

# ТЕРМОДИНАМИКА ТВЕРДООКСИДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ЭЛЕКТРОЛИТЕ С ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

*А.К. Дёмин*

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

Рассмотрены основы термодинамики твердооксидного топливного элемента на электролите с протонной проводимостью — ТОТЭ(H<sup>+</sup>). Проанализировано влияние на КПД таких факторов, как чистота водорода, влажность воздуха, рабочая температура, зависимость от коэффициентов использования водорода и кислорода. Показано, что КПД ТОТЭ(H<sup>+</sup>) в реальных условиях в температурном интервале 1000—1300 К на 15—16 % выше, чем КПД ТОТЭ на электролите с кислородионной проводимостью.

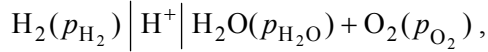
В последнее время разработчики ТОТЭ уделяют повышенное внимание твердым оксидным электролитам с проводимостью по протонам. К настоящему времени появилась уже не одна сотня публикаций, посвященных оксидным системам, в которых обнаружена протонная проводимость [1]. Подобные системы, как правило, не являются чисто протонными проводниками: чаще всего ионная проводимость в них осуществляется как протонами, так и ионами кислорода, и, кроме того, в той или иной степени присутствует электронная и/или дырочная проводимость. Из немногих чисто протонных проводников можно отметить систему BaCe<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-α</sub>, в которой, правда, 100 %-я протонная проводимость появляется лишь при малых парциальных давлениях кислорода ( $p_{O_2}$ ). Электрические характеристики таких систем довольно скромные: протонная проводимость редко превышает 10<sup>-2</sup> См/см при 1200 К. Максимальная проводимость достигнута в уже упоминавшейся системе при  $x = 0,25$  — она составляет 0,06 См/см при 1200 К. Это, однако, заметно ниже, чем у многих кислородионных проводников (циркониевых, цериевых и галлиевых).

Интерес к протонным проводникам связан, прежде всего, с тем, что в топливных элементах на протонных электролитах возможно достичь полного использования топлива, если топливом является водород. Такой возможности не существует в ТОТЭ на электролите с кислородионной проводимостью (ТОТЭ(O<sup>2-</sup>)). Если учесть, что в ТОТЭ(O<sup>2-</sup>) коэффициент использования топлива (КИТ) на практике не превышает 85 %, возможность повысить КПД при прочих равных условиях только за счет увеличения КИТ не может не быть весьма привлекательной. С другой стороны, объективная оценка преимуществ ТОТЭ(H<sup>+</sup>) невозможна без полного термодинамического анализа. Такой анализ полезен как для выбора правильной стратегии научного поиска, так и для оптимизации режима работы ТОТЭ(H<sup>+</sup>).

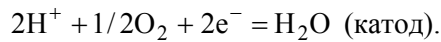
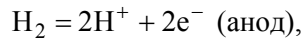
Хотя, как сказано выше, чисто протонные электролиты — это скорее исключение, чем правило, в настоящей статье проведен анализ характеристик ТОТЭ именно с таким электролитом. Это интересно и в теоретическом плане, и в плане выбора приоритетов исследований и разработок в области ТОТЭ.

## 1. ОСНОВЫ РАБОТЫ ТОТЭ(H<sup>+</sup>)

Электрохимическая цепь с протонным электролитом может быть представлена в виде



где  $p_i$  — относительное (безразмерное) парциальное давление  $i$ -го компонента. Электродные реакции обычно записывают в виде

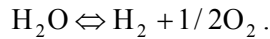


Равновесный потенциал электрода, расположенного на протонном проводнике и находящегося в атмосфере, содержащей водород, находится по формуле Нернста

$$\varphi = \frac{RT}{2F} \ln p_{\text{H}_2}, \quad (1)$$

где  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура,  $F$  — число Фарадея.

В анодном пространстве водород находится в свободном состоянии, его парциальное давление равно его мольной доле, и формулу (1) можно использовать непосредственно. В катодном пространстве водород находится в химически связанном состоянии. Однако можно говорить о присутствии водорода в любой атмосфере, содержащей водяной пар, что обусловлено диссоциацией водяного пара по реакции



Таким образом, парциальное давление водорода в катодном пространстве можно рассчитать в предположении, что он находится в равновесии с водяным паром и кислородом:

$$p_{\text{H}_2}(c) = \frac{K' p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{K p_{\text{O}_2}^{1/2}}, \quad (2)$$

где  $K'$  — константа равновесия реакции диссоциации водяного пара;  $K = 1/K'$  — константа равновесия реакции окисления водорода.

Нетрудно убедиться, что содержание водорода в атмосфере, содержащей водяной пар и кислород, пренебрежимо мало. Константа равновесия реакции диссоциации водяного пара при 1000—1300 К находится в пределах  $10^{-10}$ — $10^{-7}$  и, следовательно, близкий порядок имеет величина, рассчитанная по формуле (2).

И хотя в этом случае следовало бы использовать для нее термин "активность водорода", в литературе для единообразия пользуются термином "парциальное давление водорода". Подстановка формулы (2) в формулу (1), дает выражение для равновесного потенциала катода

$$\varphi(c) = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{Kp_{\text{O}_2}^{1/2}}.$$

Для практики интерес представляет разность равновесных потенциалов анода и катода, равная ЭДС:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{Kp_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Эта формула имеет тот же вид, что и формула для расчета ЭДС твердооксидного топливного элемента с кислородным электролитом — ТОТЭ(O<sup>2-</sup>) на водороде в качестве топлива. Однако системы, которым соответствует эта формула, различны. В случае ТОТЭ(O<sup>2-</sup>) в анодном пространстве находится смесь водорода с водяным паром, а в катодном — кислород в смеси с инертными компонентами. В случае ТОТЭ(H<sup>+</sup>) в анодном пространстве находится водород в смеси с инертными компонентами, а в катодном — смесь водяного пара, кислорода и инертных компонентов.

В анодное пространство ТОТЭ(H<sup>+</sup>) подается водород, в котором, в зависимости от способа получения, могут находиться примеси, в частности, водяной пар, оксиды углерода, азот и т. д. В принципе, все примеси ведут себя как инертные компоненты и не влияют на электрохимические характеристики анода, если они не являются специфическими каталитическими ядами для материала анода. Следует отметить, что присутствие определенного количества водяного пара является необходимым условием существования оксидных композиций: в абсолютно сухом водороде все оксиды при высоких температурах восстанавливаются. В целом газовую смесь в анодном пространстве называют анодной смесью. По мере продвижения ее по анодному каналу концентрация водорода снижается, а скорость смеси падает. Выходящая анодная смесь содержит некоторое количество неиспользованного водорода. Коэффициент использования топлива, равный доле топлива, использованного электрохимически в топливном элементе, обозначается  $\eta_f$ . Можно показать, что

$$\eta_f = \frac{p_{\text{H}_2} - p'_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2} (1 - p'_{\text{H}_2})},$$

где штрихом обозначено парциальное давление водорода на выходе. В случае, когда в анодное пространство входит чистый водород, он используется полностью ( $\eta_f = 1$ ), а его скорость в конце анодного канала равна нулю.

Естественно предположить, что в катодное пространство ТОТЭ подается воздух. В окружающем воздухе всегда содержится некоторое количество влаги.

По мере продвижения в катодном канале содержание кислорода в катодной смеси снижается, а водяного пара — растет, увеличивается и скорость смеси. Коэффициент использования кислорода  $\eta_{ox}$ , введенный аналогично КИТ, рассчитывается по формуле

$$\eta_{ox} = \frac{p_{O_2} - p'_{O_2}}{p_{O_2} (1 - p'_{O_2})}.$$

Коэффициент использования кислорода обычно невелик, главным образом, в связи с тем, что воздух используется как теплоноситель и его подают с большим запасом.

КПД многоэлементных батарей из последовательно соединенных элементов выше, чем КПД моноэлементов [2]. В рамках данной статьи рассмотрение ограничено анализом характеристик многоэлементных батарей. Принято, что процессы в батарее протекают в условиях, близких к равновесным, то есть, выполняется условие  $I \cong 0$ , что позволяет использовать аппарат классической термодинамики.

## 2. РАСЧЕТ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТОТЭ( $H^+$ )

Как следует из вышеизложенного, состав как анодной, так и катодной смеси в общем случае изменяется по длине батареи. Для многоэлементной батареи можно считать, что плотность тока постоянна вдоль батареи. Это означает, что вдоль всей батареи выполняется соотношение

$$-\frac{dJ_{H_2}}{dx} = -\frac{1}{2} \frac{dJ_{O_2}}{dx} = \frac{dJ_{H_2O}}{dx} = \text{const}.$$

Распределение водорода в анодном канале определяется содержанием примеси в водороде на входе и коэффициентом его использования. Распределение кислорода и водяного пара в катодном канале определяется влажностью входящего воздуха и коэффициентом использования кислорода. В целом распределение активных компонентов вдоль ТОТЭ( $H^+$ ) зависит также от способа подвода реагентов к батарее — прямотоком или противотоком (кроме случая, когда водород не содержит примесей).

Распределение активных компонентов батареи, точнее, распределение их парциальных давлений, определяет распределение ЭДС вдоль батареи при данной температуре. В рамках данного анализа принято, что температура вдоль батареи не изменяется. При данной температуре распределение ЭДС вдоль батареи однозначно определяется входными и выходными параметрами газовой системы  $(p_{H_2}(a), p'_{H_2}(a), p_{O_2}(c), p'_{O_2}(c), p_{H_2O}(c), p'_{H_2O}(c))$  и направлением анодного и катодного потоков. Зная распределение ЭДС вдоль батареи, можно найти распределение теплового потока, генерируемого при протекании электрохимического процесса. При работе ТОТЭ в обратимых условиях этот

тепловой поток обусловлен потоком тепла Пельтье. Плотность полного теплового потока можно рассчитать по формуле

$$P_q = j(U_{th, T} - E), \quad (3)$$

где  $j$  — плотность тока, а

$$U_{th, T} = -\frac{\Delta H_T}{2F}, \quad (4)$$

так называемое термонеutralное напряжение при рабочей температуре ТОТЭ.

При работе ТОТЭ в условиях, отличных от равновесных, к потоку тепла Пельтье добавляется поток джоулева тепла. Плотность полного теплового потока можно рассчитать по формуле (3), если вместо ЭДС подставить напряжение.

Коэффициент полезного действия ТОТЭ топливного элемента определяется как отношение произведенной электроэнергии к химической энергии израсходованного топлива. Обычно все величины относят к одному молю затраченного водорода. Поэтому выражение для КПД имеет вид

$$\eta = \frac{A}{-\Delta H_{298}}, \quad (5)$$

где  $\Delta H_{298}$  — энтальпия реакции окисления водорода при комнатной температуре. В случае ТОТЭ, работающего в обратимых условиях, произведенная электроэнергия может быть рассчитана по формуле  $A = q\bar{E}$ , где  $q$  — заряд, прошедший через электролит;  $\bar{E}$  — среднее значение ЭДС на батарее [2]. Последнее можно найти численным интегрированием распределения ЭДС вдоль многоэлементной батареи.

Важно отметить, что среднее значение ЭДС на батарее является функцией тех же параметров, что определяют распределение ЭДС, но не зависит от способа подвода реагентов к батарее. Если в качестве топлива используется водород, то  $q = 2F\eta_f$ .

Из формул (3)—(5) можно получить выражение для КПД ТОТЭ на водороде, работающего в обратимых условиях:

$$\eta_{\max} = \eta_f \frac{\bar{E}}{U_{th, 298}}, \quad (6)$$

где  $U_{th, 298}$  — термонеutralное напряжение при 298 К. Найденный КПД является верхним пределом КПД ТОТЭ, работающего при конкретных параметрах газовой системы и температуре. Термин "максимальный КПД ТОТЭ" используется здесь для противопоставления термину "реальный КПД ТОТЭ", работающий при  $\bar{U} < \bar{E}$  и тех же параметрах газовой системы и температуре. Реальный КПД ТОТЭ можно рассчитать по той же формуле (6), если заменить  $\bar{E}$  на  $\bar{U}$  — среднее напряжение на элементах батареи.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1—3 показано влияние различных параметров на максимальный КПД ТОТЭ( $H^+$ ).

Рис. 1 иллюстрирует влияние коэффициента использования кислорода и влажности входящего воздуха на КПД ТОТЭ( $H^+$ ), работающего на сухом водороде. Числа на кривых — влажность входящего воздуха. Пунктир — идеальный термический КПД. При использовании реagens в качестве теплоносителей их расход может быть много больше так называемого стехиометрического расхода. Если в качестве теплоносителя используют водород, то организуют его рециркуляцию. Кратность циркуляции водорода в низкотемпературном ТЭ со щелочным электролитом может достигать 50, при этом коэффициент использования водорода за один цикл составляет 0,02 [3]. В ТОТЭ( $H^+$ ) мольный расход воздуха при коэффициенте использования кислорода 0,1 сопоставим с мольным расходом водорода в ЩТЭ при указанных выше условиях. Поэтому в дальнейшем анализе используется именно это значение коэффициента использования кислорода. Следует отметить, что рециркуляция водорода в ЩТЭ не влияет на его электрические характеристики, в то время как увеличение расхода воздуха в ТОТЭ( $H^+$ ) приводит к увеличению его максимального КПД.

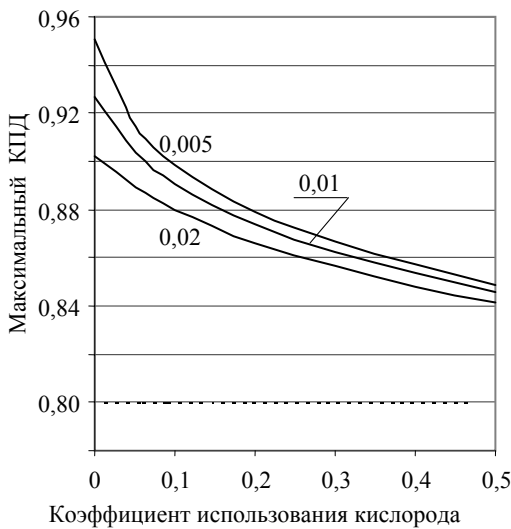


Рис. 1. Зависимость максимального КПД ТОТЭ( $H^+$ ) от коэффициента использования кислорода.  $T = 1000$  К

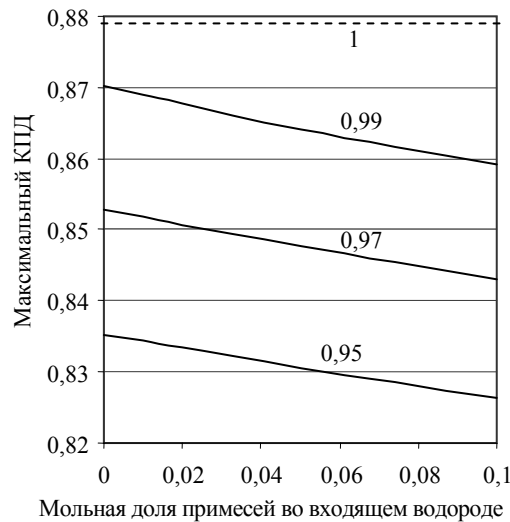


Рис. 2. Зависимость максимального КПД ТОТЭ( $H^+$ ) от содержания примесей во входящем водороде.  $T = 1000$  К

Максимальный КПД ТОТЭ( $H^+$ ) зависит также от влажности входящего воздуха, хотя влияние влажности в интервале ее реального изменения невелико. Приведенные на графике минимальное и максимальное значения влажности примерно соответствуют естественной влажности воздуха при 0 и 20 °С.

При оценке эффективности работы ТОТЭ его КПД принято сравнивать с так называемым идеальным термическим КПД, определяемом как

$$\eta_{\text{т}} = \frac{\Delta G}{\Delta H},$$

где  $\Delta G$  — энергия Гиббса реакции окисления водорода [3].

В работах, как правило, не указывают, при каких условиях берутся термодинамические функции в формуле (6) [3, 4]. Однако из приводимых численных данных следует, что энергия Гиббса соответствует стандартным состояниям и рабочей температуре, а энтальпия — стандартным состояниям и температуре 298 К. При этом всегда полагается, что идеальный термический КПД является пределом КПД ТОТЭ при данной температуре. Такое представление ошибочно [5, 6], так как изменения в газовой системе реального ТОТЭ не соответствуют стандартным состояниям, и, следовательно, изменение энергии Гиббса надо рассчитывать для реальных состояний. Авторами указаны условия, при которых максимальный КПД ТОТЭ( $\text{O}^{2-}$ ) превышает идеальный термический КПД, и предложены соответствующие модели ТОТЭ( $\text{O}^{2-}$ ). Правда, для ТОТЭ с кислородионным электролитом реализовать такие условия на практике довольно трудно. Что касается ТОТЭ( $\text{H}^+$ ) — там эти условия реализуются легко. И максимальный КПД оказывается значительно выше идеального термического КПД (пунктирная линия на рис. 1).

Рис. 2 позволяет судить о влиянии на КПД таких факторов, как чистота подаваемого водорода и коэффициент его использования (цифры над прямыми). При этом принято, что влажность входящего воздуха 0,02, а коэффициент использования кислорода 0,1. Видно, что увеличение содержания примесей в водороде вплоть до 0,1 приводит лишь к незначительному уменьшению КПД. Влияние же коэффициента использования водорода на КПД вполне естественно: между ними — прямая пропорциональная зависимость.

На рис. 3 показаны температурные зависимости максимального КПД ряда комбинаций параметров входящих реагентов. Во всех случаях принято, что входящий воздух имеет влажность 0,02. Верхняя кривая соответствует теоретическому максимуму КПД ТОТЭ( $\text{H}^+$ ) на сухом водороде, когда коэффициент использования кислорода равен нулю. Увеличение коэффициента использования кислорода до реального значения 0,1 приводит к уменьшению КПД на 2,5—3 % (средняя кривая). Если при этом использовать водород с чистотой 0,9 и коэффициент его использования составляет 0,99, то КПД уменьшится еще примерно на 2,5 % (нижняя кривая). Для сопоставления на рисунке приведена также температурная зависимость максимального КПД ТОТЭ( $\text{O}^{2-}$ ) на сухом водороде и воздухе при полном использовании водорода и 10 %-м использовании кислорода (пунктирная кривая). Очевидно, что преимущество ТОТЭ( $\text{H}^+$ ) не только в возможности полного использования водорода. Его повышенный КПД связан, в первую очередь, с низким содержанием влаги в катодной смеси.

Важно оценить, насколько преимущества ТОТЭ( $H^+$ ) проявляются при его работе в реальных условиях, когда  $\bar{U} < \bar{E}$ . Вообще говоря, мощность ТОТЭ не есть его неизменная характеристика, а зависит от многих факторов: параметров реагентов, коэффициентов их использования, температуры и среднего напряжения на элементах батареи. При изменении мощности желательно ограничиться изменением только среднего напряжения, а все остальные параметры сохранить. И хотя на практике рабочую температуру ТОТЭ при изменении мощности сохранить невозможно, здесь сделано допущение, что  $T = \text{const}$ .

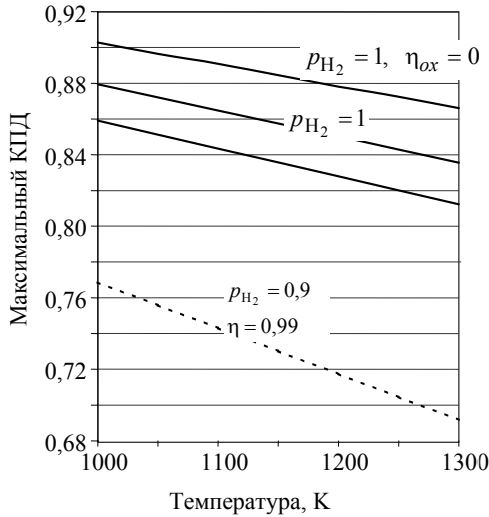


Рис. 3. Температурная зависимость максимального КПД: — ТОТЭ( $H^+$ ); - - - ТОТЭ( $O^{2-}$ )  $\eta_f = 1$  и  $\eta_{ox} = 0,1$ , если не указано иное. Влажность входящего воздуха 0,02

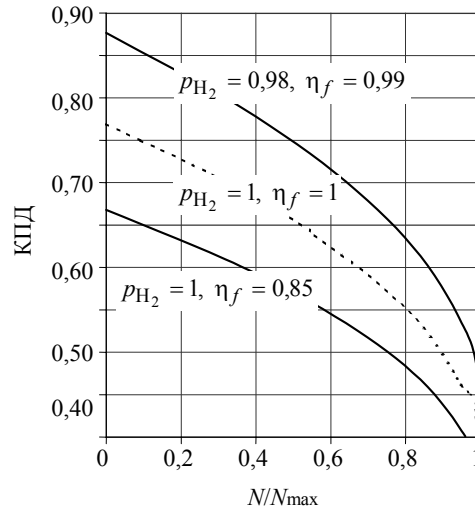


Рис. 4. Зависимость КПД ТОТЭ( $H^+$ ) (верхняя линия) и ТОТЭ( $O^{2-}$ ) (нижние линии) от относительной мощности.  $T = 1000$  К, влажность входящего воздуха 0,02,  $\eta_{ox} = 0,1$

Удобной характеристикой ТЭ, работающего с переменной нагрузкой, является "относительная мощность", то есть отношение текущей мощности к максимальной. Можно показать, что относительная мощность при неизменных параметрах газовой системы однозначно определяется величиной  $\bar{U}$ :

$$\frac{N}{N_{max}} = \frac{2\bar{U}(\bar{E} - \bar{U})}{\bar{E}^2}. \quad (7)$$

КПД ТОТЭ однозначно определяется величинами  $\bar{U}$  и  $\eta_f$  (см. формулу (6)). Из формул (7) и (6) можно установить зависимость КПД от относительной мощности.

На рис. 4 приведены зависимости КПД ТОТЭ от относительной мощности при 1000 К. ТОТЭ нецелесообразно эксплуатировать при полной мощности из-за низкого КПД. В базовом режиме ТЭ работает на 60–70 % от полной



мощности. Видно, что КПД ТОТЭ( $H^+$ ) в базовом режиме весьма высок и составляет около 70 %. Для сравнения на этом же графике приведен КПД ТОТЭ( $O^{2-}$ ) при  $\eta_f = 0,85$ . В базовом режиме он на 15—17 % ниже, чем КПД ТОТЭ( $H^+$ ). Более того, даже в случае  $\eta_f = 1$ , что на практике недостижимо, КПД ТОТЭ( $O^{2-}$ ) заметно ниже, чем ТОТЭ( $H^+$ ).

Термодинамический анализ показывает, что ТОТЭ на протонном электролите имеет существенные преимущества по сравнению с ТОТЭ на кислородионном электролите с точки зрения эффективности преобразования химической энергии водорода в электроэнергию. В связи с этим представляется весьма актуальным поиск стабильных протонных электролитов с высокой проводимостью, высокоактивных электродов, работающих как в сухом водороде, так и сухом воздухе, а также других материалов (токопроводов, герметиков, конструкционных материалов), необходимых для создания ТОТЭ( $H^+$ ).

### ССЫЛКИ

1. Пальгуев С.Ф. Высокотемпературные протонные твердые электролиты. — Екатеринбург: УрО РАН, 1998. — 82 с.
2. Timofeeva N.I., Demin A.K. Modelling of SOFC Operation in Variable Regime // In 1—st European Solid Oxide Fuel Cell Forum / U. Bossel, Editor, Druckerei J. Kinzel, Gottingen, Germany. — 1994. — P. 277—286.
3. Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 264 с.
4. Bossel U.G. Facts and Figures, p.C6 // An International Energy Agency SOFC Task Report, Berne, 1992.
5. Demin A.K., Dunyushkina L.A. // Proc. V Intern. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells. — 1997, 2—5 June. Aachen, Germany. Pennington, NJ, USA. — P. 1349—1358.
6. Demin A.K. // In Hydrogen Energy Progress IX/1992 / T.N. Veziroglu, C. Derive and J. Pottier, Editors. — MCI, Paris. — P. 1527—1537.