

УДК 621.3

СТВОРЕННЯ ЛОКАЛЬНИХ ДЖЕРЕЛ ЕЛЕКТРОЕНЕРГІЇ НА БАЗІ ПАЛИВНИХ КОМІРОК

M.I. Михайлів, П.В. Савуляк

*IФНТУНГ, 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15, тел. (03422) 48003,
e-mail: savulyakreter@mail.com*

Аналіз традиційних енергоресурсів, а також можливості їх використання для вироблення електроенергії, дали підстави зробити висновок про потребу у розгляді методів підвищення енергоощадності, необхідність впровадження новітніх технологій, які б забезпечували вищий рівень енергоефективності, надійності та економічності. Як один з таких методів розглядається використання так званих "паливних комірок". У статті детально описано принцип роботи водневої паливної комірки як основи комбінованого джерела електроенергії. Також аналізуються сучасні досягнення у створенні паливних комірок у два етапи: 1) опис основних типів паливних комірок, їх характеристики та сфера застосування, 2) представлення методів покращання параметрів ефективності паливних комірок, зменшення витрат на виготовлення та збільшення терміну служби. Вказано основні переваги та недоліки використання паливних комірок.

Метою дослідження є аналіз комбінованого джерела електроенергії, основними елементами якого є вітрогенератор, фотодіод та система "електролізер - накопичувач палива - паливна комірка", де останній, в період надлишку виробленої електроенергії, накопичує її у формі хімічної енергії водню, а при нестачі – генерує її. Ефективність такого джерела електроенергії розглядається на основі наближених добових графіків використання енергії певним малопотужним споживачем, а також виробленої електроенергії вітрогенератором і фотодіодом. Проведений аналіз зосереджений на повній автономності такого джерела живлення, тобто система "електролізер - накопичувач палива - паливна комірка" виконує функції буфера між споживачем та первинним джерелом енергії і не потребує додаткового підведення палива. Окрім розгляду енергоефективності та надійності використання такої установки, зроблена оцінка її екологічності, а саме розрахована маса шкідливих речовин, яка була б виділена, якщо б розглядуваний споживач живився від найпоширенішого традиційного джерела електроенергії - теплової електростанції. На основі проведеного аналізу зроблено висновки про доцільність використання паливних комірок в комбінованих електроустановках.

Ключові слова: паливо, воднева енергетика, електроліт, відновлювальні джерела електроенергії.

Анализ традиционных энергоресурсов и возможности их использования для выработки электроэнергии позволили сделать вывод о необходимости рассмотрения методов увеличения энергосбережения и внедрения новейших технологий, которые бы обеспечивали более высокий уровень энергоэффективности, надежности и экономичности. Как один из таких методов рассматривается использование так называемых "топливных ячеек". В статье подробно описан принцип работы водородной топливной ячейки как основы комбинированного источника электроэнергии. Также анализируются современные достижения в создании топливных ячеек в два этапа: 1) описание основных типов топливных элементов, их характеристики и область применения, 2) представление методов улучшения параметров эффективности топливных элементов, уменьшения издержек производства и увеличения срока службы. Указанные основные преимущества и недостатки использования топливных элементов.

Целью исследования является анализ комбинированного источника электроэнергии, основными элементами которого являются ветрогенератор, фотодиод и система "электролизер - накопитель топлива - топливная ячейка", где последний при избытке выработки электроэнергии, накапливает ее в форме химической энергии водорода, а при недостатке – генерирует ее. Эффективность такого источника электроэнергии рассматривается на основе приближенных суточных графиков использования энергии определенным маломощным потребителем, а также выработка электроэнергии ветрогенератором и фотодиодом. Проведенный анализ сосредоточен на полной автономности такого источника питания, т.е. система "электролизер - накопитель топлива - топливная ячейка" является буфером между потребителем и первичным источником энергии и не требует дополнительного ввода топлива. Кроме рассмотрения энергоэффективности и надежности использования подобной установки произведена оценка ее экологичности, а именно рассчитанная масса вредных веществ, которая была бы выделена, при условии что рассматривающий потребитель питается от распространенного традиционного источника электроэнергии - тепловой электростанции. На основе проведенного анализа сделаны выводы о целесообразности использования топливных элементов в комбинированных электроустановках.

Ключевые слова: топливо, водородная энергетика, электролит, возобновляемые источники электроэнергии.

After analysis of traditional energy resources and their use for power generation as a whole, the conclusion has been made about the necessity to consider methods of increasing energy saving, introduction of new technologies that would ensure greater energy efficiency and reliability. As one of these methods the method of "fuel cells" is taken into consideration. The article describes in detail the principle of hydrogen fuel cells as a basis of the combined sources electricity. It also examines the advancements in the creation of two stages of fuel cells: 1) the description of the main types of fuel cells, their characteristics and scope, 2) the presentation of methods to improve the efficiency of fuel cell parameters, reducing production cost and increase of service life. These advantages and disadvantages of using fuel cells are also pinpointed.

The purpose of this study is to analyze the combined sources of electricity, the main elements of which are wind turbine, "electrolyzer – fuel storage – fuel cell" photocell system, where the last in the period of surplus in production of electricity accumulates it in the form of chemical energy of hydrogen. The efficiency of such energy sources is considered on the basis of approximate daily schedule of energy in some low-power consumer, as well as for electricity wind generator and solar cells. The analysis focuses on the full economy of such power, that is "electrolyzer – fuel storage – fuel cell" photocell system is a buffer between the consumer and the primary energy source and requires no additional input of fuel. In addition to consideration of energy efficiency and reliability of such installations, an estimation of its environmental performance, namely calculated mass of harmful substances that would be allocated, if the considered consumer used traditional sources of energy – thermal power plant. On the basis of the analysis the conclusions has been made about the feasibility of using fuel cells in combined electrical systems.

Keywords: fuel, hydrogen energy, electrolyte, renewable sources of energy.

Вступ. На сьогодні енергозабезпеченість є одним з вирішальних чинників, які впливають на ефективність та інтенсивність суспільного виробництва і розвиток суспільства загалом, оскільки енергетика створює особливі матеріальні ресурси – енергетичні, які обумовлюють належне функціонування практично усього виробничого та соціального сектору економіки.

Вплив розвитку паливно-енергетичного комплексу на економіку будь-якої держави не-впинно зростає. Це зумовлено високими темпами розвитку промисловості, зростанням об'ємів споживання електроенергії населенням.

Основна частина електроенергії, яка споживається як в Україні [1], так і в більшості розвинених країнах світу, виробляється на теплових (ТЕС, ТЕЦ) та атомних електростанціях (АЕС), енергоресурсами для яких є вугілля, рідке паливо, газ та уран відповідно. Проте теплові та атомні електростанції мають суттєві проблеми.

Проблема обмеженості енергоресурсів. Потреба зростання виробництва електроенергії призводить до збільшення об'ємів споживання палива. При видобуванні найпоширеніших енергоресурсів, таких як нафта та газ, сучасними темпами (3,4 млрд. тонн щороку) відомі запаси вичерпаються протягом 40 років, а з врахуванням "важкої нафти" та смолистих пісків – до 100 років. З щорічним використанням вугілля, що становить близько 5 млрд. т, розвіданих запасів вистачить дещо більше. Проте статистичні оцінки енергоспоживання на початку ХХІ століття показали, що за останні 10 років у всіх регіонах світу воно збільшилося на 11%. Це означає, що за кожне наступне десятиліття видобуток енергоресурсів зростатиме більше ніж на 10%, і заявлених запасів вистачить на значно коротший час. Отже, проблема обмеженості світових запасів стає все більш гострою і веде до зростання цін як на світовому ринку, так і в Україні.

Проблема енергоефективності. Більшість сучасних ТЕС та АЕС за найбільш оптимальними оцінками працюють з ефективністю 50 та 35 відсотків відповідно. Такі низькі показники зумовлені такими чинниками: низький рівень якості палива, недосконала технологія використання енергії палива, невисока маневровість обладнання діючих енергоблоків. Кожен з зазначених недоліків намагається якомога зменшити, проте деякі з них принципово не можуть бути усунені.

Екологічна проблема. Під час горіння палива виділяються шкідливі речовини: оксиди вуглецю, азоту, сірки, сполуки свинцю (більшою мірою стосується теплових електростанцій), а також виділяється в атмосферу значна кількість теплоти – теплове забруднення (при будь-якому методі використання енергоресурсу). Весь цикл робіт, пов'язаних з видобутком, перевезенням і спалюванням органічного палива (здебільшого вугілля), а також утворенням відходів, супроводжується виділенням великої кількості хімічних забруднювачів. В атмосферу щорічно викидається 20-30 млрд. т оксиду вуглецю. За даними Міжнародного енергетичного агентства станом на 2010 рік викиди досягли 30,6 млрд. т, що стало історичним максимумом. Хоча погинальна здатність атмосфери (блізько 100 млрд. т) в рази більша за вказане значення, прогнози свідчать, що у випадку збереження таких темпів у майбутньому до середини століття середня температура на Землі може підвищитися на декілька градусів, що призведе до непередбачуваних глобальних кліматичних змін. До того ж руйнується озоновий шар, що збільшує потік сонячної радіації на Землю.

Слід зауважити, що такі проблеми стосуються не тільки електростанцій, а і більшості споживачів традиційних енергоресурсів – транспортна галузь, металургійна промисловість тощо.

Збільшення значущості виділених проблем активізували пошуки екологічно чистіших та ефективніших способів вироблення електричної енергії. Тому розроблення нових методів та технологій енергозбереження і підвищення ефективності використання енергоресурсів є дуже актуальними. Великим кроком у цьому напрямку стали розвиток, впровадження і використання так званих паливних комірок (fuel cell), які безпосередньо перетворюють хімічну енергію палива в електричну і, частково, у теплову.

Аналіз сучасних закордонних, вітчизняних досліджень і публікацій. Не зважаючи на те, що такий метод здобув велику популярність лише в продовж останніх десятиліть, історія паливних комірок є досить тривалою. Принцип роботи ПК був відкритий ще у 1883 році професором Безельського університету, Христіаном Фрідріхом Шинбайном. Експериментуючи з електролізом води, у процесі якого вода розкладається на водень і кисень, якщо через неї пропускати постійний струм, науковець припу-

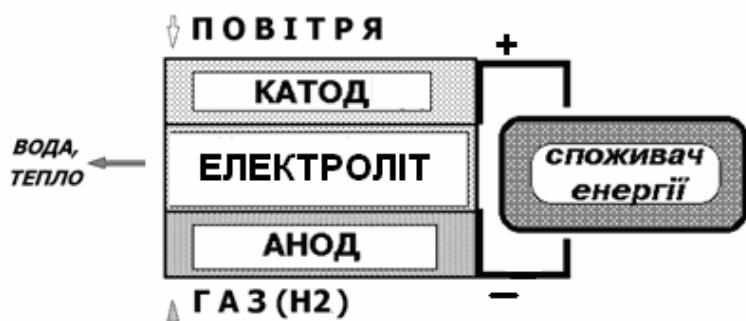


Рисунок 1 – Принципова схема будови паливної комірки

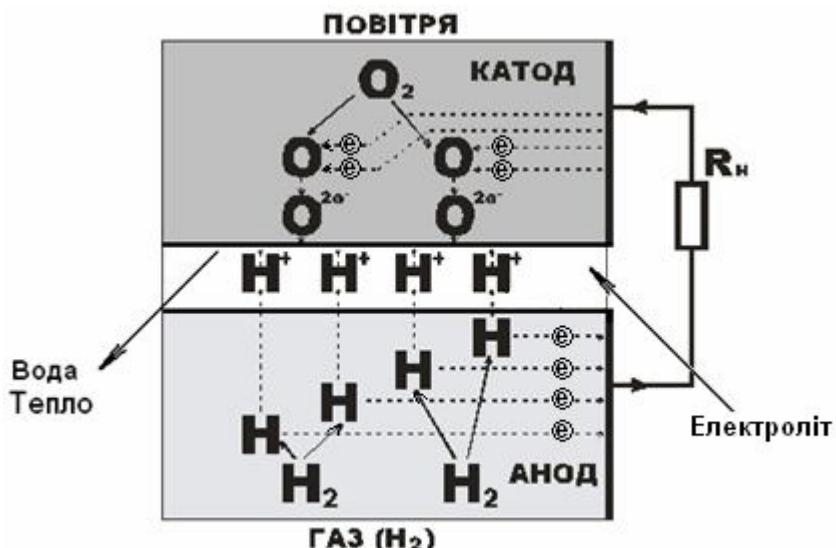


Рисунок 2 – Принципова схема роботи водневої паливної комірки

ствив зворотність цього явища. Х. Шинбайн зафіксував появу напруги між двома платиновими дротинами, зануреними в електроліті, якщо до однієї з них підвести водень, а до іншої – кисень. Згодом англійський фізик сер Уільям Роберт Гров розробив і успішно продемонстрував побудовану за цим принципом «газову батарею» – першу діючу ПК.

З відкриттям електродинамічного способу генерації електроенергії та винаходом двигунів внутрішнього згоряння наприкінці XIX століття про ПК забули. Інтерес до ПК знову відродився на початку 50-х років XX століття після публікації 1947 р. монографії російського вченого, співробітника Московського нафтогазового інституту ім. І.М. Губкіна О.К. Давтяна.Хоча ще 1887 року Вільгельм Освальд, директор першої кафедри фізичної хімії у Лейпцигу, визнавав її величезний потенціал. Він обґрутував теоретичний коефіцієнт корисної дії ПК у 83%, що спричинило багато конструктивних пропозицій. Однак до якогось технічного розвитку ПК не дійшло, бо з'явились нерозв'язні на той час проблеми з матеріалами, та й теорія хімічних процесів у ній ще не була достатньо з'ясована. Сьогодні існує можливість чітко описати принципи роботи такої комірки.

Як вже було сказано, робота ПК полягає у перетворенні хімічної енергії діючих речовин на електричну і, частково, у теплову енергію. У

випадку водневої паливної комірки, в котрій використовується цирконієва кераміка, діючими речовинами є водень та кисень. Будова всіх видів ПК подібна: анод і катод, виконані у формі металевих пластин, нашарованіх каталізатором, які відокремлені електролітом або іонопровідною мембрanoю. Принципова будова цирконієвої ПК зображена на рисунку 1.

Отже, до аноду безперервно підводиться газоподібний водень у негорючому стані (рис. 2). Діапазон тиску подавання палива та окислювача може бути досить широким для отримання їх кількісного співвідношення та залежить від потреби регулювання потужності ПК.

Атоми водню, які складаються з одного протона та електрона, володіють притаманною металам властивістю вільно від'єднувати електрони. Це пояснюється тим, що електрон має достатньо енергії, щоб за мінімального зовнішнього впливу покинути атом. Це означає, що у водні безперервно відбувається окисно-відновна реакція:



де: H_2 – двоатомна молекула водню;

H^+ – іон водню;

e^- – електрон.

Проте, реакція зміщена вліво, і основна частина водню (ядро) перебуває у неіонізованому стані. Для зміщення реакції вправо викорис-

товують кatalізатори, як правило, платину (для максимальної ефективності анод нашаровується губкоподібною платиною). Механізм кatalізації є досить простим. Платина може існувати, маючи різні ступені окислення, перехід між якими не потребує великих затрат енергії, тому її атоми можуть додатково заповнювати електронні орбіти. В результаті забезпечується легший вихід електрона з орбіти атома водню і об'єднання його з так званою "електронною хмарою" платини. Отже, основна маса водню, яка пройшла через кatalізатор, стає іонізованою (реакція зміщується вправо).

Далі іони водню H^+ вільно переміщаються по твердооксидному електроліті (цирконієвій кераміці) у бік катода. До катода підживиться окислювач (кисень), який під дією кatalізатора також дисоціює. Утворюються аніони (негативно заряджені іони), але оскільки, маючи у зовнішній електронній оболонці щість електронів, атоми кисню є активними відновниками, кожному з них бракує двох електронів для завершення валентної оболонки. Тому надлишкова валентність на катоді та велика концентрація електронів (які утворилися після дисоціації водню) на аноді спричиняють різницю потенціалів, яка є рушійною силою проходження електронів по зовнішньому електричному колу (на рисунку 2 зображене як R_h) і, відповідно, протікання такої реакції: $O_2 + 4e^- = 2O^{2-}$. Після аніонізації відновлені атоми кисню сполучаються з іонізованими атомами водню (протонами), які пройшли через електроліт. Відбувається процес горіння, що у загальному вигляді описується рівнянням: $2H_2 + O_2 = 2H_2O$, причому як такого полум'я не виникає, а виділена теплова енергія зосереджується у водяній парі.

Слід зазначити, що різниця потенціалів на електродах описується рівнянням Нернста[2]:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{ox}}{a_{Red}},$$

де: E^0 – стандартний електродний потенціал;

R – універсальна газова стала;

T – абсолютна температура;

F – число Фарадея;

N – число моль електронів, які беруть участь у процесі;

a_{ox} , a_{Red} – активності відповідно окисленої і відновленої речовини, які брали участь в реакції.

Взявши до уваги, що процес відбувається за звичайних умов і вся маса речовин взяла участь у реакції, різниця потенціалів між електродами залежить тільки від активності реагентів (у даному випадку, коли ідеться про водень і кисень, вона становить близько 1.3 В).

Напруга на електродах навантаженої ПК не перевищує 0,7. Мала напруга є причиною об'єднання ПК в так звані "стеки", їх послідовне з'єднання забезпечує підвищення напруги на виходах, а паралельне збільшення потужності.

Отже можна зробити висновок, що в основі роботи паливної комірки лежить розділення шляху протікання складових палива (протон, електрон) до окисника, що забезпечується електролітом, так званим "серцем ПК".

На сьогодні існує досить велика кількість розробок паливних комірок. Зокрема слід виділити спільній проект дослідження вітчизняного інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича Національної академії наук України та німецького дослідницького центру Юліха[3]. У ньому як один з найперспективніших видів розглядаються паливні комірки на основі цирконієвої кераміки. У даній публікації, окрім опису можливостей використання ПК у космічній галузі, висвітлені експериментально підтвердженні методи, які дозволяють покращити параметри даних джерел живлення.

Також слід взяти до уваги розробку вітчизняного науково-технічного центру "Плюс Радіо" на чолі з Кисельовим В.П. – без мембрани паливної комірки, для безпосереднього одержання електричної енергії як постійного, так і змінного струму з електрохімічної реакції, у тому числі й з біохімічних процесів, що є принципово новим напрямком у розвитку паливних комірок. Дано модель лише пройшла лабораторне випробування і не має широкого застосування.

На сучасному етапі розробки всі основні типи ПК проходять або завершують стадію промислових випробувань, починається їх використання з комерційною метою.

Паливні комірки класифікують за видом електроліту (мембрани) та робочою температурою. Електроліт буває рідким або твердим, лужним, сольовим чи кислотним, а мембрана – полімерною, керамічною, крім того вони мають бути іоннопровідними за робочої температури. Температура є вирішальним фактором для визначення сфери застосування. До основних типів ПК відносяться: твердооксидна паливна комірка – Solid Oxid Fuel Cell (SOFC), паливна комірка розплавленого карбонату – Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC), пряма метанолова паливна комірка – Direct Methanol Fuel Cell (DMFC), фосфорно-кислотна паливна комірка – Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC), лужна паливна комірка – Alkaline Fuel Cell (AFC), паливна комірка з протонно-обмінною мембрanoю – Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC). Розглянемо детальніше кожен з типів (основні характеристики зведені до таблиці 1).

Solid Oxid Fuel Cell (SOFC) застосовуються у всіх сферах теплоелектропостачання. Комбінація з газовими турбінами дає змогу реалізувати електростанції невеликої потужності, коефіцієнт корисної дії яких можна порівнювати з великими теплоелектроцентралями на природному газі. Заміна спалюваної камери газової турбіни на ПК призводить до гібридного процесу, завдяки чому коефіцієнт корисної дії газової турбіни зростає з 30% до понад 60%. Ще однією вагомою перевагою SOFC є те, що її високотемпературний режим дозволяє прово-

Таблиця 1 – Основні види та характеристики ПК

| | Низькотемпературні ПК | | | | Високотемпературні ПК | |
|-------------------------------|--|---|---|---|---|---|
| Назва ПК | Алкалійна ПК (Alkaline Fuel Cell, FC) | Протонно-обмінна мембрана ПК (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, EMFC) | Пряма метанолова ПК (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC) | Фосфорно-кислотна ПК (Phosphoric Acid Fuel Cell, AFC) | Стопна карбонатна ПК (Molten Carbonate Fuel Cell, CFC) | Тверда оксидна ПК (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) |
| Анод | Карбон,C | Карбон,C | Карбон,C | Карбон,C+тефлон | Ni+10% Cr | Ni+(Zr, Y)O ₂ |
| Катод | Карбон,C | Карбон,C | Карбон,C | Карбон,C+тефлон | NiO | (La, Sr)MnO ₃ , LaCoO ₃ |
| Електроліт | Калійний луг (KOH) | Полімерна протонопровідна мембрана | Полімерна протонопровідна мембрана | Фосфорна кислота в матриці (H ₃ PO ₄) | Алкалікарбонатний стоп у матриці (Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , Li ₂ CO ₃) | Цирконієвотрієвий оксидний керамічний корпус (ZrO ₂ Y ₂ O ₃) |
| Робоча температура, °C | 60 ÷ 120 | 50 ÷ 100 | 50 ÷ 120 | 130 ÷ 220 | 600 ÷ 700 | 700 ÷ 1000 |
| Катализатор | Pt/Rb | Pt | Pt | Pt | Ni | Ni |
| Паливо | H ₂ | H ₂ | CH ₃ OH | H ₂ | H ₂ , CO, CH ₄ | H ₂ , CO, CH ₄ |
| Носій заряду | OH ⁻ | H ⁺ | H ⁺ | H ⁺ | CO ₃ ⁻² | O ⁻² |
| Реформування палива | Зовнішнє | Зовнішнє | Зовнішнє | Зовнішнє | Внутрішнє | Внутрішнє |
| Електричний ККД, % | 40 ÷ 50 | 35 ÷ 50 | 20 ÷ 40 | 35 ÷ 40 | 45 ÷ 60 | 50 ÷ 65 |
| Застосування | Космонавтика, військово-промисловий комплекс | Блочні теплові мікроелектростанції, заміна акумуляторних електробатарей, автомобілі | Заміна акумуляторних електробатарей, автомобілі | Блочні теплові малі електростанції | Блочні теплові малі електростанції | Блочні теплові мікроелектростанції, авіаційні пускові агрегати |
| Можлива потужність | 10 ÷ 100кВт | 1 ÷ 250 кВт | 1 ÷ 100 кВт | до 11МВт | 0,1 ÷ 2,2 МВт | до 20МВт |

дити газогенерацію безпосередньо з біомаси. Найменші комірки потужністю до 25 кВт для застосування у домашніх господарствах та невеликих підприємствах розроблені швейцарською фірмою Sulzer Hexis AG, німецькими Vaillant та Viessmann, більші комірки у діапазоні потужностей від 250 кВт до 20 МВт – фірмою Siemens Westinghouse.

Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC) з робочою температурою між 500°C та 600°C та одночасною генерацією струму і стисненої пари створюють найкраші умови для промислового теплоелектропостачання. У Німеччині цю технологію розробляє фірма MTU CFC з Фрідріхсгафена, а в США - Fuel Cell Energy. MCFC

на даний час розробляються для електростанцій з використанням природного газу та вугілля, для промислових і військових програм. MCFC є високотемпературною паливною коміркою, яка використовує електроліт, що складається з розплавленого карбонату солі (Na, K, Li)₂CO₃, зваженої в пористій, хімічно інертний керамічний матриці оксиду алюмінію літію (LiAlO₂).

Alkaline Fuel Cell (AFC) Лужні паливні елементи працюють в температурному режимі, близькому до 120°C, з використанням водного розчину гідроксиду калію (KOH) в якості електроліту. Лужні ПЕ мають високу продуктивність і гнучкість у використанні широкого спе-

ктури електрокatalізаторів. Однак вони дуже чутливі до CO_2 , який, реагуючи з KOH, погіршує його концентрацію і властивості, а також зменшує ресурс ПК. Навіть невелика кількість CO_2 в окислювачі повинна бути вилучена у разі використання лужного середовища. Це обмеження вимагає використання для алкалійних ПК чистого водню і чистого кисню, а не повітря, тобто і паливо, і окиснювач потребують очищення, що є високовартісним процесом. Завдяки низьким робочим температурам ПК знайшли своє застосування в космонавтиці. Розроблені такі ПК фірмою ZeVco (Zero Emission Vehicle Corporation), активні в цьому секторі, також фірми IFC (International Fuel Cell) та Fuji.

Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC) були першими паливними елементами, які з'явилися на ринку. Розроблені в 1960-х роках і випробувані з 1970 року, вони значно покращилися в стабільноті, продуктивності та вартості, тому рекомендуються для стаціонарного застосування. Робоча температура близько $200^{\circ}C$ уможливлює застосування для теплоелектропостачання громадських будівель, лікарень, басейнів, а також житлових масивів. Американська фірма ONSI вже випробувала в експлуатації понад 180 таких комірок. У цій сфері також залучені японські фірми Fuji та Toshiba. Однак подальший розвиток PAFC, з нинішнього погляду, гальмується технічними обмеженнями щодо температурної стійкості матеріалів.

Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC). Ці типи ПК є низькотемпературними, особливо придатні для опалення та водонагрівання з одночасною генерацією електроенергії в домашньому господарстві. 2004 року реалізовано перший в Європі комерційний берлінський демонстраційний проект комірки з PEMFC електричною потужністю 250 кВт.

Вважається, що даний паливний елемент є найефективнішим як мобільне джерело живлення, а також є альтернативою двигунам внутрішнього згоряння. Вперше PEMFC були використані у 1960-х роках для програми NASA Gemini. Ця паливна комірка складається з мембрани протонного обміну, відомої як твердий полімер або полімерний електроліт. Останній, як правило, складається з сульфо-кислотного полімеру.

Ці паливні елементи мають високу щільність потужності і придатні саме для застосування в автомобілях, де необхідний швидкий запуск. За даними Міністерства енергетики США вони є основними кандидатами для легкових автомобілів, будинків і, можливо, для набагато менших елементів, таких як акумуляторні батареї.

PEMFC потрібний водень і кисень, хоча окислювачем може бути також повітря, однак ці гази повинні бути зволоженими. Даний вид ПК працює при температурі, значно нижчій, ніж для інших паливних елементів ($t = 50\text{--}90^{\circ}C$), через обмеження, що накладаються на теплові властивості мембрани. Протонно-обмінні мембрани ПК дуже чутливі до

забруднення CO_2 , мають властивість до зниження продуктивності та пошкодження каталітичних матеріалів всередині мембрани. Вони потребують охолодження і управління викидною водою, щоб функціонувати належним чином.

Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) застосовують в діапазоні потужностей від кількох Вт до кількох кВт для живлення переносних пристрій та інструментів. У Німеччині системи з DMFC малими серіями виробляє мюнхенська фірма Smart Fuel Cell AG.

Розроблені на початку 1990-х років, метанолові паливні комірки не знайшли застосування через низьку ефективність і питому потужність. Покращення каталізаторів та інших параметрів дало змогу підвищити щільність потужності в 20 разів, а ефективність збільшити до 40%.

Ці паливні елементи були випробувані в діапазоні температур $50\text{--}120^{\circ}C$. Низька робоча температура і відсутність паливного реформера зробили DMFC чудовим кандидатом для живлення споживачів малої потужності, таких як стільникові телефони, комп'ютери, електроінструменти тощо.

Пряма метанолова паливна комірка схожа на протонно-обмінну тим, що в ній як електроліт використовують полімерну мембрани. Більшість паливних елементів як паливо використовують водень, який може бути поданий безпосередньо або бути отриманий за рахунок реформування багатьох на водень видів палива, таких як метанол, етанол і вуглеводневе паливо. Однак, у метанолової ПК паливом є чистий метанол, який змішується з парою, утворюючи CO_2 та H_2 .

Пряма метанолова паливна комірка не має таких проблем як інші паливні комірки, оскільки метанол має більш високу щільність енергії, ніж водень, хоча меншу, ніж бензин чи дизельне паливо. Метанол також легше транспортувати і постачати для громадського користування існуючою інфраструктурою, тому що це – рідина, як і бензин.

Одним з недоліків є те, що низькотемпературне перетворення метанолу в іони водню і вуглекислий газ вимагає більш активного каталізатора, що вимагає використання більшої кількості високовартісної платини. Це збільшує його вартість (до 2000–2500 \$/кВт), проте дало можливість використовувати рідкий метанол і уможливило функціонування без реформінгу.

Ще одною проблемою розвитку даного виду паливних елементів є те, що метанол – отруйна речовина. Таким чином, деякі компанії почали розробку прямої етанолової паливної комірки (Direct Ethanol Fuel Cell, DEFC). Але основною проблемою, що стоїть сьогодні перед комерційним застосуванням DMFC, є відносно низький ККД, що складає не більше 40%. Вища ефективність досягається за більш високих температур, що є проблематичним для електроліту. Різні компанії працюють над прототипами

DMFC, які будуть використовуватися військовими для живлення електронного обладнання.

За призначенням ПК здебільшого поділяють на стаціонарні та мобільні. На сьогоднішній день активно впроваджується кожен з типів оскільки існує безліч галузей, які потребують джерел живлення з перевагами, якими володіють саме ПК. Наприклад підвищення екологічних вимог стало рушійним фактором у впровадження мобільних "малих" ПК в автомобільної будівельній галузі.

Так, з липня 2004 року в Гамбурзі одну з міських ліній почали обслуговувати автобуси з приводом на ПК-системі. Спеціально для цієї лінії фірмами Deutschen BP AG та Hamburger Electricitäts-Werken (HEW) споруджено заправну водневу станцію, причому водень для неї виробляється лише за допомогою струму, генерованого з відновлюваних енергій. Отже, Гамбург став однією з 9 європейських метрополій (поряд з Амстердамом, Стокгольмом, Люксембургом, Лондоном, Мадридом, Барселоною, Порто та Штутгартом), в якій в рамках проекту CUTE (Clean Urban Transport for Europe) випробовуються міські ПК-автобуси (з частими зупинками та короткими відстанями між ними). Серед задіяних у цьому проекті понад сорока підприємств є такі відомі компанії, як DaimlerChrysler, Shell, Norsk Hydro тощо.

На жаль, причиною впровадження ПК-технології в громадському транспорті і в автомобільній галузі загалом є не так бажання досягти оптимальних технічних параметрів та надійності чи екологічності, як потреба в зменшенні питомих затратах порівняно з існуючими. Вважається, що за нинішніх цін на паливо ПК-техніка могла б конкурувати з традиційною. Враховуючи динаміку цін на паливо та підвищення екологічних вимог до транспортних засобів, Global Business Network разом із GM прогнозує, що у 2013 році третина всіх американських нових автомобілів випускатиметься з ПК-приводом, а на 15% всіх заправних станцій водень продаватимуть як автомобільне паливо.

Важливу (якщо не головну) роль відіграє впровадження стаціонарних ПК. Хоча, як вже було сказано, твердооксидні (цирконієві) паливні комірки у галузі теплоелектропостачання дають досить обнадійливи результати, це не єдине їх застосування. Стационарні ПК-системи можна застосовувати для підвищення надійності енергопостачання споживачів першої категорії, таких як лікарні, розрахункові центри тощо, якщо лібералізація енергоринку спричинить, як у деяких розвинених країнах, зниження якості енергомереж. У сфері житлового енергопостачання перспективними є опалювальні ПК-системи електричною потужністю до 10 кВт – як альтернатива розповсюдженим звичайним опалювальним коміркам.

Хоча ПК-системи набули широкого розповсюдження і розвитку лише впродовж останніх десятиліть, отриманий досвід у побудові та застосуванні дав змогу виділити головні їх переваги, а саме:

- на виробництво електричної енергії паливним коміркам потрібно майже вдвічі менше газу, ніж існуючим тепловим станціям. Ефективність використання палива комірками не залежить від їхньої потужності і становить 60% замість 30 % на теплових станціях;

- з використанням виділеного тепла ефективність використання палива сягає 85%, що є удвічі більшим, ніж коефіцієнт корисної дії найбільш ефективних електростанцій;

- паливні комірки мають у десятки разів більший термін безперебійної роботи (~ 7000 годин замість 250 годин на теплових станціях). Особливо суттєвою ця перевага є за необхідності отримати енергію без частих профілактичних відключень чи ремонтів (що є притаманним для більшості існуючих електростанцій);

- паливно-комірчані станції можуть мати широкий спектр потужності – від одиниць Вт до 100 МВт, що дозволяє складати конкуренцію традиційним акумуляторним пристроям в побуті чи газовим турбінам високої потужності на електростанціях;

- потужність паливних комірок легко регулюється із швидкістю до 1 МВт/с. Дозволяє швидко розвивати саме ту потужність, яка потрібна споживачу в той чи інший момент часу.

- паливні комірки зменшують виробничі витрати на 25-40%. Зниження капіталовкладень на виготовлення дозволяє оцінити економічність ПК з моменту встановлення;

- паливні комірки є ідеальними автономними джерелами електропостачання, в яких вартість енергії буде нижчою від вже існуючих на 10-20%;

- автомобілі на паливних комірках потребують у 2-4 рази меншої кількості палива, ніж існуючі автомобілі з двигунами внутрішнього згоряння;

- паливні комірки є екологічно чистими з близькими до нуля викидами, що є важливим з огляду на підвищення вимог до екологічності використання енергоресурсів;

- паливні комірки працюютьтихо. Процеси, які відбуваються у комірці, є безшумними, а звуковий фон залежить тільки від допоміжних засобів, встановлених для паливної комірки (охолодження, шум компресорів для подачі палива тощо);

- в основі ПК немає масивних обертових частин і чітко фіксованого положення, при якому забезпечується робота, що дає в рази більшу стійкість до несприятливих природних умов, таких як землетруси для стаціонарних комірок, та ударостійкість для мобільних комірок;

- використання водневих ПК з відновлюваними джерелами електроенергії дає змогу за допомогою електролізу накопичувати енергію у вигляді водню при спаді споживання, та відтворювати її за допомогою ПК в піки навантаження.

Щодо недоліків ПК:

- першою проблемою є ціна на виготовлення, адже, як відомо, у твердооксидних паливних елементах використовується цирконієва

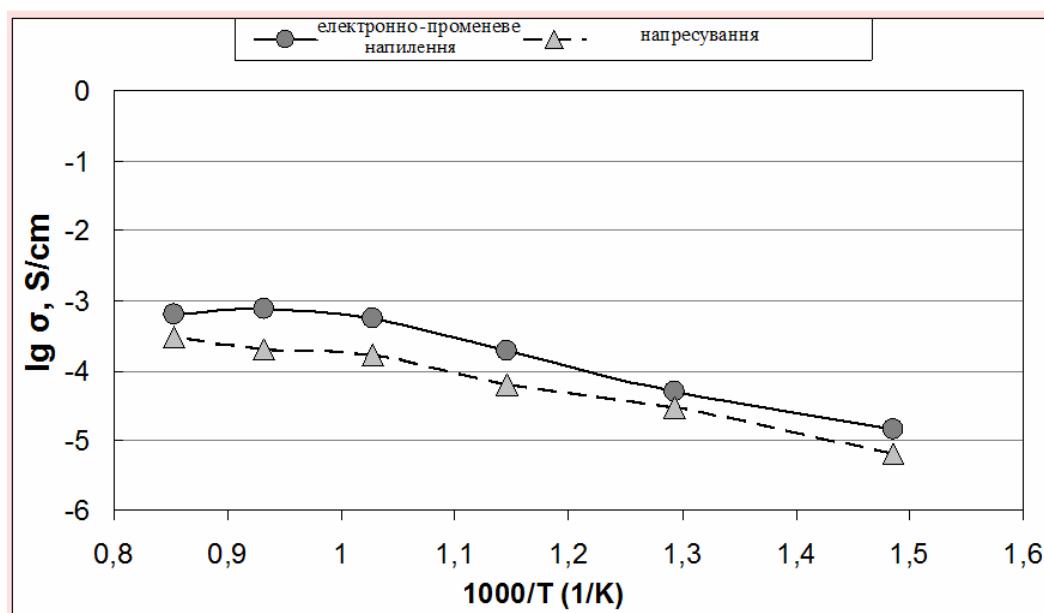


Рисунок 3 – Залежність провідності 10Sc1CeSZ від температури (відповідно до способу отримання)

кераміка, яку виготовляють з піску – циркону. Його кількість у корі землі є відносно малою, що ставить певне обмеження у його застосуванні, і, відповідно робить його більш дорогим. Така проблема стосується і елементів, з яких виготовляються каталізатори;

– також суттєвим недоліком ПК є те, що для більшості видів ПК окрім споживача електричної енергії має бути і споживач теплової, що за певних умов може бути не завжди забезпеченено. Таким чином, теплова енергія може взагалі не використовуватися, а тому ефективність використання зменшується. А якщо такий споживач ϵ , то не завжди використання електричної енергії і теплової є пропорційними, що призводить до надлишку одного з видів енергії;

– великий термін окупності використання ПК;

– зберігання палива (водню). Для накопичення водню його, як правило, зриджують шляхом охолодження чи стискання, що створює певні проблеми. Також водень в суміші з киснем утворює вогненебезпечну суміш (гримучий газ), що становить підвищену небезпеку;

– зношування структурних елементів. Значна деградація компонентів (1-2% на 1000 годин роботи) обмежує строк експлуатації. Сучасні досягнення у подолання цієї проблемі будуть розглянуті далі.

Проаналізуємо способи подолання основних недоліків паливних комірок.

Як бачимо, твердооксидний електроліт (ТОЕ) для ЦКПЕ є його найважливішим елементом.

Найстійкішим цирконієвим твердим електролітом є $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$ — 10YSZ. Більш високу електропровідність має цирконієвий електроліт з доданням S_2O_3 (10ScSZ) [4], ще більш тверді електроліти на основі потрійних

оксидів рідкоземельних металів таких, як церій, гадоліній, тантал тощо. Тому, крім двох вищезнаваних електролітів є ще третій потрійний електроліт 10Sc1CeSZ, який складається з $(\text{ZrO}_2)_{0.89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{CeO}_2)_{0.01}$ (рис. 3).

Дослідження показали, що для зазначеніх електролітів максимально вдалими будуть електроди з таким хімічним складом [5]:

а) катоди — LaMn , La , AlO_3 , $\text{CuO-Li}_2\text{O}$, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}$, MnO_3 , SrFeCoO_3 , $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}-\text{MnO}_3$;

б) аноди — Li_2 , ZrO_3 , Li_2 , ZnO_4 , Li_8ZrO_6 , $\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$, SiO_2 , $(\text{ZrO}_2)_{0.9}\text{Ag}_{0.1}$, $\text{NiO-Li}_2\text{O}_3$, NiO-ZrO_2 .

Практика свідчить, що для довготривалої роботи ЦКПЕ необхідно використовувати аноди, які вміщують оксид нікелю, щоб в процесі робочого режиму відбувалося його відновлення в атмосфері водню. Таким анодом став NiO-ZrO_2 , який виготовляють трьома способами:

a) $\text{Ni}_2\text{O}_3 + \text{TOE}$;

b) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{TOE}$;

b) $\text{Ni}(\text{COOH})_2 + \text{TOE}$ в співвідношенні електроліту із сполуками нікелю 1:1 з подальшим спіканням при 1000°C .

На рисунку 4 показано залежність каталітичної активності NiO-ZrO_2 від температури.

Початкова практика створення аноду передбачала пресування суміші діоксину нікелю або його солей (62%) і TOE (38%) за допомогою зв'язуючого стеарино-бутадієнного латексу, але анод не був міцним, тому перейшли до співвідношення сполук 50% на 50%, а в якості зв'язуючого матеріалу використовували розчин

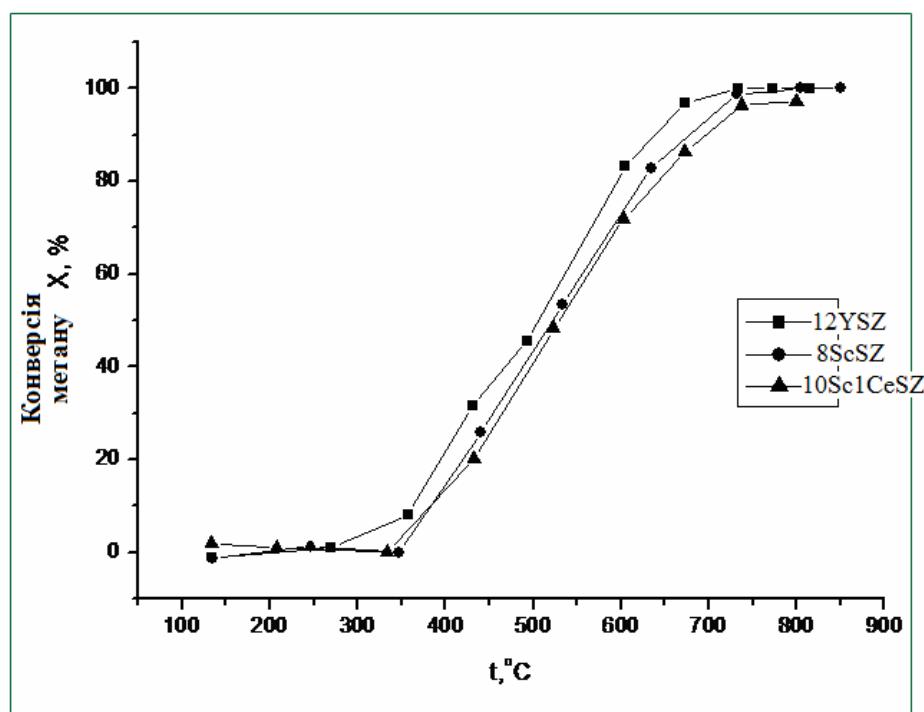


Рисунок 4 – Катаалітична активність $\text{NiO}-\text{ZrO}_2$ у складі різних електролітів

полівінілового спирту. Тиск пресування – 5-7 т/см². Після пресування зразки спікали за температури 1000°С на повітрі, що забезпечує достатньо високу активність та стабільність елемента [6].

У якості катаалізатора для катода були досліджені срібло та платина, які є високоактивними катаалізаторами реакції іонізації кисню, проте вони мають недостатню стабільність через випаровування цих металів за високих температур.

Постановка завдання. Метою дослідження є аналіз комбінованого джерела електроенергії на базі паливної комірки, яке б забезпечувало малопотужного споживача електричної енергії та теплової енергії.

Висвітлення основного матеріалу. Як вже було сказано, саме воднева паливна комірка, може бути застосована як елемент комбінованого джерела електричної енергії (у даному випадку для живлення споживача соціального сектору, наприклад житлового приміщення). Справа у тому, що однією з найважливіших переваг водневих паливних комірок є те, що вони використовують водень, який, в свою чергу, може бути отриманий в результаті електролізу за рахунок надлишкової електроенергії у певний період часу, а у піки споживання електроенергія може генеруватися паливною коміркою. Подібна система живлення запропонована у роботі “Моделювання джерела автономного живлення на базі паливних елементів” [7], проте тут не висвітлене питання збільшення електричного коефіцієнта корисної дії паливної комірки та живлення споживача теплової енергії.

Комбінована установка малої потужності, принципова схема якої зображена на рисунку 5 (суцільними лініями позначеній перетік енергії між елементами, штриховими – інформаційне сполучення між блоком управління та іншими елементами схеми) включатиме в себе:

– вітрогенератор номінальною потужністю 5 кВт. Оскільки кількість енергії, виробленої вітрогенератором, залежить від сили вітру, а, отже, від погодних умов, то, укрупнивши графік виробництва потужності, приймемо, що вироблення потужності відбувається приблизно усталено і складає 80% (4 кВт) від номінальної (рис. 6);

– фотоелемент потужністю 1 кВт. Виробництво потужності фотоелементом залежить від періоду доби, врахуємо це у графіку виробництва потужності (рис. 7);

– споживач електричної енергії. У графіку споживання електроенергії врахуємо ранкові та вечірні піки (рис. 8);

– споживач теплової енергії. Оскільки пріоритет ставиться лише на споживачі електричної енергії, споживання теплоти (система тепlopостачання в опалювальний період) не буде визначником вироблення теплоти паливною коміркою, тому графік споживання не складатимемо;

– термоелектричний нагрівач використовується за необхідності вироблення додаткової теплоти;

– паливна комірка максимальної потужності 5 кВт. Приймемо електричний коефіцієнт корисної дії комірки рівним 65%;

– електролізер. Під час надлишку енергії здійснюється електроліз. Врахуємо, що переворення води та повітря у водень відбувається з ефективністю 80%;

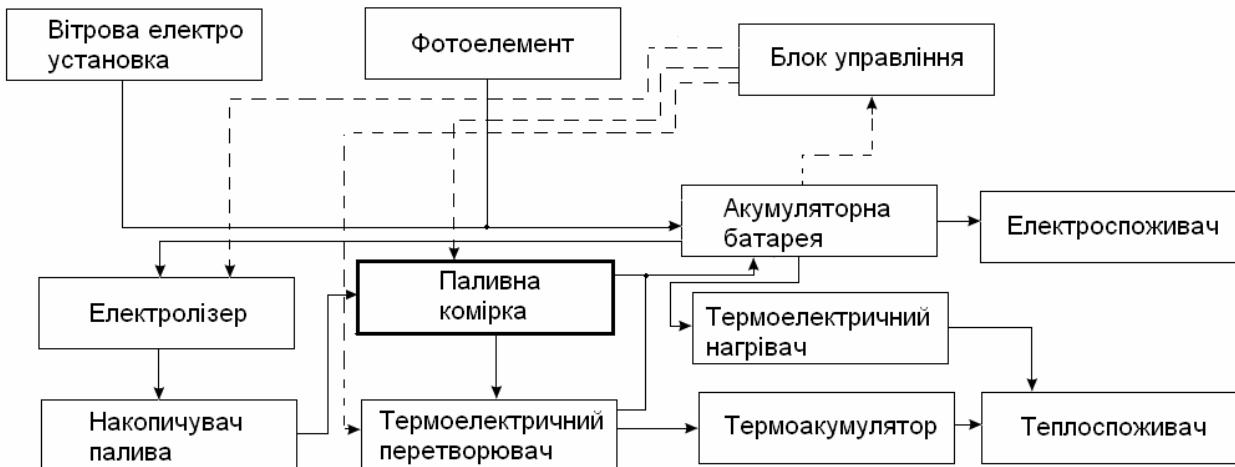


Рисунок 5 – Принципова схема комбінованої установки

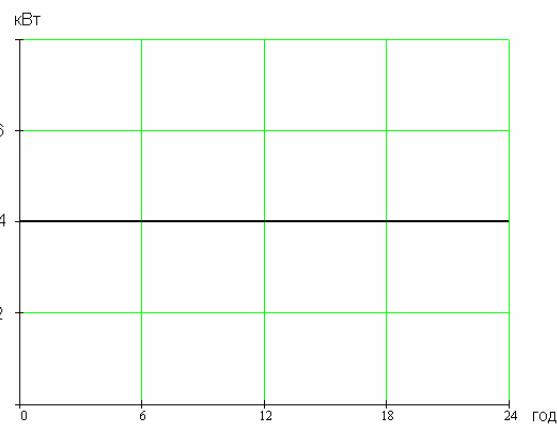


Рисунок 6 – Графік виробництва потужності вітрогенератором протягом доби

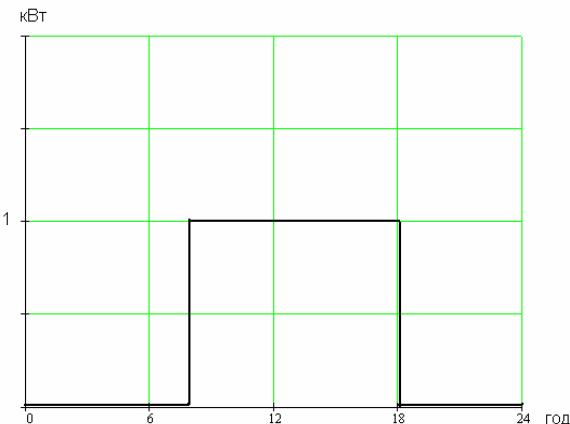


Рисунок 7 – Графік виробництва потужності фотоелементом протягом доби

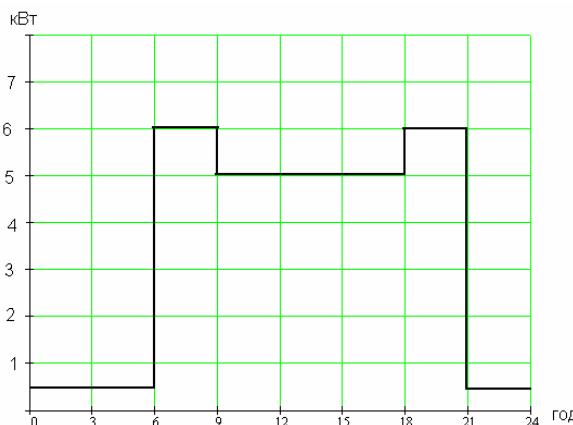


Рисунок 8 – Графік споживання потужності протягом доби

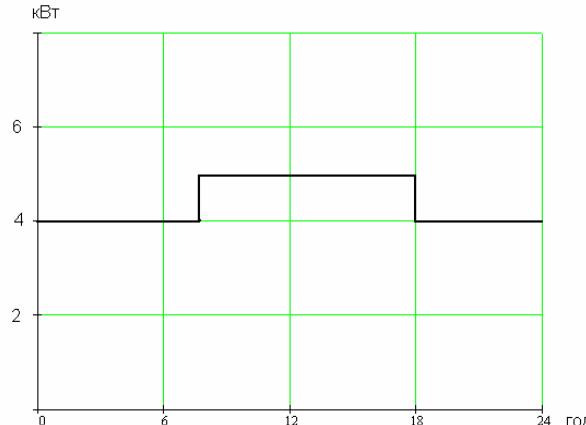


Рисунок 9 – Графік виробництва потужності фотомодулем та вітрогенератором протягом доби

– накопичувач палива. Здійснює накопичення водню, який утворився в результаті електролізу;

– блок управління. Здійснює перерозподіл енергії між споживачами електричної та теплоївої енергії;

– термоакумулятор. Забезпечує компенсацію нерівномірності виділення теплоївої енергії паливною коміркою;

– термоелектричний перетворювач у випадку неповного використання теплоївої енергії (літній період) може включатися в систему і генерувати додаткову електроенергію з теплоївої. Коефіцієнт корисної досягає 30-40 відсотків;

– акумуляторна батарея. Повинна мати ємність, яка б забезпечила до декількох хвилин роботи за максимальної потужності електро-

споживача (для того щоб система мала час відреагувати на зростання об'єму споживання).

Отже, установка працюватиме так. Вітрова електроустановка та фотоелемент виробляють певну кількість електроенергії, заряджаючи акумуляторну батарею. Споживач електричної енергії безпосередньо живиться від акумуляторної батареї, яка працює в режимі постійної підзарядки. Якщо при рості потужності електро-споживача ВЕУ та ФЕ не повною мірою забезпечить живлення, і коли акумуляторна батарея розряджається до певного рівня (наприклад до половини), сигнал про її стан передається до блока управління, який автоматично включає в роботу паливну комірку, і, таким чином, збільшує вироблену потужність системи. У літній період, коли споживання теплової енергії є мінімальним, на виході паливної комірки також включається термоелектричний перетворювач, який перетворює частку теплової енергії водяної пари, виділеної паливною коміркою, у електричну енергію, чим збільшує електричний коефіцієнт корисної дії і зменшує теплове забруднення.

У випадку, коли вітрогенератор та фотоелемент виробляють більшу потужність, ніж потужність, яка споживається, акумуляторна батарея повністю заряджається, і блок управління включає електролізер, який працює на надлишку виробленої енергії, перетворюючи електричну енергію на хімічну енергію водню. В подальшому водень використовується у паливній комірці. Коли ж теплоти, виділеної паливною коміркою, не вистачає для забезпечення потреб опалення чи водопостачання, додатково використовується електронагрівач, який включається автоматично реагуючи, наприклад, на зниження температури у приміщенні.

Розрахуємо ефективність такої установки протягом однієї доби. За даними графіками розрахуємо надлишок та нестачу потужності впродовж доби (побудова графіків і розрахунок здійснюється у програмі MathCad). Для знаходження сумарного виробництва потужності гідрогенератором та фотоелементом знаходимо суму графіків на рисунках 6 та 7. Результат зображаємо на рисунку 9.

Врахувавши різницю між споживанням та виробленням електроенергії у відповідні моменти часу (рис. 8 та 9), отримаємо значення надлишку та нестачі потужності (рисунок 10). Слід зауважити, що від'ємні отримані значення свідчать про нестачу потужності, а додатні - про її надлишок.

Як видно з отриманого графіка на рисунку 10, в період (0-6) та (21-24) год. відбувається надлишкове вироблення потужності об'ємом 3.5 кВт. У період (6-8) та (18-21) год. має місце недостатнє вироблення потужності об'ємом 2.5 та 2 кВт відповідно. У період (8-18) год. існує баланс потужності.

Очевидно, що з використанням системи електролізу та паливної комірки в період (0-6) та (21-24) год. буде накопичуватися водень у ємності. А у період (6-8) та (18-21) год. накопичений водень спалюватиметься у ПК, забезпечуючи баланс потужності.

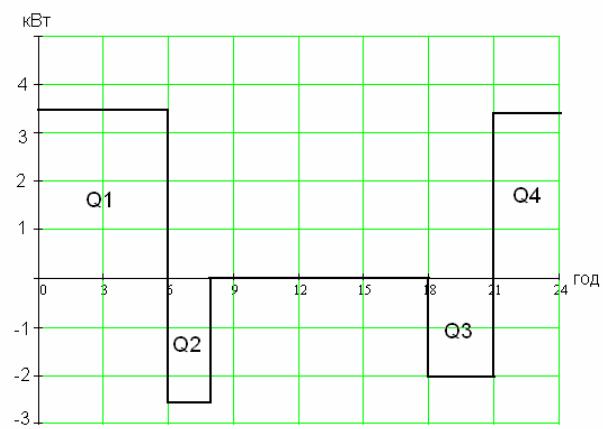


Рисунок 10 – Графік розбалансу виробленої та спожитої потужності протягом доби

Знайдемо значення повної електричної енергії (знаходитьться з площині графіків), яка потенційно може бути накопичена у формі водню, та енергії яку має виробляти паливна комірка, щоб повністю забезпечити споживача:

$$\begin{aligned} Q_{\text{нак}} &= Q_1 + Q_4 = P_1 \cdot t_1 + P_4 \cdot t_4 = \\ &= 3,5 \cdot 6 + 3,5 \cdot 3 = 31,5 \text{ кВт}\cdot\text{год} ; \\ Q_{\text{пк}} &= Q_2 + Q_3 = P_2 \cdot t_2 + P_3 \cdot t_3 = \\ &= 2,5 \cdot 2 + 2 \cdot 3 = 11 \text{ кВт}\cdot\text{год} , \end{aligned}$$

де P – розбаланс потужності протягом відповідного часу т.

Щоб знайти, яка частина електроенергії, затраченої на створення водню, повернеться у потрібний час до споживача, розрахуємо сумарний ККД для електролізера та паливної комірки:

$$z_{\sum} = z_e \cdot z_{\text{пк}} = 0.8 \cdot 0.65 = 0.52 ,$$

або приблизно половина енергії втрачається у системі “електролізер – ПК”.

Тому величина електроенергії, яка повернеться споживачеві, пройшовши через систему “електролізер – ПК”, буде рівна:

$$Q'_{\text{нак}} = z_{\sum} \cdot Q_{\text{нак}} = 0.52 \cdot 31.5 = 16.4 \text{ кВт}\cdot\text{год} .$$

За даних початкових умов система “електролізер – ПК” повністю забезпечила нестачу потужності у пікові періоди, на що не були здатні вітрогенератор та фотоелемент. Також, було здійснено накопичення енергії у вигляді водню, яке наближено рівне 4 кВт год (4 кДж). Це означає, що розглядуване комбіноване джерело електроенергії, пройшовши заданий цикл, здатне забезпечити споживача у більш несприятливих умовах, таких як значна хмарність чи штиль.

Розглянемо ефективність даної системи у плані екологічності. Припустивши, що споживання протягом року приблизно описується графіком на рисунку 8, знайдемо яка кількість енергії була спожита. Протягом доби вона буде рівна площині даного графіка тобто 85.5 кВт год:

Взявши до уваги що:

$$1 \text{ кВт}\cdot\text{год} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ Вт}\cdot\text{с} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ Дж} ;$$

отримуємо, що за добу та рік буде споживатися енергія відповідно:

$$Q_{\text{доб}} = 85,5 \cdot 3,6 \cdot 10^6 = 307,8 \cdot 10^6 \text{ Дж};$$

$$Q_{\text{пик}} = 307,8 \cdot 10^6 \cdot 365 = 112347 \cdot 10^6 \text{ Дж} = 112,3 \text{ ГДж};$$

В середньому при спалюванні однієї тони кам'яного вугілля в ТЕС виділяється 25 ГДж енергії, врахувавши коефіцієнт корисної дії електростанції і втрати при передаванні до споживача, ця цифра становить близько 10 ГДж корисної енергії, тобто для забезпечення потреб, буде спалюватися на тепловій ЕС більше 10 тон кам'яного вугілля.

Результати

За даних початкових умов (у накопичувачі паливо відсутнє), система "електролізер – ПК" повністю забезпечила нестачу потужності у пікові періоди дня, на що не були здатні вітрогенератор та фотоелемент, працюючи самостійно, або за наявності лише акумуляторної батареї. Також було здійснене накопичення енергії у вигляді водню, яке наблизено рівне 4 кДж (4кВт·год). Це означає, що розглядуване комбіноване джерело електроенергії прошовши заданий цикл (24 год), здатне забезпечити споживача у більш несприятливих умовах, таких як значна хмарність чи штиль.

Для забезпечення розглядуваного споживача потрібною кількістю енергії протягом року, у тепловій електростанції спалюється близько 10 т вугілля, що зумовлює викид близько 2 т оксиду вуглецю, 50 кг діоксиду сірки та інших шкідливих речовин. Коли ж використовується запропоноване джерело електроенергії у вигляді відходів, виділяється лише вода.

Висновки

Розвиток та удосконалення способів створення діючих елементів ПК дає змогу значно покращувати їх параметри, такі як тривалість роботи, ефективність, вартість виготовлення.

Використання ПК у комбінованому джерелі електроенергії дає змогу суттєво зменшити номінальну потужність відновлюваних джерел електроенергії, які включені в нього. Це пояснюється тим, що для забезпечення надійності електропостачання потужність відновлюваних джерел (вітрогенератора та фотоелементу) повинна перевищувати найбільшу потужність споживача. А через значне збільшення споживання в пікові періоди та нерівномірне виробництво енергії зазначеними джерелами це є економічно не вигідним.

На відміну від можливості використання ПК самостійно (паливо підводиться з зовні), розглядувана комбінована установка дає змогу значно економити енергоресурси (завдяки оптимальному використанню відновлювальних джерел електроенергії).

Використання комбінованого джерела електроенергії на базі водневої паливної комірки дає можливість повністю усунути викиди шкідливих речовин в атмосферу, чого не можливо досягнути при використання традиційних енергоресурсів.

Щодо сфери використання, то, як вже було сказано, це - соціальний сектор. Завдяки повній автономності такого джерела живлення та постійному виділені тепла, його використання наприклад у туристичних комплексах, де важко або не можливо проводити електричну мережу, а тим більше теплопровід буде найбільш оптимальним.

Завдяки очевидним перевагам розглядуваного джерела електроенергії у плані енергоефективності, надійності та екологічності, можна прогнозувати йому перспективне майбутнє.

Література

1 Розпорядження Кабінету міністрів України "Про схвалення енергетичної стратегії України на період до 2030 року": за станом на 15 березня 2006 р. / Верховна Рада України. – Офіц. вид. – Київ: Парлам. Вид-во, 2006. – С.12-76.

2 Васильев В.П. Аналитическая химия. Учеб. для студентов вузов, обучающихся по химико-технол. специальности. / Васильев В.П. – Москва: Дрофа, 2002. – С.179 – 181.

3 Керамічні паливні комірки для космічних апаратів / [М.І.Луговий, В.М.Слюняєв, Є.М.Бродніковський, М.Бричевський, М.П.Бродніковський, О.Д.Васильев, Р.Штейнбергер-Вількенс]. – Київ: Космічна наука і технологія, 2009. – Т. 15. № 2. – С. 5–15.

4 O. Vasilyev. Historic. Aspects of Fuel Cell Development in Ukraine. / O. Vasilyev. – Kiev: NATO ARV Fuel Cell Technologies: State and Perspectives, 2004. – Р. 19–89.

5 Васильев О.Д. Від піску–циркону до електрики: український шлях / Васильев О.Д., Вещац В.Г., Смирнова А.Л. – Чернівці: Науковий вісник Чернівецького університету, 2008. – С.169–191.

6 Баклан В.Ю. Технология изготовления керамического твердого электролита на основе стабилизированного диоксида циркония для высокотемпературных топливных элементов / Баклан В.Ю. Васильев А.Д., Хитрич В.Ф. – Екатеринбург: Тезисы доклада XIV Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов, 2007. – С. 13-14.

7 Пальчик О.А. Моделювання автономного джерела живлення на базі паливних елементів / Пальчик О.А. – Київ: науковий журнал національного університету біоресурсів і природокористування України, 2011. – С. 5–6.

Стаття надійшла до редакційної колегії

14.04.12

*Рекомендована до друку професором
С. П. Новосядлим*