



UDC 536.7

IONIZATION METHOD OF GENERATING ELECTRICITY IN A GAS FUEL CELL

ІОНІЗАЦІЙНИЙ МЕТОД ГЕНЕРАЦІЇ ЕЛЕКТРИКИ В ГАЗОВІЙ ПАЛИВНІЙ КОМІРЦІ

Vakalyuk A.V. / Вакалюк А.В.*postgraduate st. / аспірант**Precarpathian National University,**Ivano-Frankivsk, T. Shevchenko, 57, 76025***Vakalyuk V.M. / Вакалюк В.М.***s. ph-m.s., as.prof. / к.ф.-м.н., доц.**ORCID: 00009-0005-1405-3124**Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas,**Ivano-Frankivsk, Karpatska, 15, 76019*

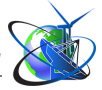
Анотація. В даній роботі запропонована ідея нового, іонізаційного методу безпосереднього перетворення хімічної енергії згоряння водневмісного газового палива в електричну енергію. На думку авторів, цей метод може значно здешивити процес промислової генерації електрики із водню і водневмісних компонент природного газу в порівнянні з існуючими на даний час методами використання керамічних паливних комірок. Для розкриття суті ідеї в роботі представлена принципова схема експериментальної газової паливної комірки в якій в якості палива, для прикладу, використовується водень. На відміну від керамічних паливних комірок в ній в якості електроліта використовується електричне поле, для розділення електронів і позитивних іонів водню, а замість каталізатора використовується іонізатор, під дією якого молекули водню розпадаються на позитивні іони та електрони. Розглянуті основні процеси, що відбуваються в газовій паливній комірці і наведені наближені кількісні оцінки параметрів, що їх характеризують.

Ключові слова: паливний елемент, реакція окиснення енергія іонізації, теплота згоряння, густина струму насичення, каталізатор, електроліт, іонізатор, водень, водневмісні гази.

Вступ.

«Водень – паливо майбутнього», - так стверджують науковці. У багатьох країнах світу дослідження з водневої енергетики є пріоритетними напрямками розвитку науки. Вони забезпечуються фінансовою підтримкою і держави, і бізнесових структур. Основна мета розвитку водневих технологій – зниження залежності від традиційних енергоносіїв – нафти, газу та вугілля.

Водень давно привертає увагу вчених, тому що має найбільшу теплотворну здатність, а при його окисненні утворюється тільки вода. Незважаючи на те, що водень самий розповсюджений хімічний елемент, його промислове використання було неможливе тому, що в природі водень в чистому вигляді не



існує, а існує в основному у вигляді різноманітних сполук.

Відкриття англійським фізиком, Майклом Фарадеєм, законів електролізу, дало можливість добувати водень з води, але процес електролізу енергоємний. Водень, добутий шляхом електролізу води, в два рази дорожчий ніж водень, добутий з газу, і в чотири рази дорожчий ніж водень, добутий з бензину, тому потрібний ефективніший спосіб використання водню, ніж просте його спалювання. В процесі горіння хімічна енергія переходить в теплову завдяки обміну електронами між його атомами і атомами окислювача. Цей процес проходить хаотично. Якщо в процесі хімічної реакції створити умови, при яких електрони, які віддають атоми водню при їх іонізації, будуть рухатися направлено по зовнішньому контуру до атомів кисню, то отримаємо електрохімічний пристрій прямого перетворення хімічної енергії водню в електричну. Цей пристрій називається «паливна комірка», а відкрив її британець Вільям Роберт Гроув. Проводячи електроліз різних розчинів, він помітив, що інколи електролізер генерує електричний струм, і в нього виникла думка, що існує процес зворотній електролізу, при якому при окисненні водню утворюється електричний струм. Цю ідею він реалізував у 1839 році в «газовій вольтовій батареї», яка давала струм із двох платинових електродів, занурених у розведену сірчану кислоту.

Винахід двигуна внутрішнього згорання і розвиток інфраструктури добування запасів нафти в другій половині XIX сторіччя загальмували розвиток паливних комірок.

Новий поштовх розвитку паливні комірки отримали в 50-х роках минулого сторіччя, коли виникла необхідність в потребі компактного електрогенератора для космічних польотів замість ядерного, з огляду на високий ризик останнього. Паливні комірки забезпечували космічні кораблі електрикою та водою.

Зараз у світі налічується тисячі потужних паливно - комірчаних енергетичних установок досвід експлуатації яких незаперечно свідчить, що паливні комірки дійсно знижують потребу у паливі утричі, а на авто-мобільному транспорті в чотири рази, практично не забруднюючи довкілля. Паливно -



комірчані двигуни вже встановлюються на літаках, підводних човнах, легкових автомобілях, вантажівках, автобусах тощо.

Різні види паливних комірок мають різний електроліт, електроди, використовують різне паливо і працюють за різних температур, використовують зовнішній або внутрішній перетворювач, або не використовують його взагалі. Всі ці характеристики залежать від цілей застосування конкретного виду паливної комірки. Паливом в залежності від типу комірки може бути: водень, метан, пропан, метанол, етанол, бензин, інші носії енергії із великим вмістом водню, окис вуглецю.

Для промислової енергетики вирішальним фактором є економічні показники. Крім того, енергетичні установки повинні бути довговічними, недорогими і використовувати природне паливо при мінімальних затратах на підготовку.

Основний текст.

У зв'язку з технічним прогресом, який веде до зростання споживання енергії, і з обмеженістю невідновлюваних енергетичних ресурсів виникає потреба у створенні високоефективних способів перетворення енергії. В основі цих способів лежить ідея безпосереднього перетворення хімічної енергії палива в електричну при повному виключенні проміжного механічного виду, який присутній в традиційних способах перетворення енергії, наприклад, як на електростанціях.

На теплоелектростанції, яка працює на вугіллі, вся хімічна енергія палива X , яка виділяється при окисненні вуглецю, перетворюється в теплову T . Згідно другого закону термодинаміки, теплота як низькоякісний вид енергії може бути перетворена в паровій машині або турбіні в механічну енергію M в кращому випадку лише в частці, яка відповідає ККД циклу Карно $\eta = (T_1 - T_2) / T_1$, де T_1 – початкова температура пари, T_2 – кінцева температура пари. Тому наприклад, при початковій $T_1 = 600$ К і кінцевій $T_2 = 300$ К ККД може бути рівним максимум $\eta = (600 - 300) / 600 = 0,5$ (50%). Подальше майже 100% - ве перетворення механічної енергії M в електричну E не становить принципових



труднощів.

Таким чином, основні втрати енергії на теплоелектростанції при перетворенні хімічної енергії палива в електричну обумовлені наявністю проміжної стадії перетворення теплоти в механічну енергію. Процес перетворення енергії, який відбувається на тепловій електростанції, можна зобразити діаграмою, представленою на рисунку 1, де висота прямокутника М як мінімум в два рази менша ніж прямокутника Т:

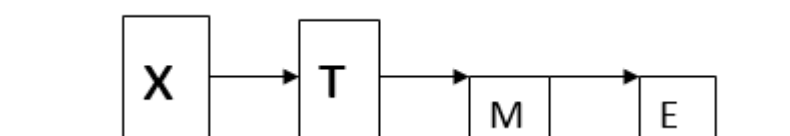


Рисунок 1- Схема перетворення енергії палива на теплоелектростанції.

Отже, для значного підвищення ККД необхідно виключити із нього проміжний ланцюг зв'язаний з перетворенням низькоякісної теплової енергії палива в електричну, який відбувається майже без втрат. Прямий електрохімічний процес перетворення енергії можна зобразити за допомогою діаграми, зображеної на рисунку 2.



Рисунок 2 - Схема перетворення енергії палива в паливній комірці.

В даний час для здійснення прямого електрохімічного процесу перетворення енергії широке застосування дістали різного типу керамічні паливні комірки, які ще називають паливними елементами [1,2]. Паливний елемент (ПЕ) – це електрохімічний генератор, який забезпечує пряме перетворення хімічної енергії на електричну. Необхідно відзначити, що такі перетворення відбуваються і в звичних нам електричних акумуляторах. Однак паливні елементи мають дві важливі відмінності: по-перше, вони функціонують доти, доки паливо та окислювач надходять із зовнішнього джерела; по – друге,



хімічний склад електроліту в процесі роботи не змінюється, тобто паливний елемент не треба перезаряджати.

Паливний елемент складається з двох електродів, розділених електролітом, систем підведення палива на один електрод та окислювача – на другий, а також системи для видалення продуктів реакції (див. схему на рис. 3).

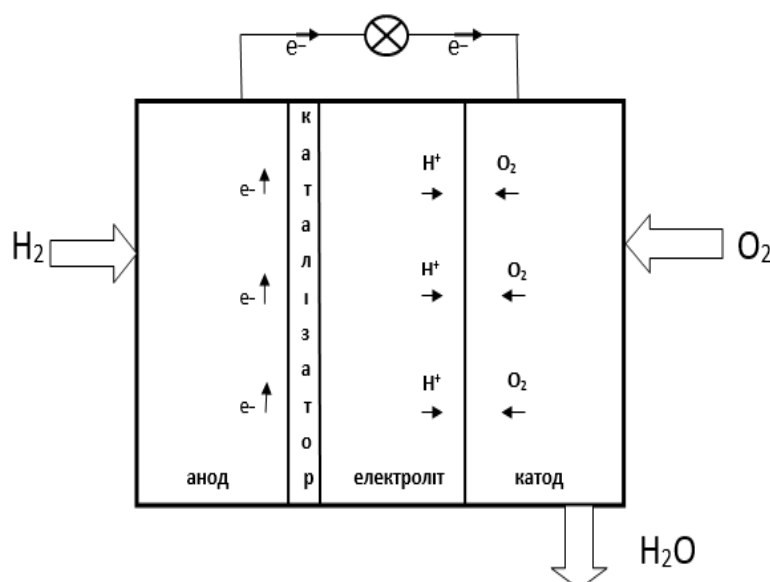


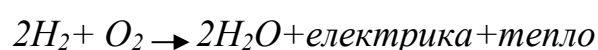
Рисунок 3 - Схема паливного елемента.

Як паливо у ПЕ звичайно використовується водень, рідше окис вуглецю, етанол, метанол, пропан та інші носії енергії з великим вмістом водню. Окислювачем зазвичай є кисень (повітря).

Принцип роботи ПЕ полягає в наступному:

- поданий в ПЕ водень під дією каталізатора розпадається на електрони і позитивно заряджені іони водню;
- електроліт пропускає протони до анода і затримує електрони;
- накопичені на аноді електрони створюють надлишковий від'ємний заряд, а іони водню створюють позитивний заряд на катоді (напруга на елементі отримується порядку 1 – 2 вольти);
- накопичені на аноді електрони, потечуть через навантаження до катоду, створюючи струм і завершуючи процес окислення водню киснем.

Отже, всередині ПЕ протікає наступна хімічна реакція:





Значний інтерес серед науковців і технічних працівників до ПЕ обумовлений наступними її корисними властивостями:

1. Висока ефективність – при використанні тільки електричної енергії ККД складає 30 – 50%, при використанні і електричної і теплової енергії ККД може досягти 90%, оскільки для ПЕ немає термодинамічного обмеження ККД.

2. Доступність і низька вартість палива – в стаціонарних ПЕ зазвичай використовується доступний і дешевий природний газ; крім природного газу може використовуватися чистий водень і будь-яке водневмістне паливо: етанол, метанол, аміак, бензин, тощо.

3. Екологічність – при використанні в якості палива чистого водню продуктом реакції є тільки вода; при використанні інших видів палива можливе незначне виділення інших газів, наприклад оксиду вуглецю і азоту.

4. Масштабування – на відміну, наприклад, від двигунів внутрішнього згорання, ККД паливних елементів залишається постійним в будь-якому діапазоні продукуюваної потужності; малі установки такі ж продуктивні як і великі; потужність установок може бути збільшена простою добавкою окремих елементів.

5. Надійність і довговічність.

6. Низький рівень шуму при роботі.

7. Простота експлуатації – ПЕ практично не потребують обслуговування.

8. Можливість розташування ПЕ на об'єкті, який обслуговується, що знижує втрати на транспортування енергії і дає можливість використання установок в якості аварійних джерел енергії.

Перелічені корисні властивості ПЕ дозволяють застосовувати їх для опалення житлових будинків; в космічній і військовій галузях; для створення двигунів автомобілів. Проте широкому поширенню ПЕ перешкоджає, головним чином їх висока вартість, яка в даний час складає декілька тисяч доларів за кВт. Технологія виготовлення різних типів електродів є дуже дорогівартісною. В якості каталізаторів використовується рідкісні і цінні метали такі як платина, золото, паладій і інші. У процесі роботи характеристики ПЕ поступово



погіршуються, що зумовлено дезактивацією та зношуванням каталізаторів, корозією основ електродів, зміною структури тощо. Погіршенню характеристик сприяють високі робочі температури $\approx 600-800^{\circ}\text{C}$.

Ідея даної роботи полягає в тому, щоб зберігаючи основний принцип роботи ПЕ не використовувати електроліт і каталізатор. Замість електроліта використати електричне поле для розділення електронів і позитивних іонів водню, а замість каталізатора використати іонізатор під дією якого молекули водню розпадалися б на позитивні іони і електрони. Для реалізації цієї ідеї пропонується створити установку, схема якої представлена на рисунку 4.

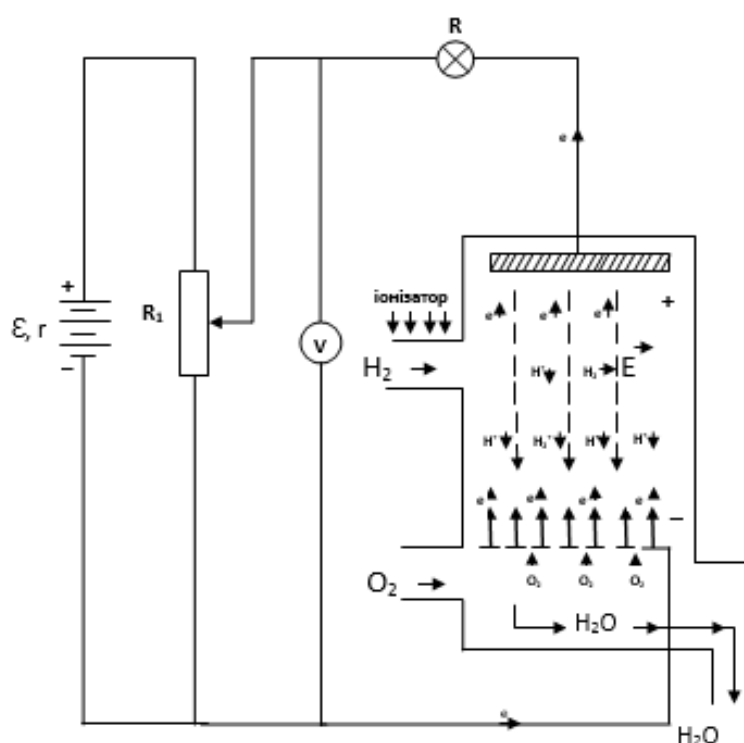


Рисунок 4 - Схема газової паливної комірки

У верхній і нижній частинах камери, стінки якої мають бути виготовлені з непровідного стійкого до температури теплоізоляційного матеріалу, розташовані два електроди. Верхній, виготовлений із суцільної металічної пластини, буде відігравати роль анода, а нижній, який відіграє роль катода, повинен складатися з великої кількості з'єднаних між собою гостроконечних металічних (вольфрамових) пластин, розташованих на близькій відстані одна від одної і покриті металом з малим значенням роботи виходу A_{ϕ} (наприклад торієм).

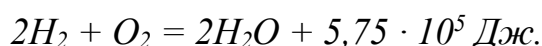


Електроди під'єднані до потенціометра, що дає змогу змінювати напругу між ними. Через отвори в верхню частину камери подається паливо (водень), а в нижню – окислювач (кисень). На шляху до камери водень попередньо піддається дії іонізатора, роль якого може відігравати джерело рентгенівського випромінювання. Довжину хвилі іонізуючого випромінювання необхідно підібрати таким чином, щоб енергія квантів іонізуючого випромінювання була б більшою енергії іонізації молекул водню:

$$E_{\lambda} = \frac{hc}{\lambda} \geq W_i.$$

Відомо, що для відриву першого електрона від молекули водню необхідно витратити енергію $W_i = 15,4 \text{ eV}$. Тоді довжина хвилі іонізуючого випромінювання має бути $\lambda \geq 8 \cdot 10^{-8} \text{ м}$.

Влетівши в камеру, електрони під дією електричного поля рухаються до анода, а позитивно заряджені іони H_2^+ і H^+ прямують до катода, де в просторі між його пластинами зустрічаються з молекулами кисню. Відбувається реакція окислення водню киснем з участю електронів, які підходять від джерела по електричному колу, створюючи струм. В результаті цієї реакції утворюється вода і виділяється теплота згідно рівняння:



Крім того, по колу протікає струм, обумовлений рухом електронів до аноду і позитивних іонів H^+ і H_2^+ до катода. За рахунок теплоти, що виділяється в результаті окислення водню нагріваються пластинки катода і з їх загострених кінців, внаслідок явища термоелектронної емісії, починають вилітати електрони і під дією напруги прямувати до анода. Із формули Річардсона-Дешмана [3] для густини струму насичення термоелектронної емісії

$$J_n = BT^2 e^{\frac{-A_B}{kT}}, \quad \text{де } B = 1,2 \cdot 10^{-6} \frac{\text{А}}{\text{м}^2 \text{К}^2}$$

видно, що залежність J_n від температури T визначається в основному множником $e^{\frac{-A_B}{kT}}$ оскільки показникова функція змінюється значно сильніше за степеневу.

Отже, густина термоструму, а значить і кількість емітованих за 1с



електронів зростає із підвищенням температури і зменшенням роботи виходу. Тому, для отримання значного емісійного струму при якомога меншій температурі, необхідно використовувати в якості покриття катодних пластин метал з якомога меншою роботою виходу (наприклад торій). В нашому випадку робота виходу A_e значно зменшується автоматично тому, що до запірного шару утвореного електронами, які вилітають з поверхні катоду, підходять позитивні іони водню і екранують цей запірний шар і його потенціал зменшується.

Крім того, загострена форма катодних пластин дозволяє скористатися квантовим ефектом, наслідком якого є те, що електрони стікають із загостреної поверхні значно легше, тобто при значно нижчих температурах (холодна емісія).

Якщо емісійні електрони, рухаючись в електричному полі, будуть набувати кінетичної енергії, достатньої для ударної іонізації молекул водню, тоді потужність зовнішнього іонізатора можна було б зменшувати, або його дію зовсім припинити. Для цього потрібно, щоб напруга U на електродах перевищувала по крайній мірі в декілька разів потенціал іонізації ϕ_i молекул водню ($\phi_i = \frac{W_i}{e} = 15,4\text{В}$).

Якщо теплоізоляція катодних пластин від корпусу комірки хороша, то теплота, що виділяється в результаті хімічної реакції окислення водню майже вся іде на нагрівання утвореної води і катодних пластин, бо теплопровідність газів значно менша теплопровідності металу і води. Необхідно відмітити важливу умову роботи газової комірки, яка полягає в тому, щоб температура катодних пластин не перевищувала температури закипання води і вода завжди залишалась в рідкому стані і стікала з них під дією сили тяжіння вниз. Збільшення температури катодних пластин, як видно із формули Річардсона – Дашмена приводить до збільшення густини струму насичення термо-електронної емісії.

Отже, та частина теплоти, що пішла на нагрівання катодних пластин, перетворюється в енергію електричного струму. Таким чином маємо пряме перетворення частини хімічної енергії палива на електричну енергію. Інша частина іде на нагрів утвореної води і може також використовуватися в різних корисних цілях.



В ПЕ одна третина хімічної енергії палива іде на тепло, а дві третини – на електрику. В нашому випадку газової комірки пропорцію, в якій хімічна енергія палива розподіляється між електричною та тепловою, а також збільшення температури катодних пластин можна оцінити, використовуючи рівняння теплового балансу.

Як слідує із рівняння хімічної реакції окислення водню, при утворенні 1 моля води виділяється $Q_0 = 2,875 \cdot 10^5 \text{ Дж}$. Тоді при утворенні маси m_B води виділиться $Q = Q_0 \cdot \frac{m_B}{\mu_B}$. Оскільки теплопровідність металу висока, то будемо вважати, що температура всіх пластин однакова і рівна температурі води. Тоді кількість теплоти, що іде на нагрів води рівна $Q_T = m_B C_B \Delta T$, а кількість теплоти, що іде на нагрів катодних пластин $Q_E = m_M C_M \Delta T$. Знайдемо їх відношення $k = \frac{Q_E}{Q_T} = \frac{m_M C_M}{m_B C_B}$. Тоді, якщо прийняти хімічну енергію окислення палива за 1, то частка, яка припадає на електричну енергію буде рівна $\frac{k}{1+k}$, а частка, яка припадає на теплову – $\frac{1}{1+k}$. Збільшення температури пластин буде рівне:

$$\Delta T = \frac{Q}{m_M C_M + m_B C_B} = \frac{Q}{m_B C_B (1+k)}.$$

Питома теплоємність води $C_B = 4200 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$, а питомі теплоємності металів C_M лежать в інтервалі від $400 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$ до $1000 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$. Із наведених вище формул слідує, що чим більша, по відношенню до маси утвореної води m_B , буде маса металічних пластин m_M , тим більша частка хімічної енергії перетворюється в електричну, а з іншого боку буде менше зростання температури катодних пластин ΔT , що приведе, згідно формули Річардсона – Дашмена, до зменшення густини струму термоелектронної емісії, а отже і інтенсивності іонізації. Загальна маса катодних пластин m_M визначається густиною металу з якого вони виготовлені і об'ємом який вони займають. Цей об'єм, в свою чергу буде визначатися кількістю пластин, їх товщиною і шириною повітряного проміжку між ними, яку можна регулювати.

Надходження водню і повітря з киснем в комірку здійснюється автоматично тому, що по мірі окислення водню і утворення води тиск в комірці буде



понижуватись. Подачею водню і повітря в газову комірку можна регулювати тиск і тим самим впливати на процес проходження в ній струму (газового розряду).

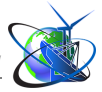
ККД теплової газової комірки буде тим більший, чим менші внутрішній опір джерела живлення, яке створює електричне поле, і питомий опір газу в комірці, який залежить від багатьох факторів (температури, тиску, рухливості електронів і іонів водню).

Отже, процес перетворення хімічної енергії палива в електричну, який супроводжується протіканням струму в паливній газовій комірці, залежить від дуже багатьох факторів, які можна регулювати і до яких можна віднести: конструктивні особливості катодних пластин, інтенсивність зовнішнього іонізатора на початковій стадії процесу, швидкість подачі палива і повітря в комірку, напругу на електродах. Для того, щоб підібрати оптимальні параметри і режим роботи, необхідно створити експериментальну установку, принципова схема якої запропонована вище.

Висновки.

Отже, в даній роботі:

- ✓ сформульована проблема, яка полягає в пошуку найбільш ефективного способу перетворення хімічної енергії палива в електричну;
- ✓ розглянутий найбільш перспективний на даний час спосіб перетворення хімічної енергії палива в електричну в паливних комірках (елементах), дано короткий опис принципу роботи паливного елемента;
- ✓ перераховані основні корисні властивості і недоліки паливних елементів, а також вказано на основний їхній недолік – дороговизну технології їх виготовлення;
- ✓ з метою пошуку шляхів здешевлення технології виробництва запропонований принципово новий спосіб перетворення хімічної енергії палива (водню) в електричну за допомогою «газової паливної комірки»;
- ✓ розглянуті основні процеси, що відбуваються в газовій паливній комірці і наведені наближені кількісні оцінки параметрів, що їх характеризують;



- ✓ наведені міркування і аргументи, які обґрунтовують можливість підбору таких значень параметрів, при яких режим роботи газової паливної комірки буде стабільним і ефективним.

Література:

1. Г. Ковтун, В. Полунін Паливний елемент – основа водневої енергії. // ISSN032 – 6436 Вісн. НАН України, 2006, №3 С. 78-83.
2. Chris Rayment, Scott Sherwin Introduction to Fuel Cell. // Technology, Notre Dame, IN 46556, U.S.A, 2003 pp.156.
3. П.М. Воловик Фізика: Для ун-тів. // К.; Ірпінь: Перун, 2005. – 864с.

Abstract. *This paper proposes the idea of a new, ionization method for directly converting the chemical energy of combustion of hydrogen-containing gaseous fuel into electrical energy. According to the authors, this method can significantly reduce the cost of the process of industrial electricity generation from hydrogen and hydrogen-containing components of natural gas compared to currently existing methods of using ceramic fuel cells. To reveal the essence of the idea, the paper presents a schematic diagram of an experimental gas fuel cell in which hydrogen is used as fuel, for example. Unlike ceramic fuel cells, it uses an electric field as an electrolyte to separate electrons and positive hydrogen ions, and instead of a catalyst, an ionizer is used, under the action of which hydrogen molecules break down into positive ions and electrons. The main processes occurring in a gas fuel cell are considered and approximate quantitative estimates of the parameters characterizing them are given.*

Keywords: *fuel cell, oxidation reaction, ionization energy, heat of combustion, saturation current density, catalyst, electrolyte, ionizer, hydrogen, hydrogen-containing gases.*