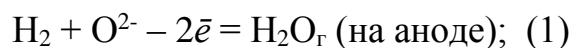
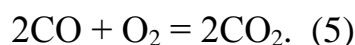
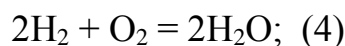


Рис. 1. Схема принципа работы ТОТЭ.

Суммарные токообразующие реакции в ТЭ:



Термодинамика ТЭ. Значения ЭДС ТЭ, в котором идет реакция (4), определяется по уравнению:

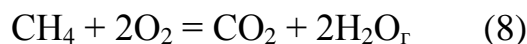
$$E_{\text{эH}_2} = E_{\text{эH}_2}^0 + \frac{2,3RT}{4F} \lg \left(\frac{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2} \right), \text{ (6)}$$

где $E_{\text{эH}_2}$ – стандартная ЭДС; R – универсальная газовая постоянная; F – постоянная Фарадея; p_i – парциальные давления соответствующих веществ.

Электродвижущая сила элемента, в котором протекает реакция (5), определяется по уравнению:

$$E_{\text{эCO}} = E_{\text{эCO}}^0 + \frac{2,3RT}{4F} \lg \left(\frac{p_{\text{CO}}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{CO}_2}^2} \right). \quad (7)$$

Реакция прямого окисления метана в ТЭ:



Стандартная ЭДС:

$$E_{\text{э}}^0 = -\frac{\Delta H^0}{nF} \text{ и } Q_r = T\Delta S^0,$$

где ΔH^0 и ΔS^0 – стандартные изменения энтальпии и энтропии при протекании реакций.

При работе ТЭ происходит конверсия СО с образованием водорода и диоксида кислорода. Поэтому в первом приближении можно принять, что реакция (4) является доминирующей. Зависимость ЭДС от степени превращения топлива выражается уравнением:

$$E_{\text{эH}_2} = E_{\text{эH}_2}^0 + \frac{2,3RT}{4F} \lg \left(\frac{p_{\text{H}_2, \text{нач}}^2 p_{\text{O}_2, \text{нач}} (1 - \gamma_T)^2 (1 - \gamma_{\text{ок}})}{p_{\text{H}_2\text{O}, \text{нач}}^2 + \gamma_T p_{\text{H}_2, \text{нач}}} \right). \quad (9)$$

1.2. Конструкция ТОТЭ, электроды и электролиты

По конструкции ТОТЭ можно условно разделить на сегментные трубчатые, планарные (**рис. 2**), трубчатые (**рис. 3**), блочные и монолитные [20-26]. В сегментных трубчатых элементах несколько элементов ТОТЭ соединяют в трубу последовательно по току, а затем эти трубы соединяют в батарею. В планарных ТОТЭ (**рис. 2**) элементы представляют собой плоские прямоугольные пластины или диски. В трубчатых ТОТЭ (**рис. 3**) элементы выполнены, как правило, в виде пробирок, соединяемых в батарею. В блочных ТОТЭ единичный элемент выполнен в виде более сложной конструкции, например в виде прямоугольного параллелепипеда с чередующимися газовыми каналами. В монолитных ТОТЭ несколько элементов с рифленой

поверхностью при изготовлении в сыром виде объединяют в батарею, а затем при первом нагреве подвергают спеканию.

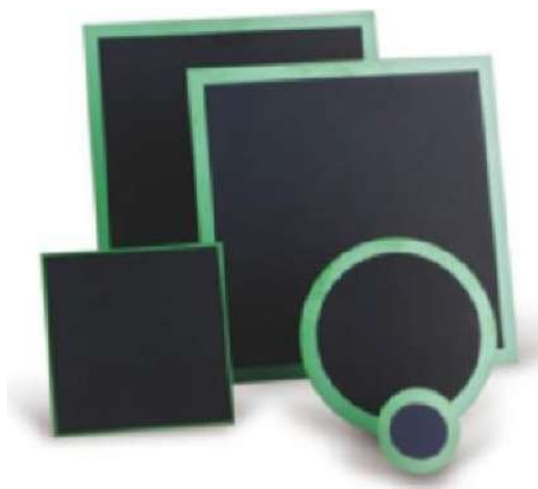


Рис. 2. Планарное исполнение ТОТЭ.



Рис. 3. Трубчатое исполнение ТОТЭ.

Существуют основные категории планарных ячеек, которые являются самоподдерживающимися и поддерживаемыми извне. Самоподдерживающаяся структура — это когда один из компонентов выступает в качестве опоры ячейки. Конструкция самонесущего планарного элемента может быть: анодной, катодной, электролитной. Внешняя поддерживаемая структура — это когда единичная ячейка выполнена в виде тонких слоёв на пористой подложке межкомпонентного соединения. В

качестве материала катодов используются оксидные полупроводниковые соединения (перовскиты) – манганит лантана (LSM) (**рис. 4**) или кобальтит лантана (LSC), допированные стронцием $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ или $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, где $x = 0,15-0,25$. Толщина катода обычно 0,15-0,2 мм, несущие катоды могут иметь толщину до 2 мм. Катод обычно изготавливают методом нанесения пасты и спекания.



Рис. 4. Варианты составления ячеек TOTЭ [22].

Как следует из **табл. 1**, кобальтит лантана имеет более высокую электрическую проводимость по сравнению с манганитом лантана, но он дороже. К недостаткам модифицированных стронцием манганитов и кобальтитов лантана относится взаимодействие с твердым электролитом при температурах выше 1300 К с образованием соединений с низкой электрической проводимостью, например $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и SrZrO_3 .

Были изучены модифицированные манганиты лантана, взаимодействующие с твердым электролитом при более высоких температурах (1500-1700 К) и имеющие близкие физические и механические свойства с используемыми манганитами (см. **табл. 1 и 2**).

Таблица 1. Свойства материалов ТОТЭ.

Характеристика	Компоненты ТОТЭ			
	Электролит	Катод		Анод
Материал	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	La _{1-x} Sr _x MnO ₃	La _{1-x} Sr _x CoO ₃	Ni = ZrO ₂
Плотность, г/см ³	5,6-5,97	6,8-6,9	—	—
Пористость, %	Менее 5	20-40	20-40	30
Электрическая проводимость См/см при 1223 К	0,03	100	950	3000
Температурный коэффициент длины, К ⁻¹ *10 ⁶	10,5	12	18-22	12-14
Прочность на изгиб при 25 °С, МПа	368	26	—	42

Таблица 2. Свойства модифицированных манганитов лантана.

Материал	La _{0,85} Sr _{0,1} Ca _{0,05} MnO ₃	La _{0,85} Sr _{0,05} Ca _{0,01} MnO ₃	La _{0,85} Sr _{0,15} Mn _{0,9} Co _{0,05} O ₃
Электрическая проводимость См/см при 1173 К	92,0	110	150
Температурный коэффициент длины, К ⁻¹ *10 ⁶	11,1	10,72	11,35
Прочность на изгиб при 25 °С, МПа	35	34	59

Материалом анодов служит кермет на основе Ni-ZrO₂ толщиной 0,1-0,2 мм, имеющий малое электрическое сопротивление, высокую стабильность и **температурный коэффициент длины (ТКД)**, близкий к ТКД электролита и характеризующийся высокой электрохимической активностью к реакциям анодного окисления водорода и диоксида углерода. Толщина несущего анода составляет 0,5-1 мм.

К электролиту ТОТЭ предъявляются требования высокой ионной проводимости, низкой (а в пределе нулевой) электронной проводимости,

беспористости, химической и физической стойкости. Электролитом ТОТЭ обычно служит ZrO_2 , допированный Y_2O_3 (8% молярных долей). Некоторые его свойства приведены в **табл. 1**.

Толщина электролита зависит от конструкции ТОТЭ, в последние годы применяются электролиты толщиной несколько десятков микрон, например 40 мкм (ТОТЭ фирмы Siemens Westinghouse).

Электрическая проводимость электролита при температуре 1273 К составляет 0,14 См/см, энергия активации проводимости 63 кДж/моль, коэффициент теплопроводности при 1273 К – 2,3 Вт/(м*К). Температура плавления электролита равна 2630 К. Падение напряжения в электролите толщиной 40 мкм при температуре 1273 К будет составлять 86 мВ при плотности тока 3 кА/м² и 143 мВ при плотности тока 5 кА/м².

Для коммутации элементов используется либо хромит лантана $LaCrO_3$ или железоникелевый сплав.

В конструкциях ТОТЭ с несущим YSZ электролитом (**рис. 4**) используют его при толщине не менее 100-150 мкм, поэтому при пониженных температурах такие элементы имеют повышенное сопротивление. Использование более прочного электролита (ScSZ) на основе диоксида циркония, стабилизированного скандием, и комбинации кубического и тетрагонального электролита позволяют сделать его несущим (с той же механической прочностью) уже при толщине 20-30 мкм (**рис. 5**).

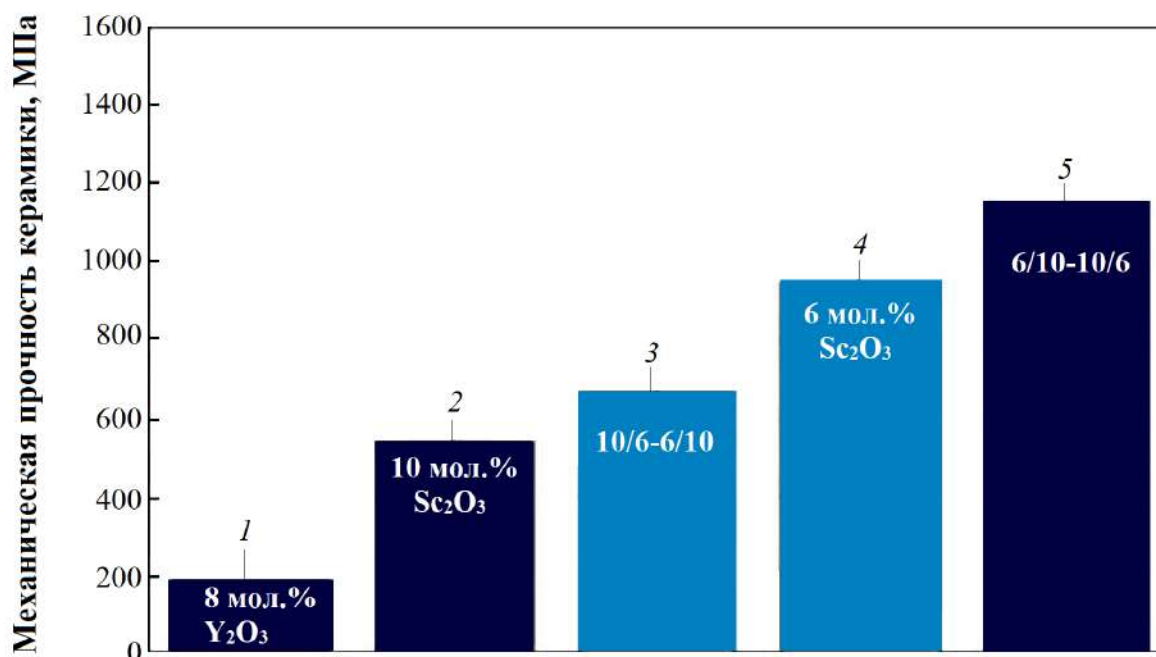


Рис. 5. Механическая прочность керамики, измеренная на дисках диаметром 12 мм и толщиной 150 мкм. Электролит на основе диоксида циркония, стабилизированный:

1 – 8 мол.% Y_2O_3 ; 2 – 10 моль% Sr_2O_3 (кубическая фаза); 4 – 6 мол.% Sc_2O_3 (тетрагональная фаза); 3, 5 – комбинации двухслойных таблеток из тетрагональной и кубической модификаций ScSZ равных толщин, 3 – тетрагональная модификация в середине таблетки, 5 – кубическая модификация в середине таблетки [22].

В Институте электрофизики УрО РАН были проведены исследования по отработке способа формирования микротрубчатого (МТ) ТОТЭ с «несущим» Ni-керметным анодом [23]. Исходными материалами, используемыми для отработки формирования МТ-ТОТЭ, являлись порошки с химическим составом: $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{2-\delta}$ (YSZ), $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$ (LSM) и NiO. В работе использовали четыре порошка NiO с различным гранулометрическим составом (Ni_{30} , Ni_{45} , Ni_{95} , Ni_{325}), что позволяло варьировать как кинетику спекания, так и пористость несущего анода. Индексы в обозначении порошка соответствуют округленному значению среднего размера его частиц. Из исходных порошков были изготовлены композиты для формирования

анодного функционального слоя (АФС), анодного несущего слоя (АНС) и катодного функционального слоя. Катодный композит (LSM-YSZ) состоял из 60 мас.% LSM и 40 мас.% YSZ. Соотношение NiO и YSZ в анодных композитах составляло 50:50 (мас.%), что после восстановления никеля соответствует 35 об.% Ni и 65 об.% YSZ.

Полуэлементы «несущий анод – электролит» были получены совместным спеканием YSZ с анодными композитами (рис. 6). Исходя из данных СЭМ-изображений, толщины электролита, функционального и несущего анодных слоев составляли около 40, 50 и 300 мкм, соответственно.

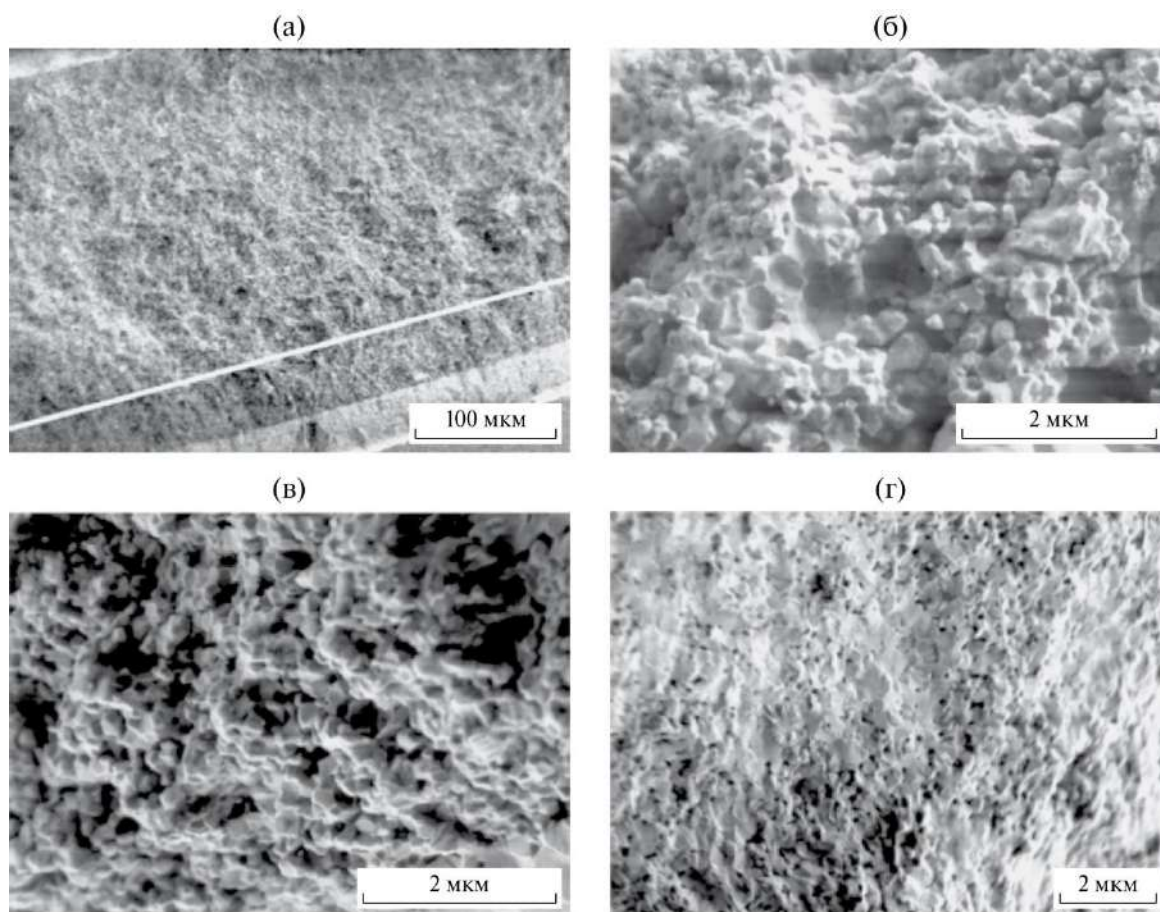


Рис. 6. СЭМ-изображения излома полуэлемента «несущий анод-электролит»: а – общий вид, б – несущий анодный слой, в – функциональный анодный слой (электрод), г – электролит [23].

Были получены вольт- и ватт-амперные характеристики МТ-ТОТЭ с различными АФС, снятые при 850°C (рис. 7). Максимальная удельная мощность 0,21 Вт/см² получена на элементе с АФС состава Ni₃₀-YSZ. Причиной достаточно низкой удельной мощности являются диффузионные затруднения в несущем аноде, обусловленные недостаточной пористостью. При этом замечено, что удельные мощности МТ-ТОТЭ коррелируют со средним размером частиц порошков NiO, используемых для изготовления их АФС, при сравнимой пористости анодов: чем больше частицы, тем меньше удельная мощность ТЭ.

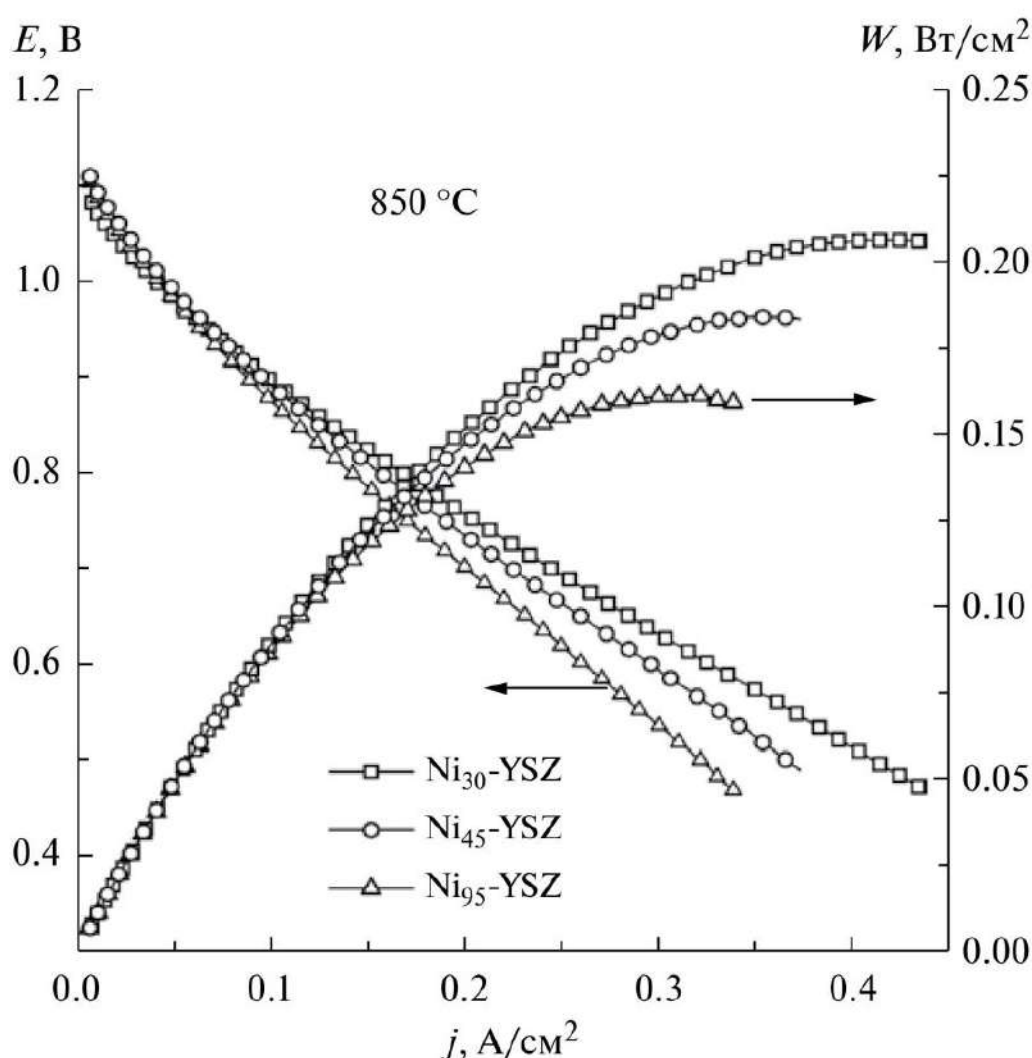


Рис. 7. Характеристики МТ-ТОТЭ при 850°C [23].

Электролиты и электроды для ТЭ, работающих при температурах 1110 К и ниже. В последнее время изучается возможность снижения рабочих температур ТОТЭ до 900-1100 К. Уменьшение рабочих температур приводит к расширению выбора конструкционных материалов, снижению капитальных затрат, возрастанию ресурса ТЭ.

Для пониженных температур нужны соответствующие твердые электролиты. В качестве электролитов предложены модифицированные галлаты лантана, например, $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{O}_3$. Электрическая проводимость этих электролитов при 1073 К составляет 10-14 См/м. При толщине электролита 0,7 мм в водородно-воздушном ТЭ с никелевым керметным анодом и перовскитовым катодом при температуре 1073 К получена максимальная плотность мощности 3,6 кВт/м². При длительной работе на границе никелевый кермет-электролит образуются никелат лантана и неэлектропроводный оксид лантана, поэтому рекомендуется подслои электролита на основе оксида церия.

Для температур 1000-1100 К также разработаны электролиты на основе диоксида церия $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$. Для ТЭ с этими электролитами предложены электроды состава $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ с электрической проводимостью при этих температурах 220-240 См/см и высокой электрохимической активностью. Поляризация этих электродов при температуре 1000 К и плотности тока 3 кА/м² не превышала 150 мВ.

1.3. Характеристика энергоустановок на основе ТОТЭ

На **рис. 8** показаны преимущества процесса получения электроэнергии с использованием ТОТЭ по таким параметрам как КПД, качество топлива, экологичность, а также уровень шума.



Рис. 8. Сравнение преобразования энергии топлива в электрическую энергию с применением ТОТЭ.

ТОТЭ имеют гораздо больший теоретический КПД, чем традиционные технологии преобразования энергии, КПД которых ограничен КПД цикла Карно, к примеру. При этом, если предельный КПД электрохимических генераторов на кислород-ионных электролитах достигает 60%, то с применением протонных электролитов можно добиться КПД до 70-80%.

Сравнительная характеристика ЭУ на основе ТОТЭ по сравнению с ЭУ, работающих на твердых полимерных электролитах (ТЭТПЭ) приведена в табл. 3.

Таблица 3. Сравнительная характеристика ЭУ на основе ТОТЭ и ТЭТПЭ.

ТОТЭ	ТЭТПЭ
+ наиболее высокая эффективность (до 65%)	+ высокая эффективность (до 40-50%)
+ топливо – синтез-газ, возможность внутренней конверсии органических топлив	– топливо – водород, высокие требования к чистоте топлива; – требуется подача воды для гидратации мембраны;
– длительное время запуска-остановки	+ короткое время запуска-остановки (от источника водорода)
– ограниченные возможности изменения нагрузки	+ высокая скорость и широкий диапазон изменения нагрузки
+ высокопотенциальная тепловая энергия в цикле ЭУ: + компактная воздушная система охлаждения; + возможность утилизации высокопотенциальной тепловой энергии в когенерационных и гибридных циклах, для риформинга углеводородов	– низкопотенциальная тепловая энергия в цикле ЭУ; – при мощностях начиная с нескольких киловатт требуется более сложная и энергозатратная жидкостная система охлаждения; – не допускает хранение при отрицательных температурах;
– более сложная технология изготовления	+ относительно простая технология изготовления

Примечание: + достоинства элементов, – недостатки.

В последние годы наблюдается большой интерес к разработке ТОТЭ и ЭЭУ на их основе специалистов, лабораторий и фирм во многих странах мира. Больших успехов достигли фирмы LG Fuel Cell Systems (Корея, США), Siemens Westinghouse (США) (**рис. 9**). Исследования и разработки проводят компании и лаборатории Argonne National Laboratory (США), Mitsubishi Heavy Industries, Electrotechnical Laboratory. (Япония), ECN (Голландия), Research Center Uhlich (Германия) и др.



Рис. 9. Внешний вид ЭЭУ фирмы Siemens Westinghouse мощностью 250 кВт.

В России, начиная с конца 60-х гг. прошлого века работы по разработке энергосистем на основе ТОТЭ проводились в Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (ИВТЭ, г. Екатеринбург). В лаборатории физико-химических свойств твердых электролитов осенью 1965 года было проведено испытание первого в мире экспериментального образца ТОТЭ мощностью 50 Вт. ТОТЭ успешно проработал в течение 1000 часов, имел трубчатую конструкцию с платиновыми электродами, твердым электролитом служил $YSZ (0,9ZrO_2 + 0,1Y_2O_3)$, в качестве топлива использовался баллонный водород, в качестве окислителя – воздух, рабочая температура 1000°C.

В последние годы в ИВТЭ были разработаны, изготовлены и испытаны опытные образцы топливных элементов мощностью от 100 до 1500 Вт. Создана многомодульная энергоустановка ЭХГ-ТОТЭ-1500 мощностью 1,5 кВт (**рис. 10**) для электроснабжения объектов магистральных газопроводов. Она имеет полезную электрическую мощность 1500 Вт, общую

электрическую мощность 1800 Вт, ее электрический КПД составляет около 40%, ресурс не менее одного года (8000 часов).



Рис. 10. Внешний вид экспериментального образца энергоустановки ЭХГ-ТОТЭ-1500 (ИБТЭ).

Исследования ТОТЭ так же проводятся в Российском федеральном ядерном центре — Всероссийском научно-исследовательском институте технической физики им. акад. Е.И. Забабахина (ВНИИТФ, г. Снежинск), НИУ «МЭИ», РФЯЦ-ВНИТФ (г. Снежинск), ГНЦ «Физико-энергетический институт» (г. Обнинск).

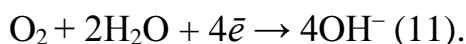
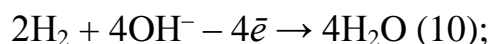
Исследования **комбинированных энергоустановок (КЭУ)** на основе ТОТЭ были проведены в Уфимском государственном авиационном техническом университете (г. Уфа). В работах [24,25] были рассмотрены возможности повышения эффективности ЭУ на базе ГТЭ-10/95 «Шакша» (АО НПП «Мотор») при совместной работе с ТОТЭ в составе КЭУ. Был создан программный модуль ТОТЭ, встроенный в систему моделирования DVIGwT, который позволил исследовать различные схемы КЭУ на базе газотурбинных

двигателей (ГТД) и ТОТЭ. Было рассмотрено несколько схем повышения эффективности ГТЭ-10/95 при совместной работе с ТОТЭ. Автономная ЭУ с ЭХГ на базе ТОТЭ при электрической мощности в 11906,3 кВт имела электрический КПД 24,88%, при этом вырабатывается 7987,8 кВт теплоты.

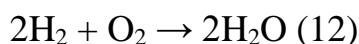
2. Топливные элементы с щелочным электролитом

2.1. Основные процессы в ЩТЭ, устройство

Суммарные реакции электроокисления водорода на аноде и электровосстановления кислорода на катоде в **щелочных ТЭ (ЩТЭ)** [1-15,29-32] протекают согласно уравнениям:



Токообразующая реакция:



К особенностям щелочных растворов также относится их способность проникать через любые, даже тончайшие неплотности. Поэтому при конструировании ЩТЭ большое внимание уделяется герметизации участков, через которые может проникнуть щелочной раствор (**рис. 11**).

На **рис. 11** представлена схема **щелочного анионообменного мембранного топливного элемента (ЩАОМТЭ)**. Как и другие ТЭ, он состоит из трех основных компонентов – анода, катода и **мембранно-электродного блока (МЭБ)**. В частности, многослойная пористая структура ТЭ состоит последовательно из анодного **газодиффузионного слоя (ГДС)**, **анодного каталитического слоя (КС)**, катодного КС, катодного ГДС. Катодный и анодный ГДС состоят из двух слоев – слоя проводящих микрочастиц и слоя основного материала. Было отмечено, что повышенные характеристики МЭБ достигаются при дополнительном нанесении на ГДС микропористого диффузионного слоя, содержащего смесь сажи и гидрофобизатора (до 20-30 мас.%).

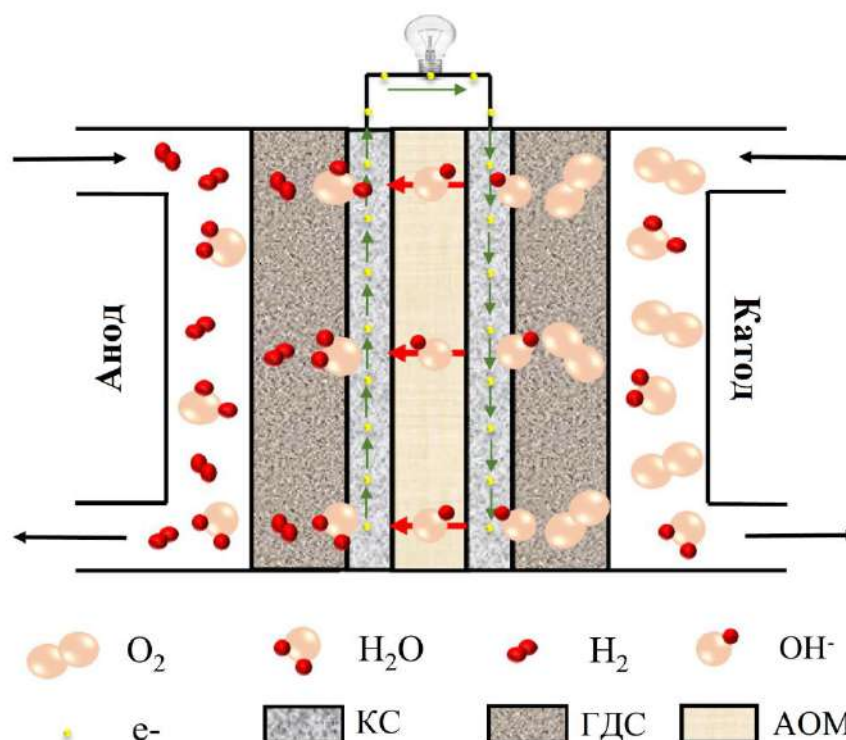


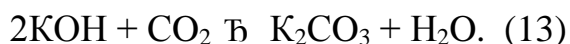
Рис. 11. Схема щелочного анионообменного мембранного топливного элемента (ЩАОМТЭ). КС – каталитический слой, ГДС – газодиффузионный слой, АОМ – анионообменная мембрана.

В ЩТЭ могут применяться чистый водород и кислород во избежание карбонизации электролита. Были также рассмотрены способы очистки водорода. Значительное снижение массы ТЭ и стоимости генерируемой энергии обеспечивается при использовании воздуха вместо чистого кислорода. Из-за снижения парциального давления кислорода в воздухе замедляется массоперенос в электродах и растет поляризация электродов. Поэтому плотность тока в ТЭ с воздушными электродами значительно ниже (обычно в 2 раза) плотности тока в ТЭ с кислородными электродами. Кроме того, происходит накопление инертных примесей (в основном азота) в камерах электродов и пористых электродах, поэтому электроды периодически продувают.

2.2. Электролиты, электроды в ЩТЭ, исследования параметров

Ионным проводником в ЩТЭ служит раствор КОН, имеющий высокую электрическую проводимость и приемлемую стоимость. В качестве электролита используют раствор КОН, обладающий высокой электрической проводимостью. В растворе КОН могут использоваться некоторые не платиновые катализаторы и многие конструкционные материалы.

Различают топливные элементы с матричным (электролит удерживается в пористой матрице, обычно асбестовой) и свободным (обычно циркулирующий) электролитом. Первый тип ТЭ характеризуется более высокими значениями КПД (до 70%), но меньшим ресурсом (гарантированный ресурс ЩТЭ для отечественных космических кораблей не более 2000 ч), в частности, из-за вымывания электролита продуктом реакции – водой. Второй тип имеет несколько меньший КПД, но больший ресурс и, кроме того, допускает замену электролита, что позволяет использовать в качестве окислителя воздух, очищенный от CO₂. Топливом в ЩТЭ служит водород, окислителем – чистый кислород или кислород воздуха. Применение топлива, содержащего CO₂, приводит к карбонизации щелочи:



В результате этой реакции снижается электрическая проводимость электролита и каталитическая активность электродов из-за выпадения на них карбонатов.

Необходимость применения чистого водорода является основным недостатком ЩТЭ. В связи с этим многие фирмы в 1970-1990-х годах прекратили работы по ЩТЭ. В последние годы в связи с развитием водородной энергетики и разработкой электромобилей работы в области ЩТЭ возобновились.

В публикациях последних лет отмечен интерес исследователей к созданию анионнообменных мембран для ЩТЭ. Среди наиболее

распространенных АОМ в ЦТЭ используют мембраны на основе полибензимидазолов (ПБИ) (рис. 12) [29].

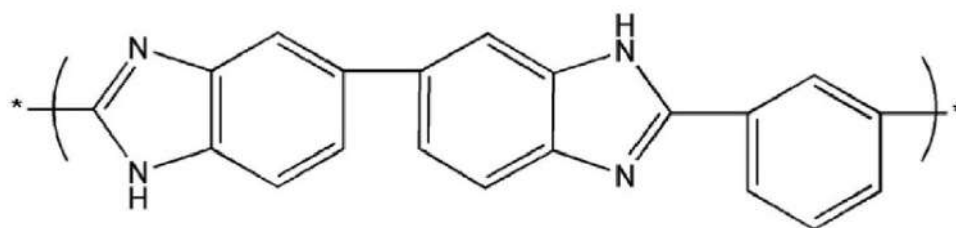


Рис. 12. Химическая структура ПБИ [25].

Однако усилия последних лет сосредоточены на формировании модифицированных мембран (рис. 12) [30], в том числе на основе полимера Нафион.

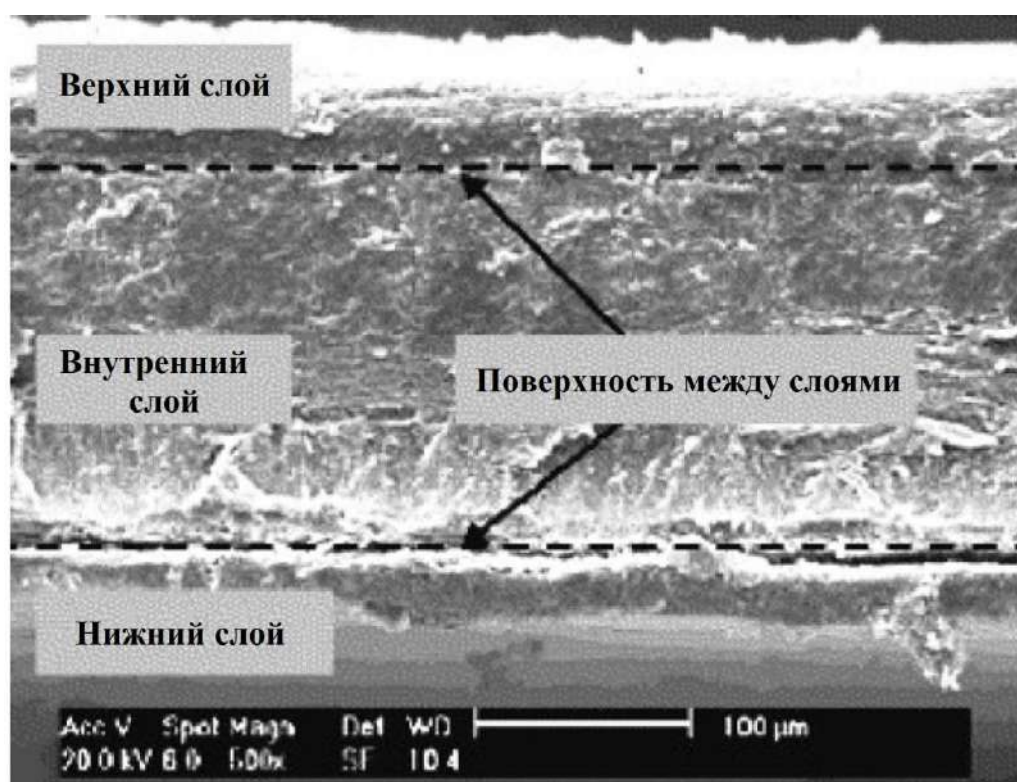


Рис. 13. СЭМ-изображение трехслойной структуры композитной мембраны [30].

Так, в работе [31] был успешно разработан и синтезирован высокоэффективный щелочной полимер, полисульфон четвертичного аммония (ЧАПС) (рис. 14), который термически стабилен при температуре до 120 °С.

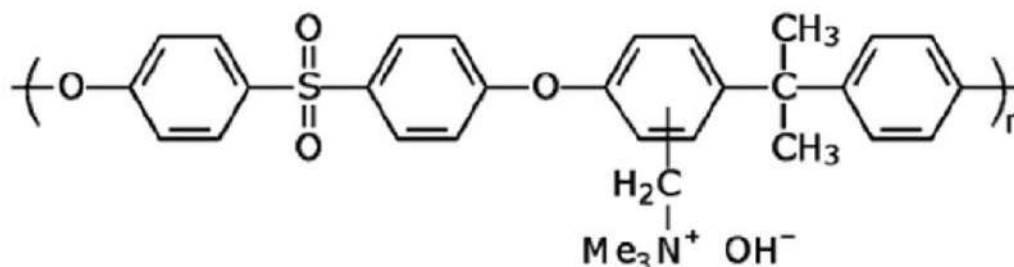


Рис. 14. Химическая структура ЧАПС [31].

Данная мембрана обладала микроструктурой, аналогичной мембране Нафион, в которой гидрофобные каналы пронизаны наноразмерными гидрофильными областями (рис. 15). Подобная структура мембраны чрезвычайно выгодна для использования в ТЭ, поскольку обладает высокой ионной проводимостью ($>10^{-2}$ См/см при комнатной температуре) и превосходной механической прочностью ($> 1,000$ МПа по модулю Юнга).

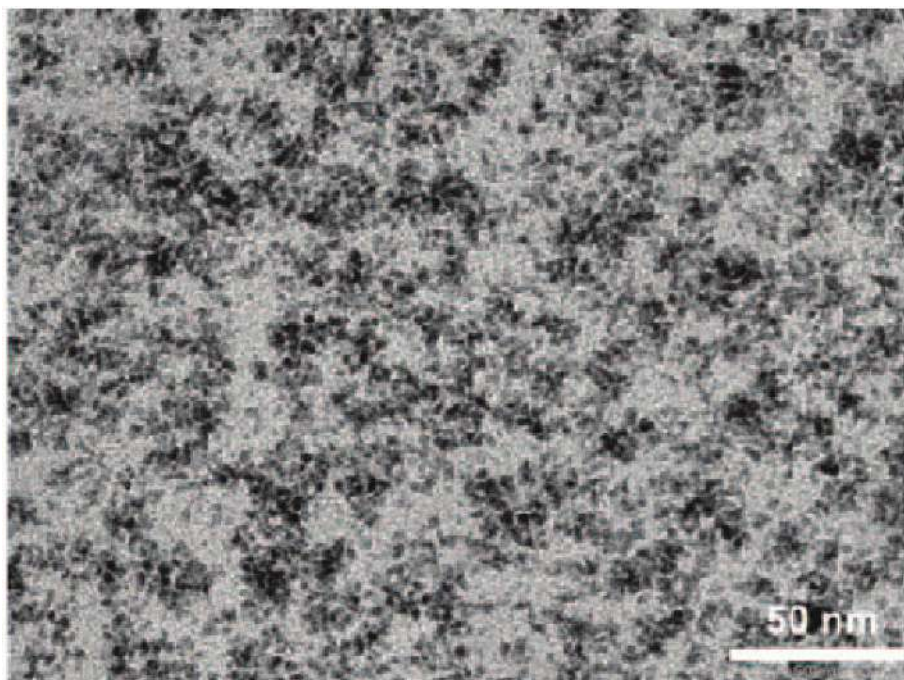


Рис. 15. ПЭМ-изображение мембраны ЧАПС, пропитанной PdCl_4^{2-} , для визуализации гидрофильных каналов (темные части внутри изображения) в мембране [31].

В результате был создан прототип ТЭ с щелочным полимерным электролитом на основе мембраны ЧАПС, анода на основе Cr , модифицированного никелем и серебряного катода (**рис. 16**). Исследования вольтамперных характеристик (**рис. 17**) показал хорошую производительность при максимальной удельной мощности 50 мВт/см^2 при 60°C . После проведенных испытаний ресурса работы ячейки в течение 100 часов не было обнаружено никаких признаков деградации электродов [31].

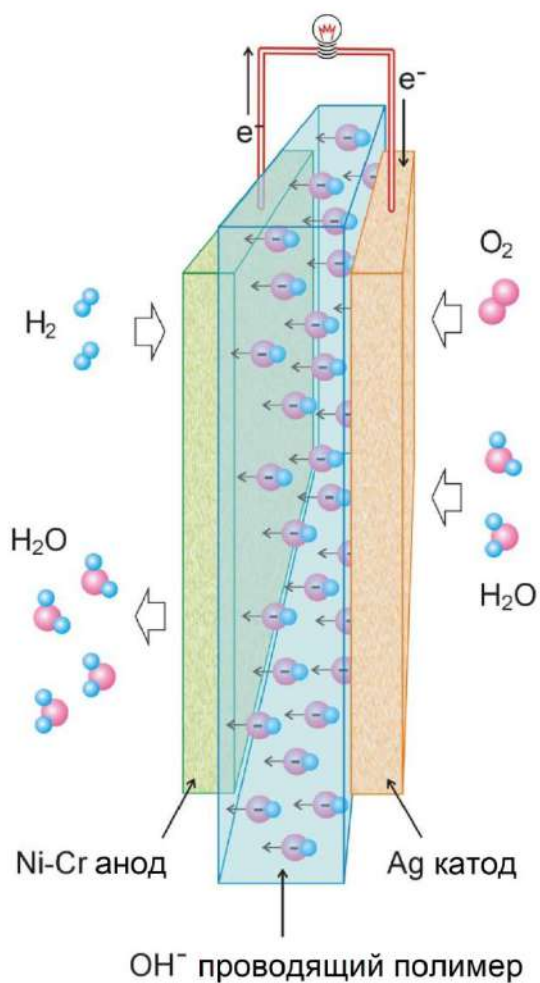


Рис. 16. Схема изображения ТЭ с ЩПЭ [31].

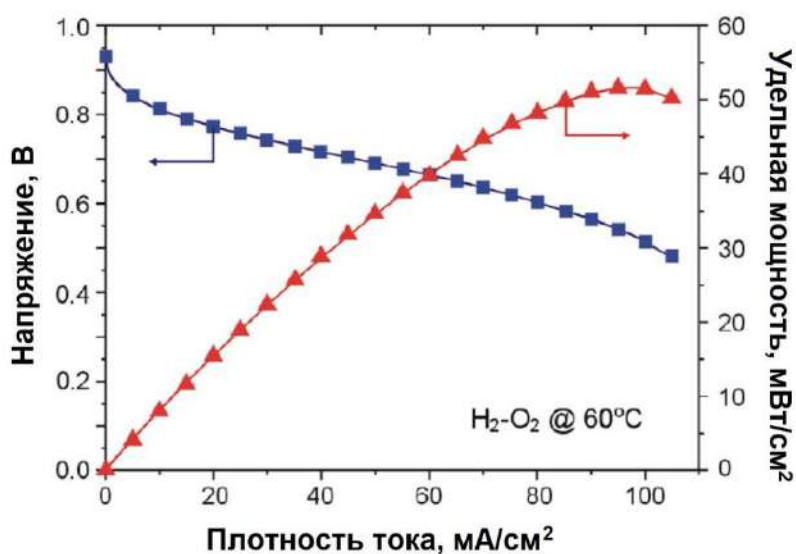


Рис. 17. ВАХ ТЭ с ЩПЭ. Рабочая температура – 60 °С, загрузка Ni на аноде – 5 мг/см², загрузка Ag на катоде – 1 мг/см² [31].

В работе [32] для создания эффективной АОМ для ЩТЭ был использован четвертичный аммоний поли(N-метилпиперидин-со-п-терфенил) (ЧАППТ) – схема получения приведена на **рис. 18**. Для создания полимера использовалась трифторметансульфокислота и трифторуксусная кислота, p-терфенил с N-метил-4-пиперидоном (НМП).

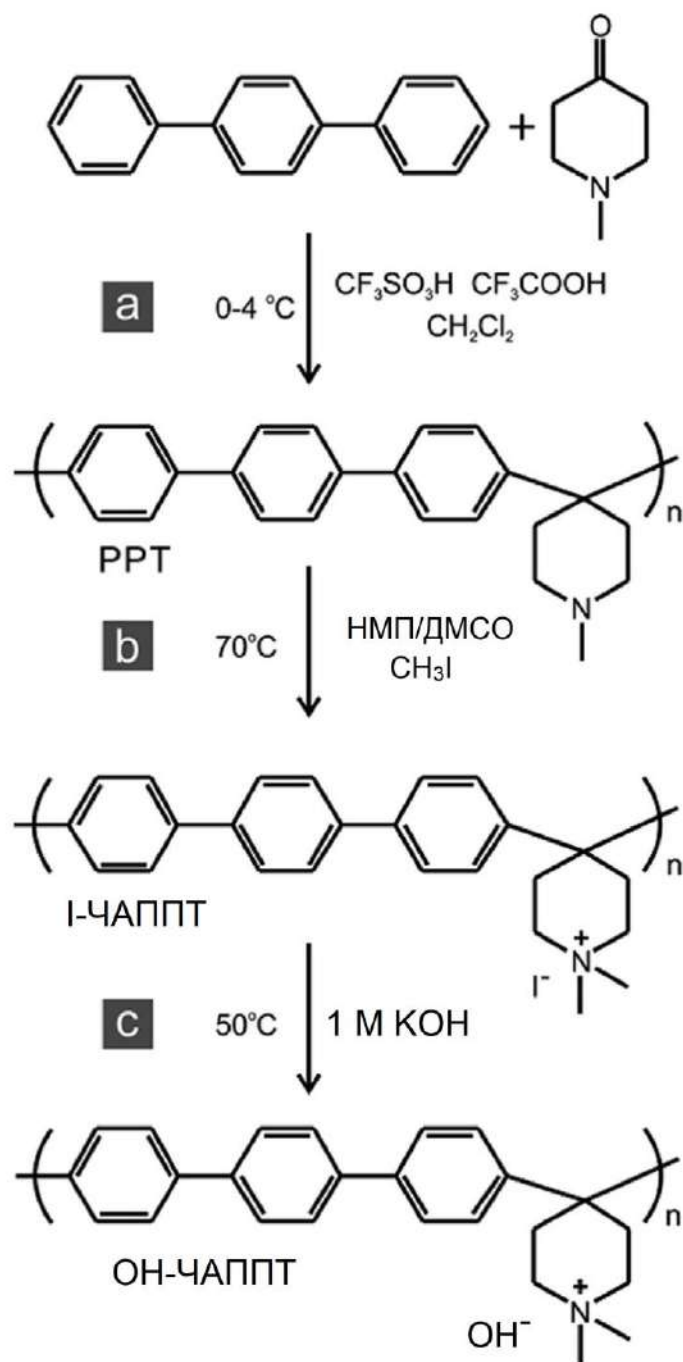


Рис. 18. Схема синтеза ЧАППТ: а) полимеризация; б) кватернизация; в) ионный обмен [32].

На **рис. 19** показаны вольт- и ватт-амперные кривые ЩТЭ на базе созданной мембраны ЧАППТ. Pt/C катализаторы (60 мас.%) были использованы как в аноде, так и в катоде, с загрузкой 0,4 мг/см². Толщина мембраны ЧАППТ составляла 30 ± 5 мкм. Ячейки испытывались при 60 °С и 80 °С с давлением 0,1 МПа и без него. Увлажненные Н₂ и О₂ подавались в ячейку со скоростью потока 120 мл/мин [32].

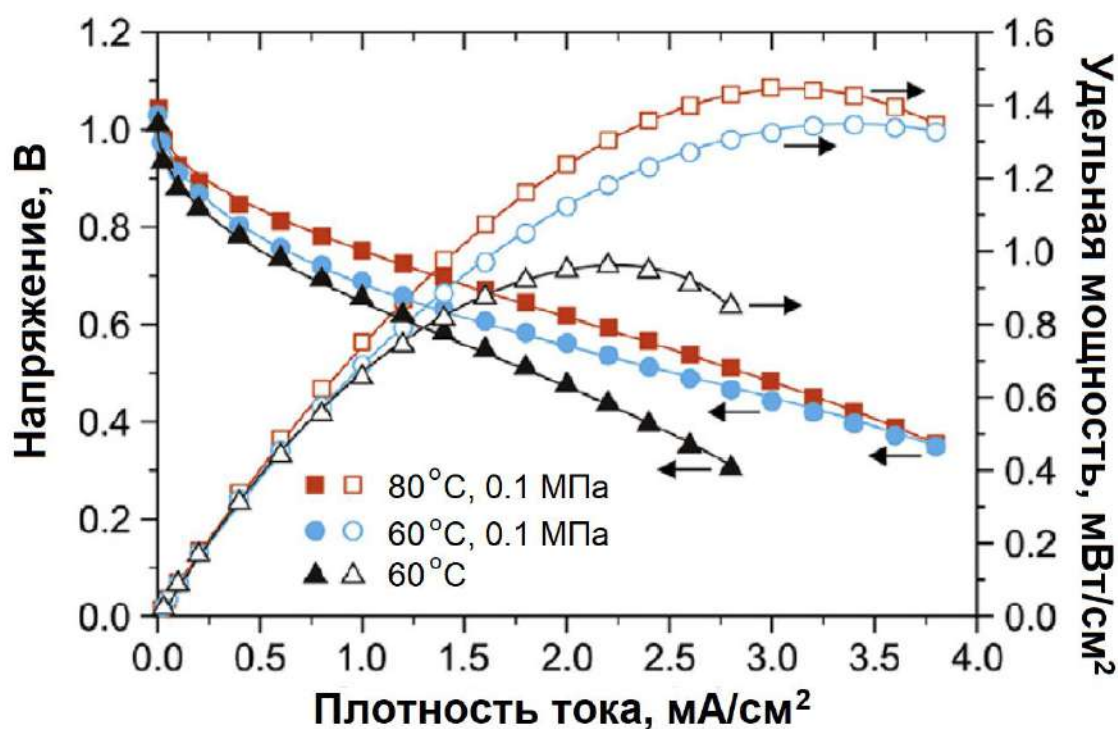


Рис. 19. ВАХ ячейки с использованием ЧАППТ [28].

Максимальная удельная мощность составила 0,96 Вт/см² при плотности тока 2,2 А/см². При повышении температуры до 80 °С кинетика электродных процессов протекала быстрее, и производительность топливного элемента увеличилась: удельная мощность составила 1,45 Вт/см² при плотности тока 3,0 А/см² [32].

2.3. Энергоустановки на основе ЩТЭ

Английский ученый F. Васон в 1950-х годах разработал ТЭ со свободным раствором КОН (с массовой долей 37-50%), работающий при температуре 200 °С и давлении водорода и кислорода 2,0-4,5 МПа. В ТЭ использовались пористые электроды толщиной 1,8 мм с площадью поверхности 0,037 м². Материалом анода был карбонильный никель, катода – окисленный никель с добавками оксида лития. Благодаря повышенным температуре и давлению ТЭ имел высокую плотность тока (2-4 кА/м²) при относительно высоком напряжении 0,95-0,9 В. На основе этих ТЭ была разработана и демонстрировалась батарея мощностью 5 кВт. Из-за высокого давления масса конструкционных материалов была очень велика, кроме того ресурс батареи не превышал нескольких сотен часов [29-32].

Немецкие ученые E. Justi и A. Winsel предложили использовать в ТЭ двухслойные гидрофильные пористые никелевые электроды со скелетным никелевым катализатором (никель Ренея) на аноде и скелетным серебряным катализатором (серебро Ренея) на катоде, содержащем 0,31 г/см² серебра. При температуре 85 °С ТЭ имели напряжение 0,85 В при плотности тока 2 кА/м² или плотности мощности 1,7 кВт/м². Фирма Varta совместно с университетом г. Касселя (University of Kassel – UK) в 1960-х годах применила такие электроды для создания ТЭ с проточным электролитом (6 М КОН). В 1970-1980-х годах фирма Varta совместно с UK и Institute fur Solare Energie Versorgungstechnik (ISET) создали ленточные гидрофобно-гидрофильные электроды, содержащие гидрофобизатор – фторопласт, катализаторы никель Ренея на аноде и серебро Ренея на катоде. Электроды изготавливались методом прокатки на медную сетку на аноде и никелированную медную сетку на катоде. Аноды от катодов разделялись тонкими сепараторами, пропитанными раствором электролита. Батарея ТЭ состояла из блоков, в которые входили по четыре ТЭ. С двух сторон блоков параллельно электродам циркулировал раствор электролита. Водород и кислород подводились к

каждому ТЭ. Мощность блока составляла 150 Вт, масса 1,7 кг. Параметры водородно-кислородных ТЭ приведены в **табл. 4**.

Фирма Siemens модифицировала анодные никелевые скелетные катализаторы путем добавки титана (массовая доля 1%), а серебряные катализаторы – никелем, висмутом и титаном. В ТЭ применялись двухслойные электроды с тонким асбестовым запорным слоем. Аноды имели толщину 0,75 мм и содержали 50 мг/см² катализатора. Общая толщина ТЭ составляла 3,5 мм. Давление реагентов составляло 200 кПа. Параметры кислородно-водородных ТЭ с проточным электролитом (6-7 М КОН) приведены в **табл. 4**. Фирма Siemens также создала матричные водородно-кислородные ТЭ с платиновыми катализаторами с контуром теплоносителя для удаления теплоты. При температуре 95°C и давлении реагентов 300 кПа ТЭ имел напряжение 0,9 В при плотности тока 4 кА/м² и соответственно плотность мощности 3,6 кВт/м².

Таблица 4. Параметры водородно-кислородных ЩТЭ различных фирм.

Фирма	$T, ^\circ\text{C}$	Катализатор анода	Катализатор катода	$P, \text{ кВт/м}^2$	Ресурс, тыс. ч
Varta and ISET	60	Ni Ренея	Ag Ренея	0,8	> 4
Siemens	80	Ni Ренея	Ag Ренея	0,7-1,6	8,5
Union Carbide	65	Pt	Шпинель	0,85	8
ELEN KO	70	Pt	Pt	0,7	20
Allis Chalmers	90	Pt-Pd	Ag	2,25	5
UTC (для корабля «Apollo»)	200-260	Pt	Pt	0,25-1,6	2,5
UTC (для корабля «Shuttle»)	92	Pt-Pd	Au-Pt	2,2	5
Уральский электрохимический комбинат (УЭХК)	98	Pt Металлы	Pt металлы	2,1	5

Фирма UTC разработала ЭХГ с мощностью 0,56-1,4 кВт (номинальной) и 2,3 кВт (максимальной) с напряжением 27-31 (номинальным) и 21 В (при максимальной мощности). Батарея состояла из 31 последовательно соединенных ТЭ и находилась в герметичном корпусе, в котором

пространство между батареей и корпусом было заполнено азотом под давлением 350 кПа. По газам ТЭ в батарее были соединены параллельно. Газы в батарее через систему каналов растекались по поверхности электродов. Параметры батареи приведены в **табл. 5**.

Таблица 5. Электрические параметры ГЭ и батареи фирмы UTC для корабля «Аполлон»

Режим работы	ТЭ		Батарея		
	U , В	j , кА/м ²	U , В	I , А	P , кВт
Стационарный	1,00	0,24	31	16	0,563
Стационарный	0,87	0,71	37	53	1,420
Кратковременный	0,66	1,35	21	100	2,295

Электрохимический генератор включал в себя батарею ТЭ, систему отвода воды (циркуляцией водорода), бак с азотом, регуляторы давления газов, центробежный сепаратор водорода и воды (**рис. 20**). Теплота от батареи отводилась излучением, теплопроводностью через стенки корпуса и циркуляцией водорода. Повышенная рабочая температура ЭХГ облегчала отвод теплоты и воды в сложных температурных условиях полета корабля на Луну. Общий вид ЭХГ приведен на **рис. 20**. Масса ЭХГ была 110 кг, объем 0,07 м³, ресурс до 2500 ч. Мощность на собственные нужды составляла 10 % от мощности ЭХГ.

Энергоустановка корабля состояла из трех параллельно соединенных ЭХГ, системы хранения (криогенным способом) водорода и кислорода с устройствами их подачи в ЭХГ, а также общую с кораблем систему термостатирования. Для энергоснабжения корабля в течение 400 ч масса системы хранения составляла: кислорода 380 кг, водорода 100 кг.

Общая масса ЭЭУ была 810 кг. С 1966 по 1972 г. было проведено 14 запусков корабля «Аполлон» с ЭЭУ на основе ЭХГ. Суммарная наработка ЭЭУ в космосе достигла 6500 ч. За это время ЭЭУ генерировали 4400 кВт·ч электроэнергии и 1700 кг воды. Удельная энергия при полете на Луну составляла 0,86 кВт·ч/кг.

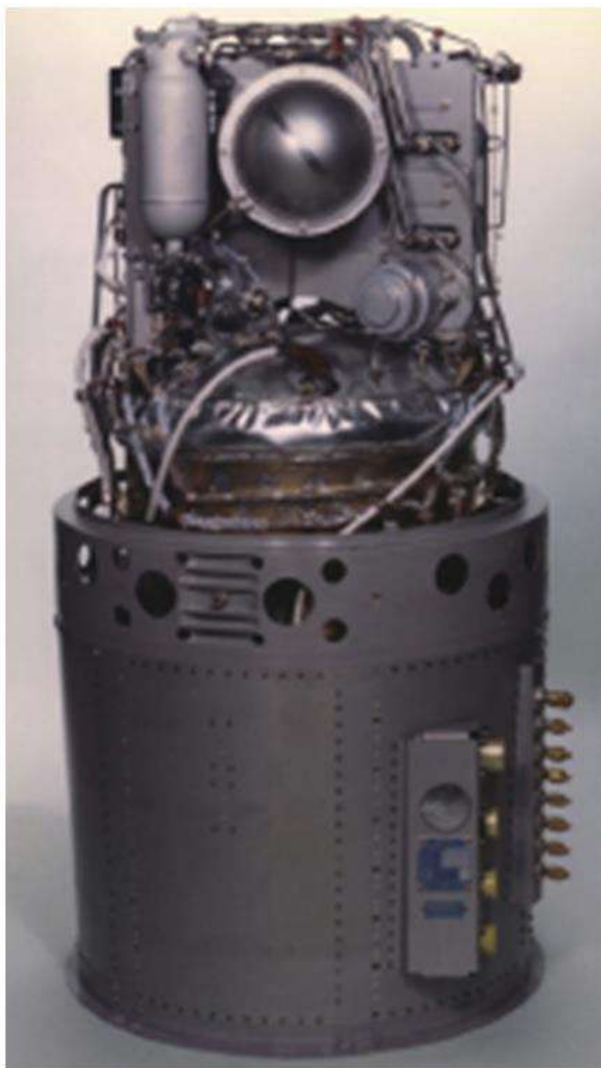


Рис. 20. Внешний вид ЭХГ фирмы UTS.

Отечественными водородно-кислородными ЩТЭ матричного типа комплектовались ЭХГ «Фотон», разработанные для космического корабля «Буран». Номинальная мощность ЭХГ в конце гарантированного ресурса (2000 ч) составляла не менее 10 кВт при напряжении не менее 27 В. Штатный ЭХГ содержал две параллельно электрически скоммутированных батареи по 128 единичных ТЭ каждая (**рис. 21**). Площадь единичного ТЭ «Фотон» составляла 176 см² [33]. Его компоненты приведены на **рис. 22**. Круглая форма элемента была выбрана исходя из космического назначения ЭХГ, так как только она обеспечивает наилучшие прочностные (жесткость) и массогабаритные характеристики.

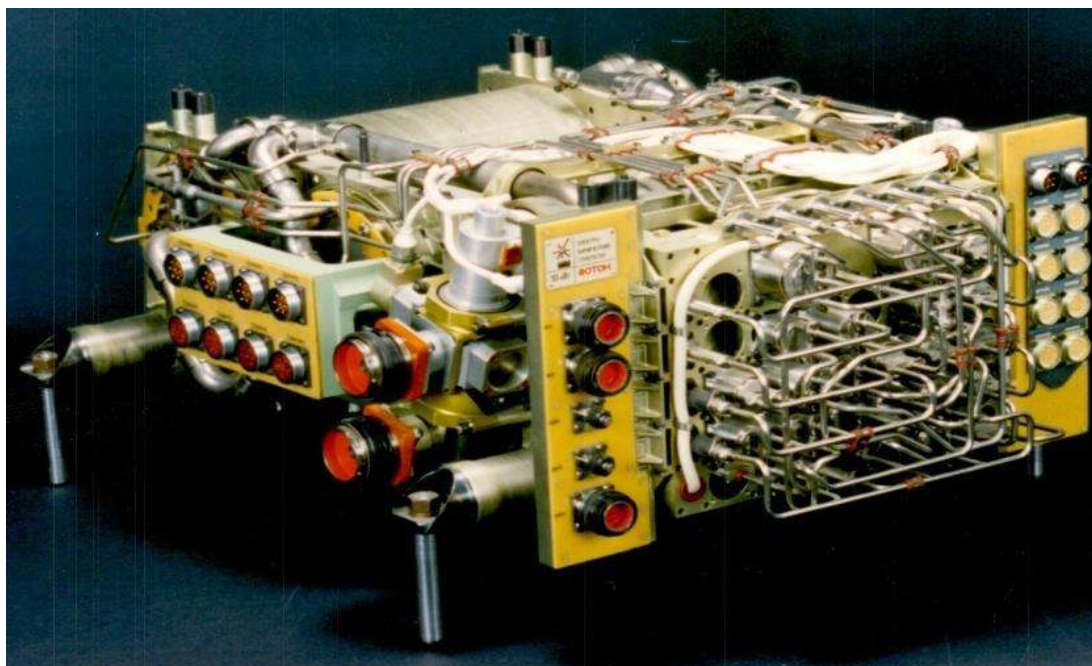


Рис. 21. Один из электрохимических генераторов матричного типа «Фотон» для космического многоразового корабля «Буран».

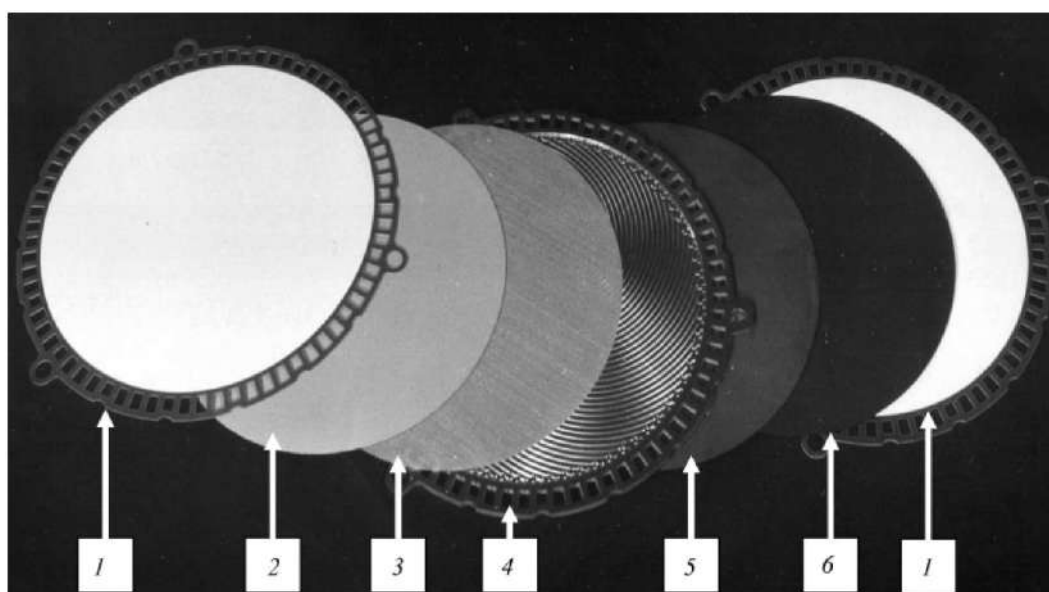


Рис. 22. Составные части ЩТЭ: 1 – матрица, 2 – кислородный электрод, 3 – токосъёмная сетка, 4 – биполярная пластина (холодильник), 5 – буферная токосъёмная пластина, 6 – водородный электрод [33].

Результаты анализа длительно функционировавших в составе модулей, батарей и ЭХГ показали, что около 75% деградации напряжения вызывается изменением состава электролита в результате поглощения

углеродсодержащих примесей, присутствующих в рабочих газах. Эти потери могут быть восстановлены путём перезарядки ТЭ свежим электролитом. Необратимая деградация обусловлена растворением катализатора катода и осаждением его в матрице, выщелачиванием кремния из асбеста матрицы и коррозией фторопласта (рис. 23). Наибольший вклад в необратимую деградацию ЦТЭ вносит деградация характеристик катода [33].



Рис. 23. Структура деградации ТЭ [33].

3. Биотопливные источники энергии

3.1. Общая характеристика БТЭ

Разработки методов генерации электроэнергии с использованием биологического материала, как одного из главных составляющих в этом процессе, приобрели в последние годы широкий размах [34-42]. Причины повышенного интереса к данной тематике связаны с общими проблемами человечества – поиском новых источников энергии, а также с экологической проблемой, сопряженной с использованием ископаемых источников энергии – выделением при их сжигании значительного количества углекислого газа. Самый большой вызов, который человечество бросает окружающей природе, состоит в сохранении производства электрической энергии при снижении выброса углекислого газа. Следует разработать принципиально новую платформу, которая даст возможность производить достаточный объем энергии при снижении образующегося при этом количества CO_2 . Разработка технологии микробных топливных ячеек представляет новейший альтернативный подход к такому способу генерации электричества. Системы или **топливные элементы**, в которых в общем случае используется биологический материал, окисляющий неорганические материалы (газообразный водород) или, как в большинстве случаев, органику, и производится генерация электрического потенциала, называют **биотопливными элементами (БТЭ)**. Материалы по БТЭ широко представлены в научной печати.

Первые публикации о возможном использовании микроорганизмов для генерирования электричества появились еще в начале XX в. Перспективная сфера приложения микробных биотопливных элементов — утилизация органических отходов с выработкой электричества.

БТЭ – источники тока, в которых химическая энергия топлива (органических и некоторых неорганических веществ) превращается в

электрическую с помощью биохимических катализаторов (бактерий, ферментов) (рис. 24).



Рис. 24. Классификация биотопливных систем [39].

Катод в БТЭ – кислородный электрод. Мембрана – ионообменные мембраны. Напряжение БТЭ – до 0,8 В, плотность тока – до 50 мА/см², длительные сроки действия – несколько суток. В зависимости от вида катализаторов и характера электрохимических процессов БТЭ разделяют на две группы (рис. 24):

- ✓ БТЭ с катализаторами – бактерии (микробы);
- ✓ БТЭ с катализаторами – ферменты.

Основные области применения БТЭ:

- медицина, кардиостимуляторы, аппарат «искусственное сердце»;
- биосенсоры;
- электронные устройства;
- автономные маломощные устройства.

Различают два типа БТЭ по механизму передачи электронов в окислительно-восстановительном процессе:

- 1) БТЭ прямого действия.
- 2) БТЭ косвенного действия.

В БТЭ прямого действия: непосредственный прямой обмен электронами между активным центром фермента, находящимся на электроде в адсорбированном – иммобилизованном – состоянии, и электродом.

В БТЭ косвенного действия: перенос электрона осуществляется с помощью медиаторов – низкомолекулярных активных веществ. Медиаторы окисляются или восстанавливаются на активном центре фермента, а затем осуществляют процесс разряда-ионизации на поверхности электрода и переходят в исходное состояние.

Интенсивный рост численности населения и увеличение производственных мощностей в течение XX в. привели к значительному накоплению локальных антропогенных отходов, в том числе и органических, большую часть которых можно использовать как источник энергии. Так, отходы сельского хозяйства и деревоперерабатывающей промышленности, пищевые и др. могут обеспечивать энергии ей потребителей в населённых пунктах, сельскохозяйственных и промышленных зонах за счет нее больших установок по переработке. Это позволит решить проблему избыточного накопления органических отходов и снизить зависимость потребителей от традиционных источников энергии. Работа по созданию систем микробной переработки отходов направлена на разработку топливного элемента, который позволяет получать электроэнергию из послеспиртовой барды. Этот отход часто сливают на поля фильтрации (в среднем на 1 л произведенного спирта приходится до 10 л барды), что негативным образом сказывается на состоянии окружающей среды.

Конструкция **ферментных биотопливных элементов** проще, чем микробных. Чаще всего в качестве анода используют иммобилизованную глюкозооксидазу в смеси с различными медиаторами, затем другие ферменты:

алкогольдегидрогеназы (часто в паре с формиатдегидрогеназой), глюкозодегидрогеназы и гидрогеназы. Катодом служит главным образом лакказа и билирубиноксидаза.

Как показывают исследования, мощность этих систем все еще довольно низка, примерно 50 мВт/см^2 . В 1998 г. был разработан ферментный элемент, в анод которого помимо алкогольдегидрогеназы входили диафораза и бензилвиологен, ускоряющие окисление естественного медиатора (никотинамидадениндинуклеотида). Максимальная мощность описанного метанол/кислородного элемента (катодом была платина) составила 670 мкВт/см^2 , а мощность ферментного элемента на основе глюкозооксидазы (анод) и цитохромоксидазы (катод) — 550 мкВт/см^2 . Пока такие элементы стабильно работают часами, днями, реже — десятками дней. Полному окислению субстратов могут способствовать мультиферментные системы, имитирующие метаболизм бактерий. Хрупкость ферментов, казалось бы, исключает долгосрочное применение таких элементов. Однако современные достижения в области генетической инженерии позволили разработать простую систему экспрессии ферментов на поверхности клеток, делая их тем самым воспроизводимыми и более устойчивыми к внешним условиям. Будущие системы, несомненно, должны быть лишены искусственных медиаторов из-за их высокой стоимости. Перспективные разработки необходимо сосредоточить на прямом транспорте электронов.

Устройства, имеющие большую мощность, могут заменять обычные батареи, обеспечивая работу **имплантированных медицинских и портативных конструкций**, а также объектов, находящихся в труднодоступных местах, биороботов и др. Так, в компании **Sony** создали глюкозный элемент (он генерировал ток в результате ферментативного расщепления молекул залитого в батарею раствора глюкозы) с **максимальной мощностью $1.45 \pm 0.24 \text{ Вт/см}^2$ при перенапряжении 0.3 В** , который может обеспечить энергией небольшой радиоуправляемый автомобиль и музыкальный плеер.

Американские исследователи из **Университета Кларксон** в свое время создали гибридное устройство, помещенное в тело улитки, в котором для генерирования электричества использовали **глюкозу из крови моллюска**. В настоящее время ученые работают с ферментными элементами, вживленными одновременно двум омарам. В результате удалось получить более эффективную систему, генерирующую мощность, работающую в течение нескольких часов, а батарея из пяти таких топливных элементов могла поддерживать функционирование стимулятора сердца. Значит, уже в обозримом будущем можно рассчитывать на разработку и практическое применение стимуляторов, не требующих операций для замены источников питания.

Сегодня моделей и реальных лабораторных установок биотопливных элементов, которые генерируют электрическую энергию длительное время и имеют параметры, удовлетворяющие техническим требованиям практического использования, пока еще сравнительно немного. Для успешного применения таких устройств прежде всего необходимы относительно высокое напряжение (порядка 1,5-2,0 В) и значительный запас энергии.

При современном уровне развития электронных и биоинженерных технологий такие параметры можно получить, используя различные варианты. Так, повысить напряжение помогает последовательное включение топливных элементов. Этот комбинированный подход предложили в 1999 г. **С. Сасаки и И. Кариби**. Изготовленная ими ячейка включала интегрированную ферментную микробатарею, содержащую иммобилизованную глюкозооксидазу, ионообменную мембрану и платиновые электроды. Для эффективного накопления электроэнергии можно воспользоваться сбором энергии на суперконденсаторах (ионисторах).

3.2. Экспериментальные исследования БТЭ

Совместно сотрудниками Научно-технического комплекса биоэнергетики НБИКС, Института биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрыбина РАН и Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова было выделено сообщество микроорганизмов (бактерии *Eubacterium aggregans*, *Enterococcus gilvus*, *Advenella faeciporci*, *Oscillibacter sp.*, *Lactococcus lactis* и др.), которое при переработке сточных вод от предприятий, производящих спирт, восстанавливало не растворимые акцепторы электронов — Fe_2O_3 (рис. 25) [40].

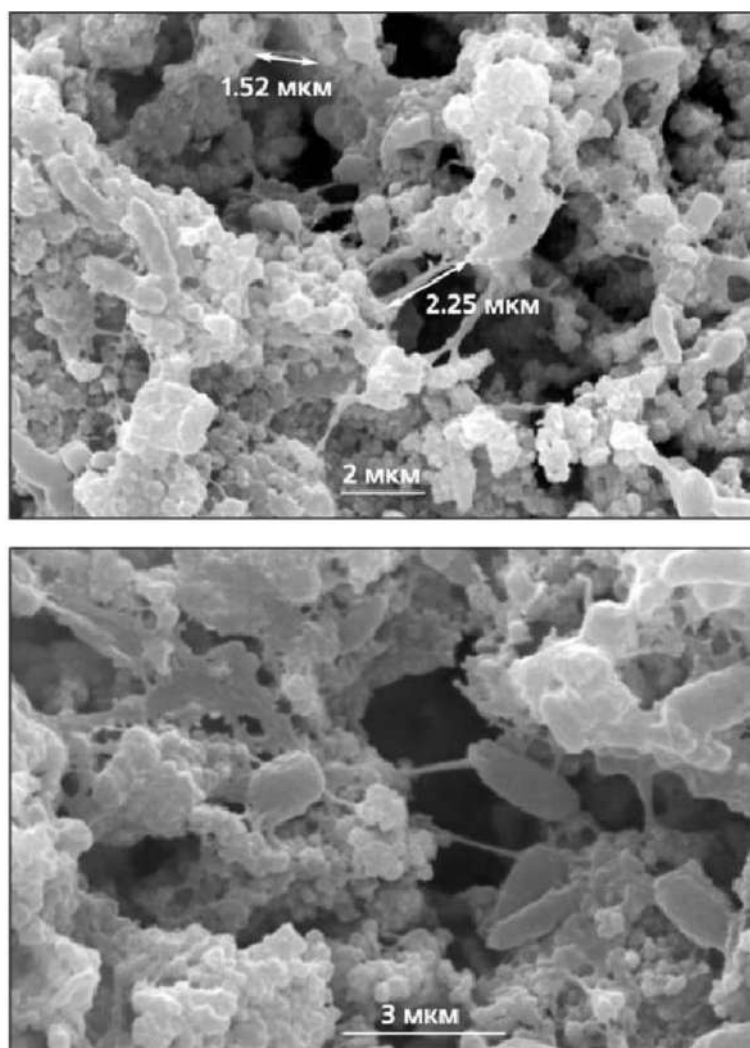


Рис. 25. Электронные микрофотографии поверхности частицы Fe_2O_3 , покрытой биопленкой микробного сообщества [40].

В разработанном прототипе микробного элемента использовались микроорганизмы, наиболее эффективно перерабатывающие барду и генерирующие электроэнергию (**рис. 26**).



Рис. 26. Лабораторный прототип микробного топливного элемента для скрининга и культивирования сообществ и чистых культур электрогенных микроорганизмов: 1 — анод, 2 — катодная камера, 3 — рН-электрод, 4 — электрод сравнения.

В процессе роста они избирательно покрывали поверхность анодного электрода (**рис. 27, 28**).

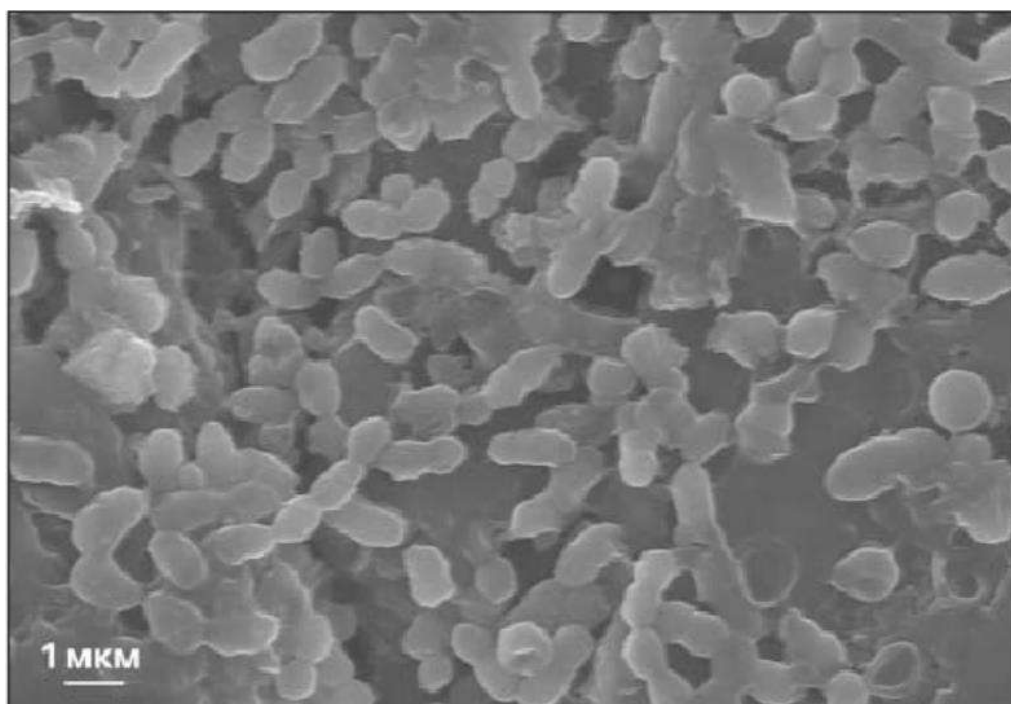


Рис. 27. Электронная микрофотография поверхности рабочего электрода, покрытого клетками микроорганизмов (12 дней культивирования).

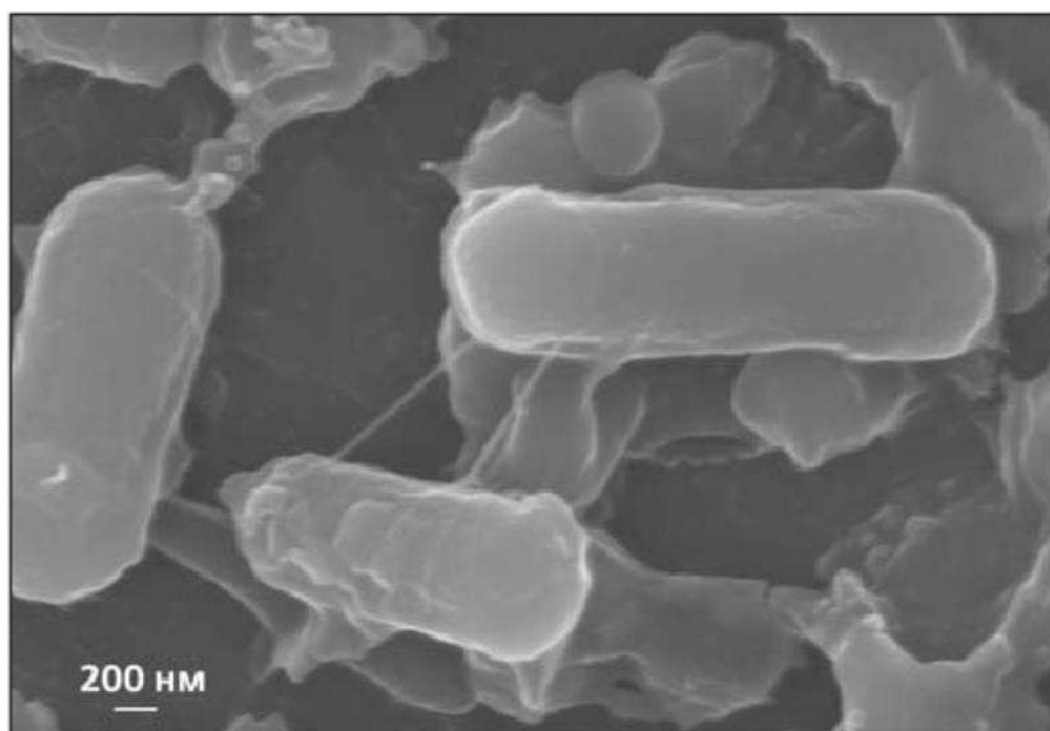


Рис. 28. Электронная микрофотография клеток формирующих филаментоподобные структуры на поверхности рабочего электрода (12 дней культивирования).

Для культивирования отобранного микробного сообщества была создана уникальная конструкция (рис. 29). Максимальная мощность этого микробного элемента, стабильно работающего более 50 дней, составила более 0,5 мВт/300 мл среды культивирования (рис. 30).

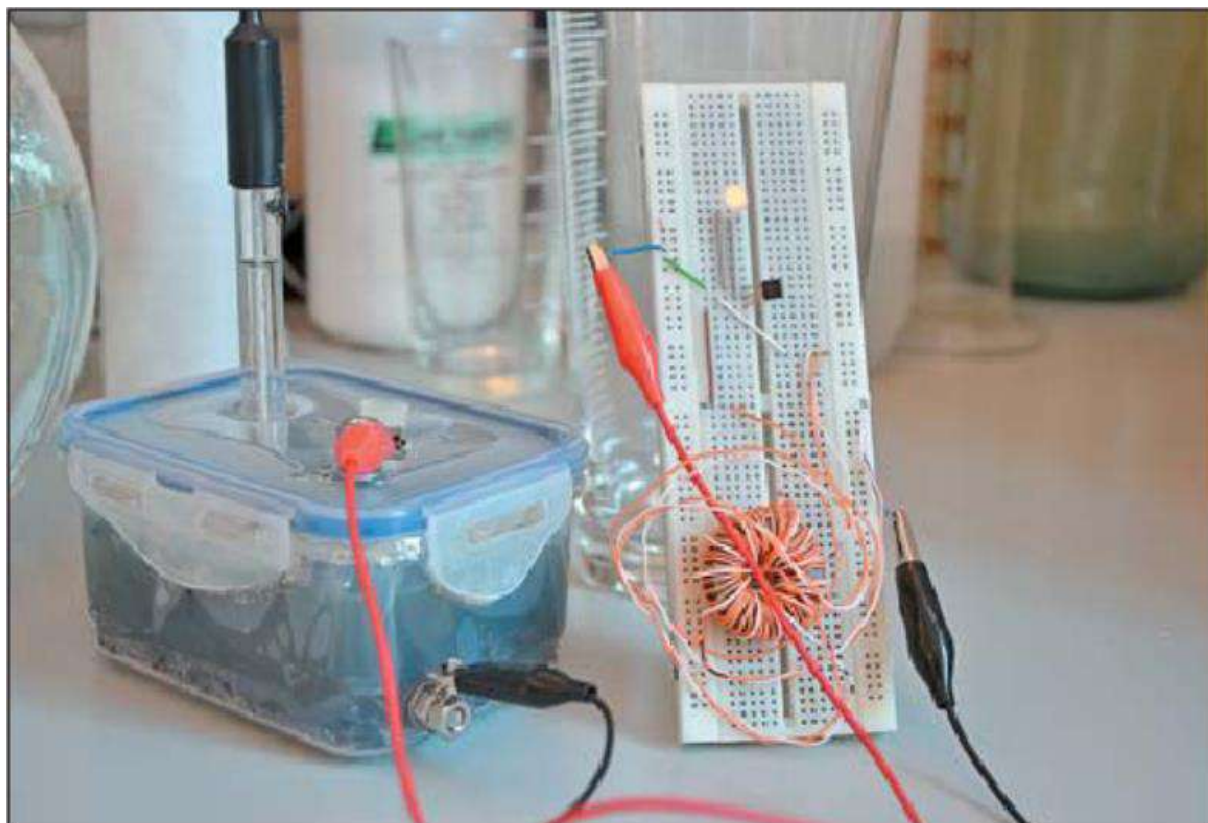


Рис. 29. Микробный топливный элемент, разработанный для культивирования отобранного сообщества электрохимически активных микроорганизмов.

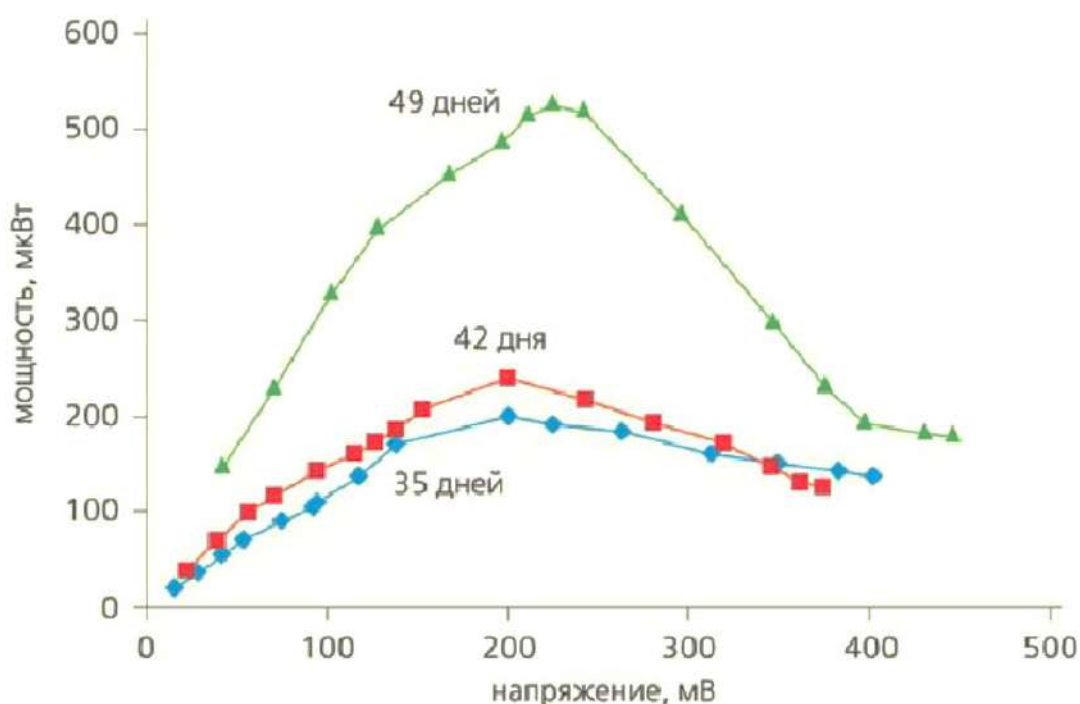


Рис. 30. Динамика зависимости мощности от напряжения на протяжении 49 дней непрерывной работы микробного элемента [36].

Микробные электролизные элементы, схожие с топливными, используются для получения важных химических веществ (например, водорода). В них на аноде микроорганизмы (*Geobacter*, *Shewanella* и др.) окисляют органические вещества, что уменьшает мощность, необходимую для получения на катоде водорода. Такая система годится и для переработки сточных вод в анодной камере. Катодный процесс может быть химическим или катализироваться микроорганизмами.

Была предпринята попытка создать такую стабильную модель на основе бактериальных клеток [38-41]. Была проведена серия пробных экспериментов при иммобилизации на электроды, модифицированные новыми проводящими компонентами, а именно, наноматериалами [39]. Был выбран **терморасширенный графит (ТРГ)** (рис. 31), из которого под высоким давлением можно формировать электроды для микробного элемента.

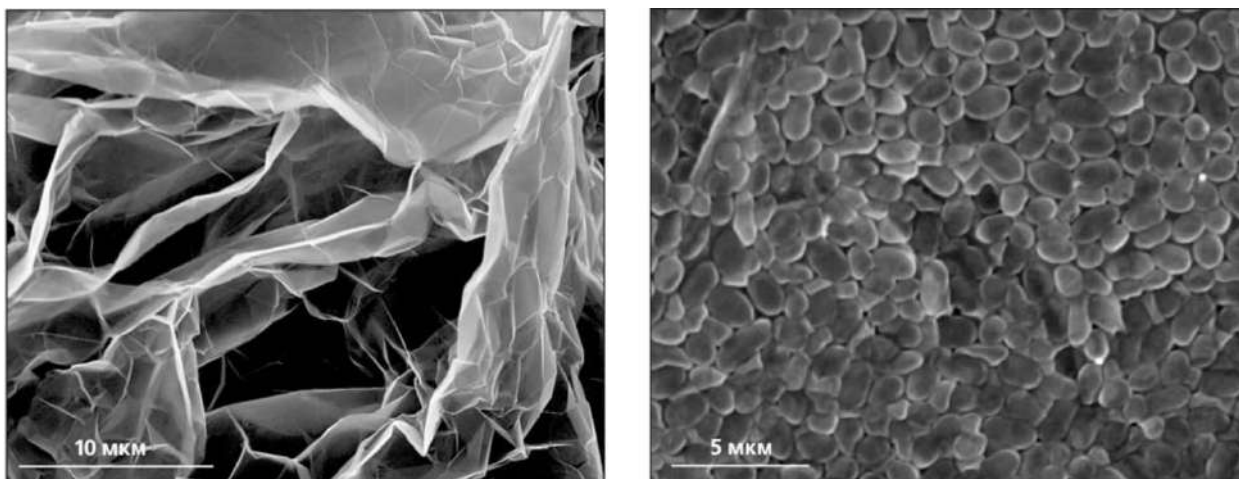


Рис. 31. СЭМ-изображения иммобилизованных клеток *Gluconobacter oxydans* на анод из терморасширенного графита [39].

Эксперименты показали, что клетки *Gluconobacter oxydans*, иммобилизованные на геле из хитозана, оседают на поверхности такого электрода. Использование терморасширенного графита в сочетании с иммобилизацией ей в поливиниловый спирт и хитозан практически не меняло мощность элемента по сравнению с контролем, что объясняется собственной высокой сорбирующей способностью материала. Проверка операционной стабильности показала, что анод микробного элемента на основе графита в течение 10 суток сохраняет до 35% начальной активности.

На **рис. 32** представлены вольт-амперные характеристики анода и зависимость мощности электрода от напряжения анода. На **рис. 32, А** виден значительный рост тока при подаче в ячейку глюкозы (зеленая кривая, глюкоза в концентрации 10 мМ). На **рис. 32, Б** — зависимость мощности электрода от напряжения анода. Максимальная мощность электрода составила 2,43 мВт.

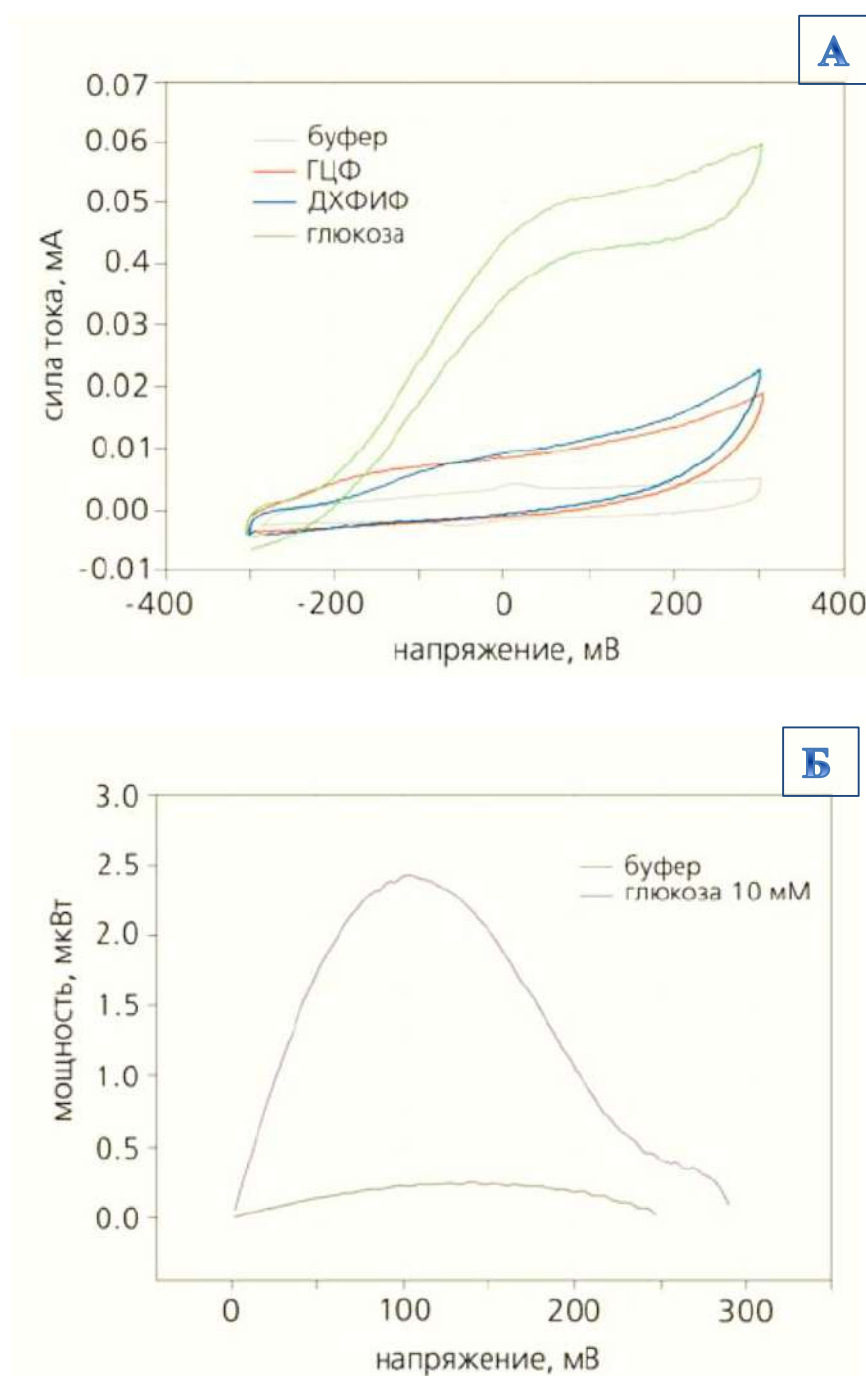


Рис. 32. Вольт-амперные характеристики анода (А) и зависимость мощности электрода от напряжения анода (Б). ГЦФ — гексацианоферрат(III) калия, ДХФИФ — 2,6-дихлорфенолиндофенол.

В работе [42] интегрировали **карбоксилированные многостенные углеродные нанотрубки (к-МУНТ)** в **бактериальную целлюлозу (БЦ)** для разработки новых электродов УНТ-БЦ ферментативной биотопливной ячейки для имплантов. Электроды амидоксима, модифицированные **бактериальной целлюлозой (АОБЦ)/к-МУНТ** были получены методом вакуумной фильтрации с иммобилизацией **лакказы (ЛАК)** (рис. 33).

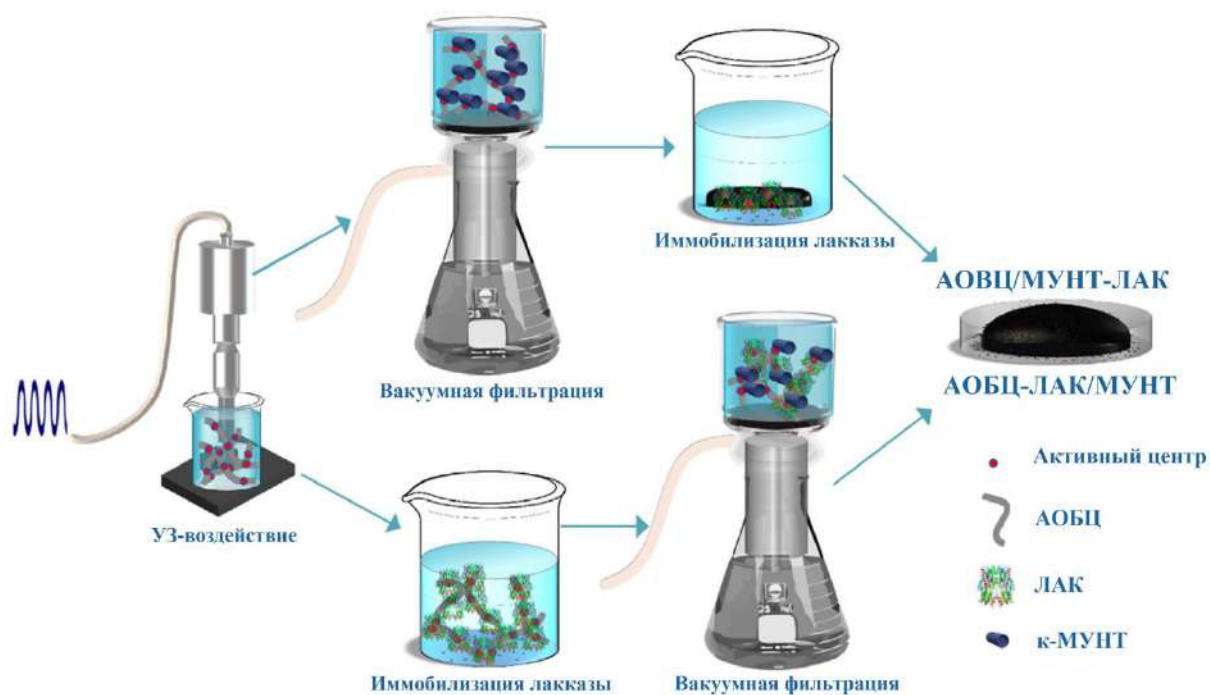


Рис. 33. Схематическая иллюстрация, показывающая приготовление модифицированных лакказой электродов [42].

Были исследованы БТЭ, в которых АОБЦ/к-МУНТ-ЛАК использовался в качестве и анода, и катода (**рис. 34**).

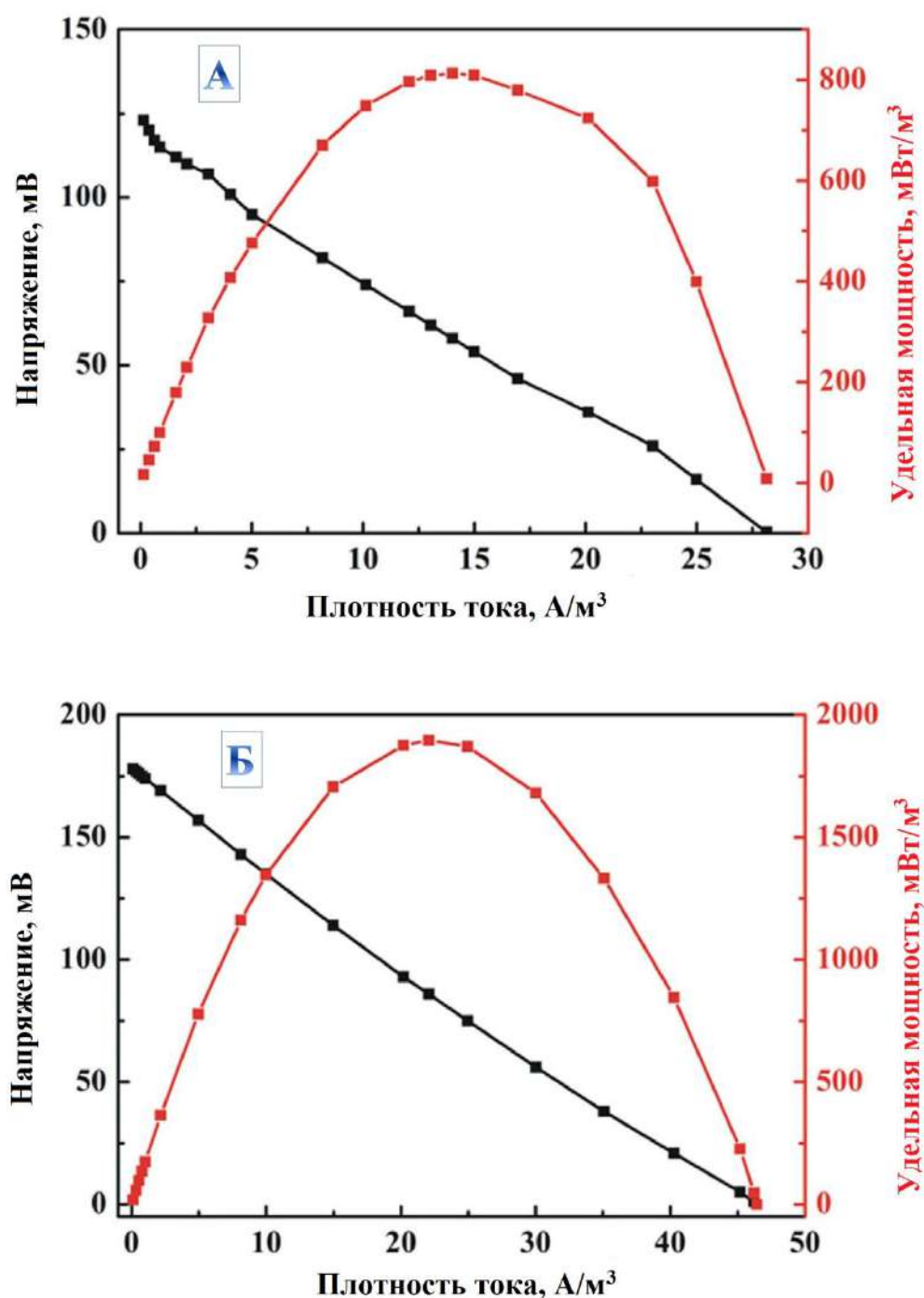


Рис. 34. Кривые мощности и поляризационные кривые БТЭ с электродами:
(А) АОБЦ/к-МУНТ-ЛАК и (Б) АОБЦ-ЛАК/к-МУНТ.

По результатам исследований максимальная удельная мощность БТЭ с электродами АОБЦ/к-МУНТ-ЛАК и АОБЦ-ЛАК/к-МУНТ составила 0,813 и 1,897 Вт/м³, соответственно.

Таким, образом, широкие потенциальные возможности биотопливных элементов повышает актуальность и важность работ по их созданию. Очевидно, что в большом приоритете станет разработка элементов, которые могут быть внедрены в экономичные и эффективные электронные устройства. Важнейшим направлением в этой области является поиск наиболее эффективных микроорганизмов, а также использование методов генетической инженерии для целенаправленного конструирования электрогенных штаммов. Уже в ближайшем будущем станет возможным создание и многообразное применение надежных альтернативных источников энергии на принципах живой природы.

Заключение

Создание новых электродных материалов с улучшенными удельными характеристиками является одним из ключевых путей повышения энергоэффективности химических источников питания на основе топливных элементов. По сравнению с другими альтернативными источниками энергии топливные элементы (ТЭ) более высокоэффективны, имеют меньший выброс вредных химических веществ, а также бесшумную работу и мобильность. Однако на пути коммерциализации ТЭ все еще стоят серьезные препятствия, главным из которых является поиск оптимальных и недорогих анодных и катодных катализаторов.

Поиск материалов для нанoeлектронных приборов стал особенно актуальным вследствие успехов нанотехнологии в создании таких перспективных материалов как углеродные нанотрубки, оксид графена, наноструктурированные мембраны, нанопористые матрицы-подложки. В связи с этим наиболее важной задачей является создание эффективных электрокатализаторов, которые обеспечили бы длительную работу топливных элементов без ухудшения функциональных характеристик. В исследованиях последних лет проводятся работы по синтезу композиционных электродных материалов с различными моно- и биметаллическими катализаторами на функциональных матрицах-носителях – полимерных мембранах, углеродных носителях, пористых матрица-носителях. Множество работ посвящено созданию гибридных материалов, представляющих собой новых класс наноматериалов, сочетающих в своем составе как полимерную, так и углеродную основу. Доказана несомненная эффективность использования подобных нанокомпозитных материалов для анодов и катодов в условиях работы топливных элементов.

Для конструирования высокоэффективных источников энергии одной из основных проблем является поиск и оптимизация каталитических слоев. Задача получения эффективного и стабильного катализатора для

низкотемпературных топливных элементов является весьма актуальной. Возможными путями ее решения может стать использование различных сплавов, создание которых невозможно без знания об особенностях коррозионных процессов, протекающих в тех или иных системах. За последние годы достигнуты существенные успехи в развитии как электрохимических методов исследования материалов, так и в разработке эффективных источников тока: значительно увеличены удельные характеристики работы, ресурс, снижено содержание дорогостоящих компонентов.

Активно развиваются исследования и конструкторские работы в области ХИТ, в том числе, портативных. Особое внимание в настоящее время уделяется созданию эффективных энергоустановок на основе ТЭ для транспорта, стационарных автономных установок с когенерацией теплоты, для космической и подводной техники, а также для мобильных устройств. Коммерциализация источников энергии в значительной степени пока тормозится относительно высокими затратами и недостаточным ресурсом. Создание ХИТ нового поколения требует как глубокого понимания физико-химических принципов функционирования источников энергии, так и разработки нанотехнологий формирования конструкционных материалов электродных блоков.

Таким образом, перспективы использования возобновляемых источников энергии как в России, так и в остальных высокоразвитых странах бесспорны и очевидны. Формирование эффективной энергосистемы на основе ВИЭ будет способствовать не только развитию экономического сектора, но и позволит сохранить имеющиеся природные ресурсы. Электрохимические преобразователи энергии, в том числе, топливные элементы, благодаря своим несомненным достоинствам – высокому КПД, экологической безопасности, простоте обслуживания, в ближайшие годы могут стать одним из самых успешных альтернативных источников энергии, вытеснив на рынке аккумуляторные батареи.

Благодарности

Учебное пособие подготовлено на базе МИРЭА – Российский технологический университет Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова на кафедре физической химии им. Я.К. Сыркина и издана при финансовой поддержке Гранта Университетский Централизованного научного фонда (№ НИЧ-45).

Список сокращений

- АИЭ – альтернативные источники энергии
- АОМ – анионнообменная мембрана
- БТЭ – биотопливные элементы
- ВИЭ – возобновляемые источники энергии
- ГДС – газодиффузионный слой
- ИОМ – ионообменная мембрана
- КС – каталитический слой
- КЭУ – комбинированные энергоустановки
- МЭБ – мембранно-электродный блок
- ПБИ – полибензимидазол
- РВК – реакция восстановления кислорода
- РОВ – реакция окисления водорода
- ТКД – температурный коэффициент длины
- ТПМ – твердая полимерная мембрана
- ТПЭ – твердый полимерный электролит
- ТЭ – топливный элемент
- ТЭПОС – топливный элемент с прямым окислением спиртов
- ТЭПОМ – топливный элемент с прямым окислением метанола
- ТЭПОЭ – топливный элемент с прямым окислением этанола
- ТЭТПЭ – топливный элемент с твердым полимерным электролитом
- УНТ – углеродные нанотрубки
- ЩАОМТЭ – щелочной анионообменный мембранный топливный элемент
- ЩТЭ – щелочной топливный элемент
- ЭХГ – электрохимический генератор
- ЭЭУ – электрохимические энергоустановки

Список литературы

1. Moorman C.E., Grodsky S.M., Rupp S. Renewable Energy and Wildlife Conservation. Johns Hopkins University Press, 2019. – 279 p.
2. Gandia L.M., Arzamedi G. Renewable hydrogen technologies: production, purification, storage, applications and safety. Elsevier. 2013. – 472 p.
3. Dicks A., Rand D.A.J. Fuel cell systems explained. Wiley, 2018. – 460 p.
4. Tiwari G.N., Mishra R.K. Advanced renewable energy sources. RSC Publishing, Cambridge, 2012. – 562 p.
5. Алхасов А.Б. Возобновляемая энергетика. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. – 256 с.
6. Mudryk K., Werle S. Renewable energy sources: engineering, technology, innovation, Springer International Publishing, 2018. – 834 p.
6. Каменев Ю.Б, Чезлов И.Г. Современные химические источники тока. Гальванические элементы, аккумуляторы, конденсаторы. М.: С-Пб: СПбГУКиТ, 2009. – 90 с.
7. Dicks A., Rand D.A.J. Fuel cell systems explained. Wiley, 2018. – 460 p.
8. Да Роза А. Возобновляемые источники энергии. Физико-технические основы: учебное пособие. Пер. с англ. под редакцией С.П. Малышенко, О.С. Попеля. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект». М.: Издательский дом МЭИ, 2010. – 704 с.
9. Bagotsky V.S., Skundin A.M., Volfkovich Yu.M. Electrochemical Power Sources: Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors. John Wiley & Sons, 2015. – 400 p.
10. Stolten D., Emonts B. Fuel cell science and engineering: materials, processes, systems and technology. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2012. V. 1-2. – 1268 p.

11. Leung D. Y.C., Xuan J. Micro & Nano-Engineering of Fuel Cells. CRC Press, 2015. – 338 p.
12. Rodríguez-Varela F.J., Napporn T.W. Advanced electrocatalysts for low-temperature fuel cells. Springer International Publishing, 2018. – 318 p.
13. Schlick S. The chemistry of membranes used in fuel cells: degradation and stabilization. Wiley, 2018. – 289 p.
14. Коровин Н.В., Скундин А.М. Химические источники тока. М.: Издательство МЭИ, 2003. – 740 с.
15. Basu S. Recent trends in fuel science and technology. New York: Anamaya Publ.; New Delhi, India, 2007. – 375 p.
16. Яштулов Н.А., Лебедева М.В. Водородная энергетика возобновляемых источников тока // Российский технологический журнал. 2017. Т. 5. № 3. С. 58-73.
17. Yashtulov N. A., Lebedeva M. V., Patrikeev L. N., Zaitcev N. K. New polymer-graphene nanocomposite electrodes with platinum-palladium nanoparticles for chemical power sources // eXPRESS Polymer Letters. 2019. Vol.13. No.8. P. 739–748.
18. Lebedeva M.V., Antropov A.P., Ragutkin A.V., Yashtulov N.A. Development of effective functional materials based on polymer and carbon support with Pt-Pd nanoparticles for renewable energy sources // International Journal of Applied Engineering Research. 2018. V. 13. № 24. P. 16770-16773.
19. Lebedeva M.V., Antropov A.P., Ragutkin A.V., Yashtulov N.A. The electrode materials based on carbon nanotubes and polymer matrix modified with platinum catalysts for chemical power sources // International Journal of Applied Engineering Research. 2018. V. 13. № 24. P. 16774-16777.
20. Du, L., Shao Y., Sun J., Wang Y. Advanced catalyst supports for PEM fuel cell cathodes // Nano Energy. 2016. V. 29. P. 314-322.
21. Kupecki J. Modeling, Design, Construction, and Operation of Power Generators with Solid Oxide Fuel Cells. Springer International Publishing, 2018. – 261 p.

22. Липилин А.С. ТОТЭ и энергосистемы на их основе: состояние и перспективы // Электрохимическая энергетика. 2007. Т. 7. № 2. С.61-72.
23. Никонов А.В., Спирин А.В., Липилин А.С., Хрустов В.Р., Паранин С.Н. Получение микротрубчатых ТОТЭ прессованием и совместным спеканием пленок // Электрохимия. 2018. Т. 54. № 6. С. 630-637.
24. Лоскутников А.А., Горюнов И.М., Бакиров Ф.Г. Исследование возможности повышения эффективности ГТЭ-10/95 при совместной работе с ТОТЭ в составе КЭУ // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2010. Т. 6. № 10. С. 155-163.
25. Лоскутников А.А., Горюнов И.М., Бакиров Ф.Г. Термодинамический облик комбинированных энергоустановок на базе ГТУ и ТОТЭ // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета им. академика С.П. Королёва. 2011. Т. 27. № 3-1. С. 370-379.
26. Zhou Y. Study on Fabrication and Performance of Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cells. Springer Singapore, 2018. – 93 p.
27. Pan Z.F., An L., Zhao T.S., Tang Z.K. Advances and challenges in alkaline anion exchange membrane fuel cells // Progress in Energy and Combustion Science. 2018. V. 66. P. 141-175.
28. Sasaki K., Li H.-W., Hayashi A., Yamabe J., Ogura T., Lyth S.M. Hydrogen Energy Engineering: A Japanese Perspective. Springer Japan, 2016. – 593 p.
29. Merle G., Wessling M., Nijmeijer K. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: a review // Journal of membrane science. 2011. V. 377. P. 1-35.
30. Wan Y., Peppley B., Creber K.A.M., Bui V.T., Halliop E. Preliminary evaluation of an alkaline chitosan-based membrane fuel cell // Journal of Power Sources. 2006. V. 162. P. 105-113.
31. Lu S., Pan J., Huang A., Zhuang L., Lu J. Alkaline polymer electrolyte fuel cells completely free from noble metal catalysts // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2008. V. 105. № 52. P. 20611-20614.

32. Peng H., Li Q., Hu M., Xiao L., Lu J., Zhuang L. Alkaline polymer electrolyte fuel cells stably working at 80 °C // *Journal of Power Sources*. 2018. V. 390. P. 165-167.
33. Зайков Ю.П., Демин А.К., Матренин В.И., Овчинников А.Т., Поспелов Б.С. Ресурс водородно-кислородного топливного элемента со щелочным матричным электролитом // *Электрохимическая энергетика*. 2013. Т. 13. № 4. С. 213-218.
34. Ahmer I.M.F., Asiri A.M. *Microbial Fuel Cells*. Materials Research Foundations, 2019. – 364 p.
35. Patel R., Deb D., Dey R., Balas V.E. *Adaptive and Intelligent Control of Microbial Fuel Cells*. Springer International Publishing, 2020. – 121 p.
36. Nasar A., Perveen R. Applications of enzymatic biofuel cells in bioelectronic devices – a review // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. № 297. P. 15287-15312.
37. Cosnier S., Le Goff A., Holzinger M. Towards glucose biofuel cells implanted in human body for powering artificial organs: review // *Electrochemistry Communications*. 2014. V. 38. P. 19-23.
38. Алфёров С.В., Арляпов В.А., Алфёров В.А., Решетилов А.Н. Биотопливный элемент на основе бактерий рода *Gluconobacter* как сенсор для экспресс-анализа биохимического потребления кислорода // *Прикладная биохимия и микробиология*. 2018. Т. 54. № 6. С. 637-643.
39. Алфёров В.А., Василов Р.Г., Губин С.П., Кашин В.В., Китова А.Е., Колесов В.В., Мачулин А.В., Решетилов А.Н., Решетилова Т.А. Биотопливные элементы на основе наноуглеродных материалов // *Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии*. 2014. Т. 6. № 2. С. 187-208.
40. Василов Р.Г., Решетилов А.Н., Шестаков А.И. Биотопливные элементы // *Природа*. 2013. № 12 (1180). С. 65-70.
41. Решетилов А.Н., Колесов В.В., Губин С.П., Алфёров В.А. Применение графена в биотопливных элементах // *Электрохимическая энергетика*. 2014. Т. 14. № 4. С.173-186.

42. Li X., Lv P., Yao Y., Feng Q., Mensah A., Li D., Wei Q. A novel single-enzymatic biofuel cell based on highly flexible conductive bacterial cellulose electrode utilizing pollutants as fuel // Chemical Engineering Journal. 2020. V. 379. P. 1-11.

43. Лебедева М.В., Яштулов Н.А. Физико-химические основы формирования наноматериалов для альтернативных источников энергии»: Монография. – М.: «Интернаука», 2020. – 94 с.

Сведения об авторах

Лебедева Марина Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» (Россия, Москва).

Яштулов Николай Андреевич – доктор химических наук, профессор кафедры энергетических технологий, систем и установок, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» (Россия, Москва).

Лебедева Марина Владимировна

Яштулов Николай Андреевич

**Топливные элементы – характеристика, физико-химические параметры,
применение**

Учебное пособие издано в авторской редакции

Главный редактор – Кирсанов К.А.

Ответственный за выпуск – Алимова Н.К. Учебное издание

Принято к публикации «01» июня 2020 года

ООО «Издательство «Мир науки»

«Publishing company «World of science», LLC

Адрес:

Юридический адрес — 127055, г. Москва, пер. Порядковый, д. 21, офис 401.

Почтовый адрес — 127055, г. Москва, пер. Порядковый, д. 21, офис 401. <https://izd-mn.com/>