

# ВВЕДЕНИЕ В ТЕРМОДИНАМИКУ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

*В.Н. Борисов, И.Г. Лукашенко, М.А. Ахлюстин*

Российский федеральный ядерный центр —  
ВНИИ технической физики имени академика Е.И. Забабахина, г. Снежинск

Основой ЭУ, разрабатываемых во ВНИИТФ, являются ТОТЭ, на которых происходит прямое и эффективное преобразование химической энергии подаваемого к ним топлива и окислителя в электроэнергию. Превращение энергии происходит в ходе электрохимических реакций, протекающих на электродах ТЭ, разделенных слоем твердого, газонепроницаемого электролита. В данной работе проведен расчет термодинамических параметров электрохимических реакций, которые могут протекать в системе ТЭ, а также реакций конверсии углеводородного топлива, которое может использоваться в ЭУ. Учитывая перспективность применения ТЭ, в работе акцентируется внимание на особенностях представления коэффициента полезного действия для ЭУ на основе ТЭ, по сравнению с традиционными установками.

## 1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ

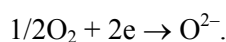
ТЭ — это устройства, в которых происходит прямое превращение химической энергии топлива в электроэнергию. ТЭ, как правило, состоят из ряда отдельных электрохимических ячеек — единичных элементов. Единичный элемент ТЭ — это два электрода, разделенные электролитом. К одному электроду непрерывно подводят топливо, к другому — окислитель. Между электродами существует разность потенциалов, равная при разомкнутой внешней цепи электродвижущей силе [1, 2].

Существует несколько классификаций ТЭ: по исходным веществам электродных реакций (водород–кислородные, метаноокислородные и др.), по виду преобразования углеводородного топлива (внутренняя или внешняя конверсия), по рабочей температуре (низко-, средне- и высокотемпературные), по составу электролита (щелочные, кислотные, полимерные, расплавные и твердоокисидные). Наиболее удачной с точки зрения авторов является классификация ТЭ по составу электролита, поскольку она определяет и рабочую температуру, и, во многом, ионный характер электродных реакций, и вид преобразования топлива. Одним из наиболее перспективных для коммерческого применения в энергоустановках является ТОТЭ [1, 2].

На топливном электроде (аноде) ТОТЭ адсорбированная и каталитически активированная молекула топлива, например, водорода или оксида углерода (II) взаимодействует с ионом кислорода, поступающим из электролита, в результате чего образуется молекула воды и появляются свободные электроны [1, 2]:



Молекула воды переходит в газовую фазу, электроны — в электрод и далее — во внешнюю цепь. Приэлектродный слой электролита обедняется ионами кислорода, что приводит к возникновению в электролите потока ионов кислорода к топливному электроду. На кислородном электроде (катоде) ТОГЭ происходит атомизация адсорбированных молекул кислорода, их ионизация и вхождение анионов кислорода в анионную подрешетку [1, 2]:



Электроны для ионизации атомов кислорода поступают из внешней цепи.

Суммарная реакция, протекающая на единичном ТОГЭ выглядит как взаимодействие топлива с окислителем. Топливом в ТЭ могут являться водород, различные углеводороды и оксид углерода (II). Окислитель — кислород, в том числе кислород воздуха.

Для определения возможности самопроизвольного протекания реакций окисления топлива пользуются термодинамическими параметрами: энтальпией реакции  $\Delta H$ , изменением энергии Гиббса системы  $\Delta G$ , а также величиной, равной связанной энергии с обратным знаком, называемой теплотой Пельтье  $Q_{\text{п}}$ , и константой равновесия реакции  $K_p$  при температурах, соответствующих температуре запуска и рабочей температуре ЭХГ [3, 4]:

$$Q_{\text{п}} = -T\Delta S,$$

где  $T$  — температура, К;  $\Delta S$  — изменение энтропии системы.

Термодинамические параметры основных электродных реакций рассчитаны авторами на основании термодинамических свойств индивидуальных веществ, участвующих в электродных реакциях [5], и приведены в табл. 1 и на рис. 1 и 2 (номера кривых соответствуют номерам реакций табл. 1).

Таблица 1

Термодинамические параметры реакций, протекающих на ТЭ

№ п/п	Реакция	$\Delta G^{900\text{ К}}$ , Дж/моль	$\Delta G^{1400\text{ К}}$ , Дж/моль	$Q_{\text{п}}^{900\text{ К}}$ , Дж/моль	$Q_{\text{п}}^{1400\text{ К}}$ , Дж/моль
1	$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \Leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	-202 000	-180 000	39 937	62 125
2	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \Leftrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-797 687	-795 102	4 653	7 238
3	$\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \Leftrightarrow \text{CO}_2$	-205 330	-162 169	77 684	120 840
4	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \Leftrightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-752 830	-874 310	-218 650	-340 130
5	$\text{CH}_3\text{OH} + 3/2\text{O}_2 \Leftrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-715 575	-737 460	-39 390	-61 275

При анализе термодинамических зависимостей, полученных для реакций, протекающих на ТЭ видно, что с точки зрения термодинамики протекание всех реакций в прямом направлении при данных условиях возможно и вполне вероятно ( $\Delta G_{1-5} < 0$ ).

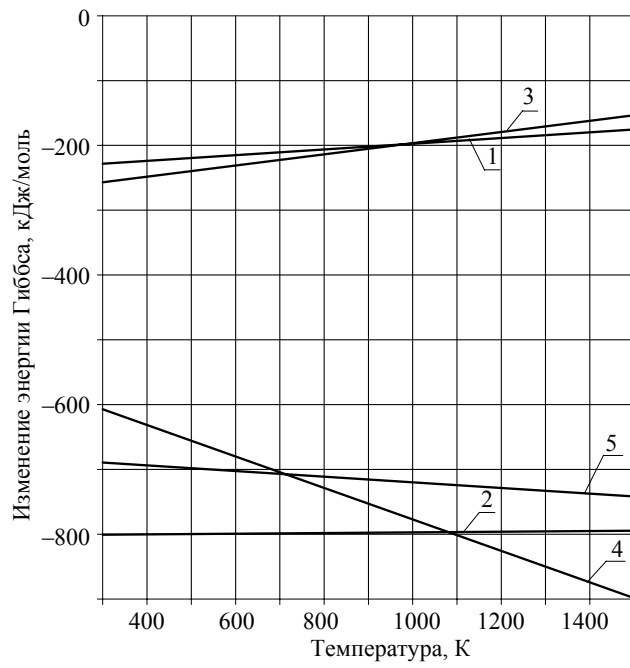


Рис. 1. Изменение энергии Гиббса реакций 1—5

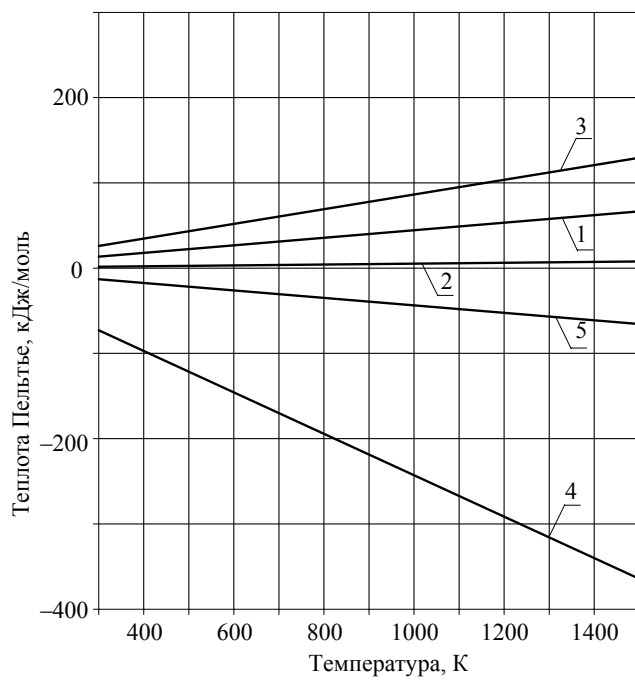


Рис. 2. Температурные зависимости теплоты Пельтье реакций 1—5

Однако при протекании реакций окисления 4 и 5, соответственно гидразина и метанола,  $Q_p < 0$ . Поэтому использование гидразина и метанола в качестве топлива нецелесообразно, так как требует значительных дополнительных затрат энергии. Реакции 1—3 могут в данных условиях протекать самопроизвольно ( $Q_p > 0$ ), однако энергетические характеристики реакции окисления метана 2 значительно хуже, чем реакций окисления водорода 1 и оксида углерода (II) 3. Таким образом, с практической точки зрения наиболее выгодным топливом для ЭХГ на основе ТОТЭ (требующим наименьших затрат энергии для своего окисления) являются водород и оксид углерода (II). При использовании углеводородного сырья, последнее целесообразно подвергать конверсии (кислородной либо пароводяной) с целью получения водорода и оксида углерода (II), которые затем использовать в качестве топлива для ТОТЭ.

## 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА

Для получения водорода и оксида углерода (II), которые являются топливом в ЭХГ, углеводородное сырье (метан) подвергают конверсии воздухом и (или) водяным паром в присутствии никелевого катализатора, представляющего собой фракцию грубодисперсного порошка спеченной объемной смеси  $\gamma$ - $Al_2O_3$  и металлического никеля с размером гранул от 1 до 2 мм. Процесс конверсии проводят при температурах от 800 до 1300 К.

Взаимозависимые реакции [2], которые при этом могут протекать, приведены в табл. 2. Здесь же и на рис. 3 приведены результаты расчетов термодинамических параметров ( $\Delta H$ ;  $\Delta G$ ;  $K_p$ ) для реакций 1—10, проведенных авторами (номера кривых соответствуют номерам реакций табл. 2).

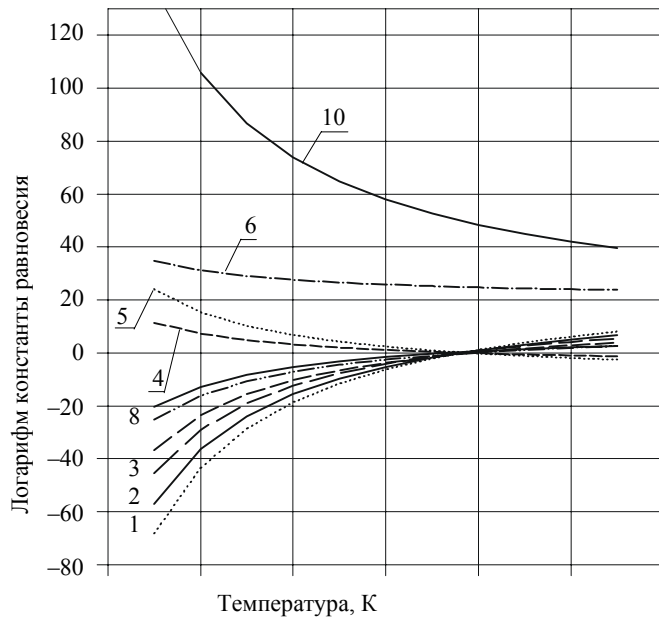
При пароводяной конверсии метана по реакции 2 конверсия идет с большим выходом водорода, однако температуры, при которых эта реакция является преобладающей, сравнительно невелики (ниже 1000 К), и скорость реакции мала. При более высоких температурах преобладающей становится реакция 1, и скорость процесса увеличивается [1].

Из приведенных расчетов видно, что реакции воздушной конверсии метана в рассматриваемом интервале температур достаточно легко протекают в прямом направлении, однако содержание водорода в выходящей смеси значительно ниже, чем для пароводяной конверсии. Реакции пароводяной конверсии активно идут в прямом направлении при температурах выше 1000 К и дают максимальный выход водорода при соотношении вода/метан = 2,5. На практике целесообразно проводить конверсию комбинированным способом — так называемую парокислородную конверсию. Такой процесс протекает достаточно быстро и не требует дополнительного подвода тепла [2]. Кроме того, можно использовать конверсию метана газовой смесью, выходящей из ЭХГ. Процесс протекает достаточно быстро и дает максимальный выход водорода при соотношении количества молей смеси, возвращаемой на конверсию, к количеству молей исходного метана, равном 2,898 [6]. Вместе с тем несомненный интерес представляет сравнение полученной эффективности использования топлива в ЭУ на основе ТОТЭ с другими традиционными энергоустановками.

Таблица 2

## Термодинамические параметры реакций, протекающих в конверторе ЭХГ

№ п/п	Реакция	$\Delta H$ , Дж/моль	$\Delta G^{800\text{ К}}$ , Дж/моль	$\Delta G^{1300\text{ К}}$ , Дж/моль	$K_p^{800\text{ К}}$	$K_p^{1300\text{ К}}$
1	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	206 190	34 770	-72 360	$5 \cdot 10^{-5}$	808
2	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	105 020	27 160	-59 010	$1,7 \cdot 10^{-2}$	235
3	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	131 340	24 520	-42 240	$2,5 \cdot 10^{-2}$	50
4	$\text{CO} \leftrightarrow 1/2\text{CO}_2 + 1/2\text{C}$	-41 170	-7 620	13 350	3	0,30
5	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	-86 260	-16 070	27 800	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-4}$
6	$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	-35 700	-171 570	-256 500	$1,6 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{10}$
7	$\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	90 200	16 920	-28 880	$8 \cdot 10^{-2}$	15
8	$\text{CH}_4 \leftrightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$	74 800	10 400	-29 850	$2 \cdot 10^{-1}$	16
9	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	247 300	41 380	-87 320	$2 \cdot 10^{-3}$	3 220
10	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	-318 700	-385 520	-427 300	$1,5 \cdot 10^{25}$	$1,5 \cdot 10^{17}$

Рис. 3. Температурные зависимости  $K_p$  для реакций, протекающих в конверторе ЭХГ

В технике принято оценивать устройства, установки или машины на основании КПД, впервые введенного для сравнения эффективности тепловых машин. Однако определение "полезного действия" ТЭ имеет ряд особенностей.

### 3. КОЭФФИЦИЕНТ ПОЛЕЗНОГО ДЕЙСТВИЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Под КПД устройства традиционно понимают отношение полезной энергии, получаемой в устройстве, к энергии, подводимой к устройству. Для ТОТЭ определяют термодинамический (идеальный) и реальный КПД. Под идеальным КПД понимают отношение максимальной работы, которую можно получить в устройстве, к энтальпии реакции, т. е.

$$\eta_{\text{и}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - T \frac{\Delta S}{\Delta H}. \quad (1)$$

Применительно к ТОТЭ иногда  $\eta_{\text{и}}$  представляют в виде

$$\eta_{\text{и}} = -\frac{nFE_{\text{ср}}}{\Delta H},$$

где  $n$  — количество электронов, участвующих в реакции;  $F$  — постоянная Фарадея;  $E_{\text{ср}}$  — средняя разность равновесных электродных потенциалов элемента при полном использовании топлива или электродвижущая сила,  $E_{\text{ср}} = -\Delta G/nF$ .

В ТЭ протекают реакции, у которых  $\Delta H < 0$ , а значение  $\Delta S$  может быть как отрицательным, так и положительным. При  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S < 0$  следует, что  $\eta < 1$ , при  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S = 0$  —  $\eta = 1$ , а при  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S > 0$  по уравнению (1)  $\eta > 1$ . Как видно, при таком методе расчета идеальный КПД некоторых элементов может быть больше единицы, что противоречит сложившимся представлениям об этом показателе, но не противоречит законам термодинамики. Это обусловлено тем, что при  $\Delta S > 0$  топливные элементы теоретически могут поглощать тепло из окружающей среды.

Идеальный КПД ТОТЭ выше идеального КПД тепловых машин  $\eta_{\text{т}}$ , который определяется по уравнению

$$\eta_{\text{т}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2},$$

где  $T_1$  и  $T_2$  — нижняя и верхняя температуры тепловой машины соответственно.

Как видно,  $\eta_{\text{т}}$  растет с увеличением верхней температуры. Однако даже при температуре 1500 К значение  $\eta_{\text{т}}$  значительно ниже (примерно на 20 %) идеального КПД топливного элемента.

Для реального ТОТЭ определяют также Фарадеевский КПД и электрический КПД. Под фарадеевским КПД ТОТЭ понимают отношение количества электричества, реально полученного в ТОТЭ от моля восстановителя  $q_{\text{р}}$  к теоретическому количеству электричества, определяемому законом Фарадея  $q_{\text{т}} = z \cdot F$ ,

$$\eta_F = \frac{q_p}{q_T}.$$

Электрический КПД ТОТЭ равен отношению напряжения на элементе  $U$  к среднему значению ЭДС  $E_{\text{ср}}$ :

$$\eta_{\text{э}} = \frac{U}{E_{\text{ср}}}.$$

Реальный КПД ТОТЭ определяется как произведение всех его составляющих:

$$\eta_p = \eta_{\text{и}} \cdot \eta_{\text{т}} \cdot \eta_{\text{э}}.$$

Численное значение реального КПД позволяет сравнивать эффективность ЭХГ на основе ТОТЭ с другими энергоустановками. Реальный КПД ЭУ на основе ТОТЭ может составлять величину более 60 %, что значительно выше КПД большинства тепловых машин.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе показаны основные электродные реакции, протекающие на электродах ТОТЭ, приведены термодинамические закономерности суммарных токообразующих процессов с участием различных видов топлива — водорода, метана, оксида углерода (II), гидразина и метанола. Природное углеводородное сырье целесообразно подвергать конверсии (кислородной либо пароводяной) с целью получения водорода и оксида углерода (II), которые являются наиболее оптимальным топливом для работы высокотемпературных ТОТЭ. Для сравнения эффективности использования топлива в ЭУ на основе ТОТЭ с другими традиционными энергоустановками в статье приведены особенности интерпретации понятия "коэффициент полезного действия" для топливных элементов.

#### ССЫЛКИ

1. Перфильев М.В., Демин А.К., Кузин Б.Л., Липилин А.С. Высокотемпературный электролиз газов. — М.: Наука, 1988. — 232 с.
2. Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 264 с.
3. Краснов К.С. Физическая химия / Термодинамика. Т. 1. Строение вещества. — М.: Высшая школа, 1995. — 512 с.
4. Фролов Ю.Г. Физическая химия. — М.: Химия, 1993. — 464 с.
5. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. — Л.: Химия, 1977. — 376 с.
6. Шпильрайн Э.Э., Малышенко С.П., Кулешов Г.В. Введение в водородную энергетiku / Под ред. В.А. Легасова. — М.: Энергоатомиздат, 1984.