

Міністерство освіти і науки України
Український державний університет науки і технологій

Управління енергетичними та економічними процесами

Інтелектуальні системи енергопостачання

Пояснювальна записка
до кваліфікаційної роботи
магістра

на тему: Дослідження ефективності застосування накопичувачів для відновлюваних джерел енергії

за освітньою програмою Енергетичні та електромеханічні системи на транспорті
зі спеціальності: 141 Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка

Виконав: студент групи ЕЕ2321:



/ Євген НАУМОВ /

Керівник:



/ професор Дмитро БОСИЙ /

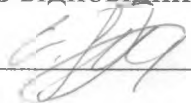
Нормоконтролер:



/ доцент Ірина ПОТАПЧУК /

Засвідчую, що у цій роботі немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.

Студент



Міністерство освіти і науки України
Український державний університет науки і технологій

Факультет: Управління енергетичними та економічними процесами
Кафедра: Інтелектуальні системи енергопостачання
Рівень вищої освіти: Другий (магістерський)
Освітня програма: Енергетичні та електромеханічні системи на транспорті
Спеціальність: 141 Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри ІСЕ
 Дмитро БОСІЙ

Дата 01.04.2024

ЗАВДАННЯ

■ Кваліфікаційну роботу магістр з електроенергетики, електротехніки та електромеханіки

■ Студенту Наумову Євгену Олеговичу

■ Тема роботи: “Дослідження ефективності застосування накопичувачів відновлюваних джерел енергії”.

■ Керівник роботи: Босій Дмитро Олексійович, д.т.н., доцент

■ Затверджені наказом від

" 01 " 04 2024 р. № 247ст

2. Строк подання студентом роботи: 13.01.2025 р.

3. Вихідні дані до роботи:
план об'єкту А.

4. Зміст пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно опрацювати):

4.1 Електролізні установки для виробництва водню

4.2 Виробництво електроенергії з використанням паливних елементів

4.3 Дослідження принципу роботи паливного елемента та визначення його ефективності

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень): 1. Схема функціонування установки для виробництва водню. 2. Схема функціонування установки для виробництва електроенергії паливним елементом. 3. Графік купівлі-продажу електричної енергії РДН 4. Графік купівлі-продажу електричної енергії РДН 5. Графік тарифної сітки роботи водневої установки 6. Дані роботи водневої установки. Результати розрахунків для об'єкта після модернізації.

Консультанти розділів роботи:

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Завдання видав: (підпис консультанта, дата)	Завдання прийняв: (підпис студента, дата)

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
Електролізні установки для виробництва водню	20.11.2024	
Виробництво електроенергії з використанням паливних елементів	21.12.2024	
Дослідження принципу роботи паливного елемента та визначення його ефективності	02.01.2025	
Подання кваліфікаційної роботи до кафедри	13.01.2025	
Захист кваліфікаційної роботи на засіданні Екзаменаційної комісії	21.01.2025	

Студент



Євген НАУМОВ

Керівник роботи



Дмитро БОСИЙ

ВІДОМІСТЬ КВАЛІФІКАЦІЙНОЇ РОБОТИ

другого (магістерського) рівня вищої освіти Наумова Є.О. на тему:
«Дослідження ефективності застосування накопичувачів для відновлюваних
джерел енергії»

Складова кваліфікаційної роботи	Кількість	Обсяг
Пояснювальна записка	1	57 стор.
Графічна частина (за наявності)	-	-
Демонстраційний матеріал	1	15 слайдів
Електронна частина (за наявності): назва файлу з розширенням	-	-

Керівник:



/ Дмитро БОСИЙ /

Нормоконтролер:



/ Ірина ПОТАПЧУК /

Завідувач кафедри ІСЕ:



/ Дмитро БОСИЙ /

РЕФЕРАТ

Магістерська робота: 57 сторінок, 3 частини, 16 рисунків, 4 таблиці, 19 використаних джерел.

Об'єкт дослідження – структура, принцип роботи та використання паливних елементів.

Мета роботи – дослідження принципу роботи паливного елемента та визначення його ефективності.

Методи дослідження – узагальнення і аналіз матеріалів науково - технічної літератури, методи обробки статистичних даних, методи теоретичних та експериментальних досліджень.

Одержані результати – в результаті проведеного дослідження було встановлено, що використання установки для виробництва водню через електроліз та подальшого перетворення його в електричну енергію через паливний елемент є економічно доцільним при певних умовах, таких як різниця в тарифах на електричну енергію в різні години доби.

У рамках роботи також було визначено перспективні напрямки для підвищення ефективності системи, зокрема вдосконалення технологій електролізу, покращення матеріалів для паливних елементів і підвищення ефективності зберігання водню.

Ключові слова: ЕЛЕКТРОЛІЗ, ПАЛИВНИЙ ЕЛЕМЕНТ, ВОДНЕВА УСТАНОВКА, НАКОПИЧУВАЧ.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	8
ВСТУП.....	9
1. ЕЛЕКТРОЛІЗНІ УСТАНОВКИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ВОДНЮ.....	10
1.1 Огляд способів виробництва водню.....	10
1.2 Електролітичні технології у сфері зберігання енергії	15
1.3 Фізико-хімічні основи електролізу води	16
1.4 Іонна провідність в електролітах та розчинах	26
1.5 Технологія мембранного електролізу (РЕМ): принципи та застосування.....	34
2. ВИРОБНИЦТВО ЕЛЕКТРОЕНЕРГІЇ З ВИКОРИСТАННЯМ ПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ.....	36
3. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРИНЦИПУ РОБОТИ ПАЛИВНОГО ЕЛЕМЕНТА ТА ВИЗНАЧЕННЯ ЙОГО ЕФЕКТИВНОСТІ.....	44
3.1 Експериментальна установка виробництва і зберігання водню.....	44
3.2 Експериментальна установка виробництва електроенергії паливним елементом.....	46
3.3 Визначення ефективності роботи електролізера і паливного елемента.....	48
3.4 Робота накопичувача електричної енергії з використанням установки на основі водню в умовах енергетичної системи.....	50
ВИСНОВКИ ТА РЕКОМЕНДАЦІЇ.....	53
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	54
ДОДАТОК А.....	56
ДОДАТОК Б.....	57

					02.15.EE2321.KPM.2025–ПЗ			
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата				
Розробив	Наумов				Дослідження ефективності застосування накопичувачів для відновлюваних джерел енергії	Літера	Аркуш	Аркушів
Консульт.							7	57
Керівник	Босий					МОНУ, УДУНТ, ІСЕ, EE2321		
Н. контр.	Потанчук							
Зав.каф.	Босий							

ПЕРЕЛІК ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

AEL – лужний електроліз

PEMEL – мембранний електроліз

HTEL – високотемпературний електроліз

RHE – референтний водневий електрод

SHE – стандартний водневий електрод

MEA - мембранний електродний блок

SPE - твердий полімерний електроліт

РДН – ринок на добу наперед

					02.15.EE2321.KPM.2025–ПЗ	Лист
						8
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		

ВСТУП

Постановка проблеми. Енергетика залишається основною темою багатьох суспільних, політичних і економічних дебатів у всіх країнах світу. Протягом десятиліть проблема енергодефіциту не знаходить рішення, а навпаки, лише загострюється через зростання населення, споживання енергії, пришвидшену урбанізацію та політичні кризи. В урядів сучасних країн постає ще більше викликів у сфері енергетики, ніж було приблизно десятиріччя чи два тому. А тому вкрай актуальними є дослідження всіх енергетичних ресурсів, які можна використовувати для споживчих та промислових цілей і які були б «екологічно-дружніми» й сприяли досягненню кліматичного нейтралітету.

У цьому контексті водень, який вважається паливом майбутнього, буде відігравати особливу роль у енергетичній сфері, а також дасть змогу зменшити шкідливий вплив парникових газів, шляхом скорочення їх викидів. Технології водневих паливних елементів активно розвиваються впродовж останніх, а інноваційні розробки на основі водню проходять випробовування у енергетиці, на всіх видах транспорту, для побутових приладів, тощо. Дуже ймовірно, що застосування паливних елементів на основі водню замінить у недалекому майбутньому двигуни, які працюють на викопних видах палива, та сформуєть основу для сталого розвитку водневої економіки навіть при вичерпаних паливних ресурсах.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Актуальність використання водневих паливних елементів зумовлює значний науковий інтерес до цієї проблеми. І варто відзначити зацікавленість вчених з усього світу та з різних галузей знань: хімія, фізика, машинобудування, екологія, економіка, політика, тощо. З-поміж українських науковців дослідження проблем виробництва та використання водню як енергоносія здійснюють: Войтко С.В., Гайдуцький І.П., Геєць В.В., Шрайбер О.А., Дубровський В.В., Колешня Я.О., Кудря С.О., Кузнецов М.П., Морозов Ю.П., Яртися В.А., Солоніна Ю.М., Завалія І.Ю., Тащєєв Ю.В., Трофименко О.О., Тесленко О.І., та ін. З-поміж іноземних

					02.15.EE2321.KPM.2025–ПЗ	Лист
						9
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		

дослідників водневих технологій та можливостей переходу до водневої економіки можемо виділити: Andrews J., Audus H., Afgan N., Bossel U., Brandon N., Kurban Z., Carvalho M., Chi J., Glenk G., Gross R., Kaarstad O., Kowal M., Matsuda H., Otto W., Patzelt A., Rifkin J., Nagami M., Theijssen J., Shabani B., Wanner M., Yu H. та ін. Значний інтерес науковців засвідчує різносторонність досліджуваної проблеми та зумовлює необхідність дослідження можливостей формування водневої економіки у сучасному світі.

Мета дипломної роботи полягає у дослідженні сутності «зеленого водню» та можливості його виробництва й використання у галузях промисловості, що дасть змогу сформувати у майбутньому глобальну водневу економіку, незалежну від традиційних викопних енергоресурсів.

Об’єкт дослідження. Структура, принцип роботи та використання паливних елементів.

Предмет дослідження. Інтеграція систем накопичення в об’єднану енергетичну систему України, визначення їх ефективності, надійності, та фінансової доцільності.

Наукова новизна. Вперше проведено дослідження ефективності використання системи накопичення енергії на основі електролізера і паливного елемента для отримання економічного ефекту. Враховано специфіку ринку української електроенергії, включаючи погодинну зміну тарифів. Запропоновано методику оцінки рентабельності з урахуванням енергетичних втрат.

Практичне значення. Отримані результати визначають основні шляхи майбутнього впровадження на промисловому рівні водневих накопичувачів для збалансування енергосистеми України шляхом накопичення надлишкової енергії, виробленої в непіковий час, або при мінімальній потужності навантажень в мережі. задля більш ефективної децентралізації енергетичного сектору держави.

Методологія і методи дослідження. При вирішенні поставлених завдань в роботі виконані узагальнення і аналіз матеріалів науково - технічної літератури,

					02.15.EE2321.KPM.2025–ПЗ	Лист
						10
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		

методи обробки статистичних даних, методи теоретичних та експериментальних досліджень.

Особистий внесок здобувача. Постановку мети та завдань дослідження виконано спільно з науковим керівником. Основні наукові положення, теоретичні та експериментальні дослідження отримані здобувачем самостійно.

Апробація результатів магістерської роботи. Основні положення закладені видобувачем в Всеукраїнській науково-технічній конференції студентів і молодих учених «НАУКА І СТАЛИЙ РОЗВИТОК ТРАНСПОРТУ» (м. Дніпро, 2024 р.).

Публікації

• Наумов Є.О. (EE2321) «Дослідження ефективності застосування накопичувачів для відновлювальних джерел енергії» (кер. проф. Босий. Д.О.)/ Всеукраїнська науково-технічна конференція студентів і молодих учених «НАУКА І СТАЛИЙ РОЗВИТОК ТРАНСПОРТУ» (м. Дніпро, листопад, 2024 р., 85-86 с.) (прийнято до друку).

1 ЕЛЕКТРОЛІЗНІ УСТАНОВКИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ВОДНЮ

Висока енергетична щільність водню є його найбільшою перевагою порівняно з іншими технологіями зберігання. Але цей високий рівень хімічної енергії також необхідний для виробництва водню з води або інших матеріалів і визначається законами термодинаміки. Як наслідок, джерело енергії, що використовується, та ефективність його виробництва є вирішальними технічними та енергетичними факторами при порівнянні водню з іншими технологіями.

1.1 Огляд способів виробництва водню

Водень можна виробляти різними способами (рис. 1.1). Окрім електролізу води, який має особливе значення для зберігання енергії, стандартно застосовуються також термічні процеси. Як джерело енергії можна використовувати електричну, теплову та хімічну енергію, а також енергію електромагнітного випромінювання (світлову енергію фотонів). Хоча викопні джерела енергії домінують у виробництві водню, виключно використання відновлюваної енергії може зробити виробництво водню кліматично нейтральним.

У промислових масштабах водень зараз виробляють переважно за допомогою парових реформерів. У цьому процесі реформуються вуглеводні з високим вмістом водню, такі як метан або метанол. Інші процеси перетворення, такі як хлорно-лужний електроліз або газифікація вугілля, використовують викопну сировину.

У всьому світі виробляється близько 500 млрд м³ або близько 50 млн тон, що становить близько 2% світового споживання первинної енергії. У всьому світі водень виробляється майже виключно з викопних вуглеводнів:

- а) природного газу (48%);
- б) рідких вуглеводнів (30%);

					02.15.EE2321.KPM.2025–ПЗ	Лист
						12
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		

- в) вугілля (18%);
- г) електроліз води (4%).

Споживання водню у світі важко оцінити кількісно. Це пов'язано з тим, що великі обсяги виробляються і споживаються на території хімічних парків і, як наслідок, не включаються до статистики. Водень часто безпосередньо повторно використовується як компонент синтез-газу. У всьому світі синтез-газ використовується для:

- а) 51% для виробництва аміаку;
- б) 35% на нафтопереробних заводах для процесів гідрогенізації;
- в) ~ 8% для виробництва метанолу.

Як і синтез-газ, сам водень також використовується переважно для цих трьох застосувань. У 2023 році водень використовувався для наступних застосувань:

- а) 45% для виробництва аміаку (добрива);
- б) 46% на нафтопереробних заводах для відновлення та гідрування довголанцюгових вуглеводнів з метою отримання бензину, дизельного палива або гасу (наприклад, для гідрокрекінгу та гідродесульфуризації);
- в) 4% для виробництва метанолу (наприклад, для використання в якості основного хімічного матеріалу);
- г) 2% у виробництві та обробці металів (наприклад, у металургії як захисний);
- д) 1% газ для зварювання та різання;
- е) 1% в електронній промисловості (наприклад, для виробництва напівпровідників);
- ж) 1% у харчовій промисловості (наприклад, для гідрогенізації рідких олій до твердих жирів, наприклад, рослинної олії до маргарину);
- з) 1% в інших процесах (наприклад, гідроформілювання, яке також називають оксо-синтезом, або як охолоджуючий агент для великих синхронних генераторів на звичайних електростанціях).

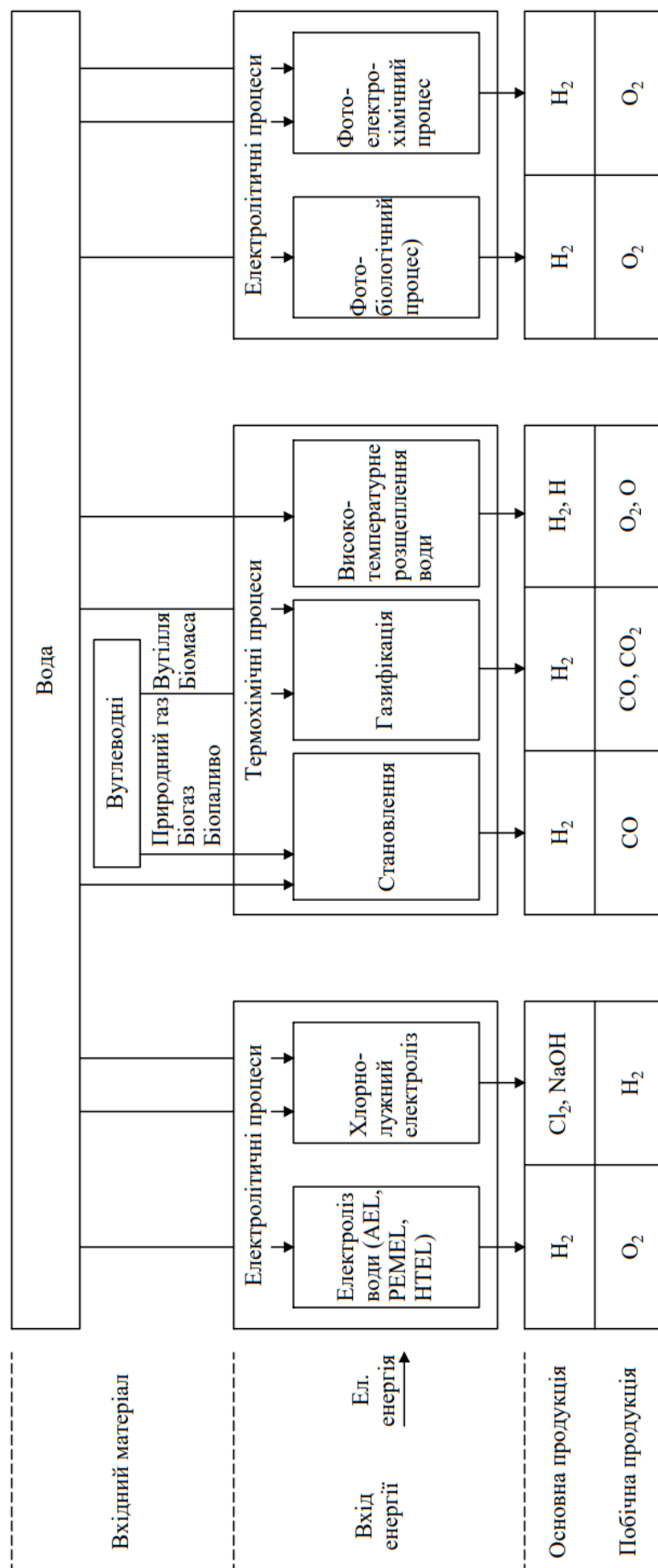


Рисунок 1.1 - Способи отримання водню

Традиційно водень виробляють переважно шляхом риформінгу природного газу. Це пов'язано з тим, що при собівартості 1 євро/кг цей процес має найнижчі виробничі витрати. Для порівняння, вартість водню з відновлюваних джерел енергії наразі коливається від 6 до 10 євро/кг. Як наслідок, зовнішні витрати, пов'язані з вичерпним CO₂, є ключовим фактором у визначенні економічної життєздатності відновлюваного водню.

1.2 Електрологічні технології у сфері зберігання енергії

Електролітичне розщеплення води, відкрите понад 200 років тому, в принципі, не є новою технологією. Але в контексті зберігання енергії з використанням PtG і PtL воно стало найважливішим ключовим компонентом хімічного зберігання енергії.

Відкриття вольтового стовпа в 1799 році, по суті, першого надійного, безперервного джерела електроенергії - призвело до перших експериментів з електролізом. Цей принцип був відкритий у 1800 році вченим Йоганном Вільгельмом Ріттером в Німеччині і в той же час Вільямом Ніколсоном, Ентоні Карлайлом і Вільямом Крукшенком в Англії.

Ріттер продемонстрував, що гальванічний водень і кисень без запаху утворюються шляхом розкладання води. У своєму відгуку на статтю Ріттера видавець журналу і колишній вчитель Ріттера Йоганн Генріх Фойгт назвав газову суміш, отриману в результаті електролізу, «життєвим повітрям», або займистим повітрям, яке при запалюванні виділяло тепло, світло і воду. Фойгт висунув гіпотезу, що «зігріваючий і сяючий елемент сонячного світла» містився в газах або в силах, які вони передавали в оренду. Ця обґрунтована гіпотеза ґрунтувалася на спостереженні, що киснево-водневі реакції виділяють тепло і променеву енергію, подібно до Сонця. Крім того, Фойгт раніше визнав, що цей процес відіграє певну роль у фотосинтезі:

Таким чином, реверсування киснево-водневих реакцій шляхом електролізу води за допомогою сонячної енергії є процесом, що імітує природу.

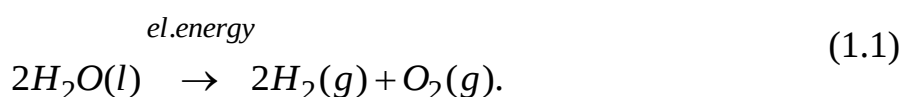
					02.15.EE2321.KPM.2025–ПЗ	Лист
						15
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		

Перші експерименти, проведені в 1800 році, призвели до відкриття трьох основних процесів електролізу води, які використовуються і сьогодні:

- а) лужний електроліз (AEL);
- б) мембранний електроліз або кислотний електроліз (протонообмінна мембрана) PEMEL;
- в) високотемпературний електроліз (електроліз твердих оксидів) HTES або SOEL.

1.3 Фізико-хімічні основи електролізу води

Вуглецево-нейтральні методи отримання водню, як правило, базуються на водних електролізах. Нижче наведено повне рівняння водного електролізу:



Енергія, необхідна для розщеплення води, визначається рівнянням Гіббса-Гельмгольца:

$$\Delta H_R = \Delta G_R + T \cdot \Delta S_R, \quad (1.2)$$

де ΔH_R – корисна ентальпія реакції, $\Delta H_R^0 = 285,83, \frac{kJ}{mole}$;

ΔG_R – вільна ентальпія реакції або потенціал Гіббса, $\Delta G_R^0 = 237,13, \frac{kJ}{mole}$;

T – температура в Кельвінах;

ΔS_R – зміна ентропії.

Нуль в індексі фізичної розмірності означає, що приймаються нормальні умови: температура $T = 298,15 \text{ K}$ (25°C) і тиск $p = 1,013 \text{ гПа}$ (1 бар).

					02.15.EE2321.KPM.2025–ПЗ	Лист 16
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		

Напруга розкладання та теоретична ефективність

Електроліти – це, як правило, водні розчини солей, кислот і вилуговувачів. Напруга, необхідна для їх електролізу, визначається двома законами Фарадея:

а) кількість речовини, що осаджується з електроліту n , пропорційна заряду $Q = I \cdot t$, що протікає через провідник:

$$n = k \cdot I \cdot t. \quad (1.3)$$

б) один і той самий заряд Q завжди призводить до однакової кількості матеріалу, осадженого на різних електродах:

$$k = \frac{l}{z \cdot F}. \quad (1.4)$$

Отже, кількість матеріалу n дорівнює:

$$n = \frac{I \cdot t}{z \cdot F}. \quad (1.5)$$

і заряд Q :

$$Q = n \cdot z \cdot F, \quad (1.6)$$

де k – електрохімічний еквівалент електроліту;

z – кількість електронів, що обмінюються (при розщепленні води $z = 2$);

F – постійна Фарадея, похідна від елементарного заряду та постійної Авогадро: $F = 26,8 \text{ A} \cdot \text{год}$;

I – сила струму в електроліті;

t – час протікання струму.

					02.15.EE2321.KPM.2025–ПЗ	Лист
						17
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		

Електрична енергія, необхідна для розкладання W_{el} , визначається наступним чином:

$$W_{el} = U \cdot Q = U \cdot I \cdot t. \quad (1.7)$$

Якщо електричну енергію W_{el} прирівняти до ентальпії реакції ΔG_R з рівняння (2) і розв'язати рівняння для напруги, коли закон Фарадея для $n = 1$ моль інтегрується в рівняння, то результатом буде теоретична мінімальна напруга розкладання, або оборотна напруга комірки:

$$U_{rev} = \frac{\Delta G_R^0}{n \cdot z \cdot F} = \frac{237,2 \text{ кДж}}{1 \text{ моль} \cdot 2 \cdot 96,486 \text{ А} \cdot \text{с} / \text{моль}} = 1,23 \text{ В}. \quad (1.8)$$

Оскільки, однак, через ентропію ΔS_R повна енергія, що використовується, є вищою, то напруга термонеітрального розкладу є вищою:

$$U_{th} = \frac{\Delta H_R^0}{z \cdot F} = \frac{285,9 \text{ кДж}}{1 \text{ моль} \cdot 2 \cdot 96,486 \text{ А} \cdot \text{с} / \text{моль}} = 1,48 \text{ В}. \quad (1.9)$$

Ці цифри відображають термодинамічну ефективність, яка еквівалентна максимально досяжній ефективності електролізу води, коли вона знаходиться в рідкому стані.

У таблиці 1.1 представлені всі значення для розщеплення води у двофазній системі і в газофазній реакції.

Таблиця 1.1 – Параметри електричних величин

	Двофазна система: вода в рідкому вигляді (25°C, 1 бар)	Газофазна реакція: вода в газоподібному стані (100°C, 1 бар)
Потенціал Гіббса ΔG	237.13 кДж/моль	228.57 кДж/моль
Ентальпія зв'язку ΔH	285.83 кДж/моль	241.82 кДж/моль
Термодинамічна ефективність	83.0%	94.5%
Оборотна напруга комірки	1.23 В	1.18 В
Напруга термонеїтрального розкладу	1.48 В	1.25 В
Температурна залежність оборотної напруги	- 0.85 мВ/К	- 0.23 мВ/К
Температурна залежність термонеїтральної напруги	0	0.046 мВ/К

На рис. 1.2 показано температурні залежності різних параметрів. Слід зазначити, що ентропія зростає разом з температурою, а ефективність падає разом з температурою. Як наслідок, ідеальна температура для електролізу води (пари) коливається від 373 до 400 К. На практиці, звичайно, технічно складно підтримувати ці ідеальні умови.

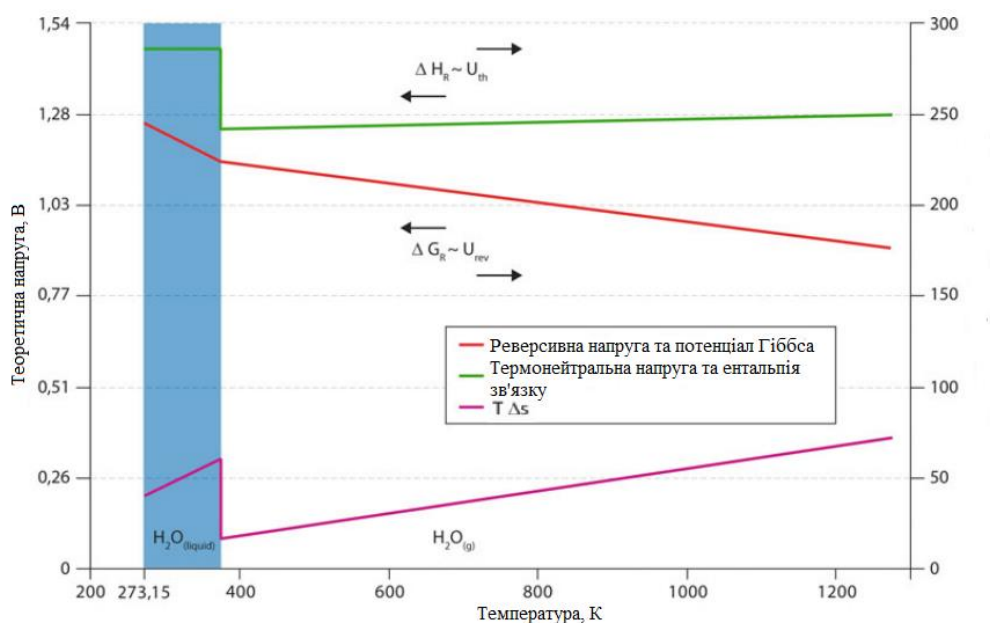


Рисунок 1.2 – Температурні залежності стандартних параметрів

1.3.2 Електрохімічні реакції та зміни потенціалу при електролізі

Рівняння Нернста описує зв'язок між електродним потенціалом і концентраціями матеріалів, що беруть участь у реакції. Використовуючи це рівняння, можна обчислити зміну вільної ентальпії ΔG_R і напругу холостого ходу (OCV) U_0 (у старих текстах електрорушійну силу також позначають як ΔE) для будь-якої окислювально-відновної реакції.

Рівняння до електролізу води:

$$\Delta G_R = \Delta G_R^0 + R \cdot T \cdot \ln \left(\prod_{i=1}^k \{a_i\}^{v_i} \right); \quad (1.10)$$

$$\Delta U = \Delta U^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\prod_{i=1}^k \{a_i\}^{v_i} \right), \quad (1.11)$$

де R - молярна газова стала $R = 8,31451 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{К}^{-1}$;

$\{a_i\}$ - активність матеріалу i по відношенню до стандартної активності;

v_i - стехіометричний коефіцієнт матеріалу i (продукти +, вирахування -).

У 1889 році Вальтер Герман Нернст довів, що два напівелементи, які містять один і той самий елемент з одинарним зарядом, але в різних концентраціях, створюють напругу $U = 0,059 \text{ В}$ у степені десятикратної різниці в концентрації. Між напівелементами з подвійним зарядом напруга елемента зменшується вдвічі. Ці напруги застосовуються при стандартній температурі $T = 298,15 \text{ К}$.

Для електролізу, шляхом перетворення натурального логарифму в звичайний логарифм ($\ln(x) = \ln(10) \cdot \log_{10}(x)$), рівняння (11) набуває вигляду:

$$U = U^0 + \frac{0,059B}{z} \cdot \log_{10} \left(\frac{c_{Ox}}{c_{Red}} \right) = U^0 + \frac{0,059B}{z} \cdot [\log_{10} c_{Ox} - \log_{10} c_{Red}]. \quad (1.12)$$

Реакція на катоді

Для кожного електродного процесу можна сформулювати хімічну окисно-відновну реакцію. На катоді внаслідок приєднання електрона ($z=1$) утворюється водень:



Оскільки водень одразу ж вивітрюється, зміна концентрації є мінімальною. Крім того, для утворення водню при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ стандартний електродний потенціал U^0_{H} за визначенням дорівнює нулю (RHE – референтний водневий електрод,

					02.15.EE2321.KPM.2025–ПЗ	Лист
						21
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		

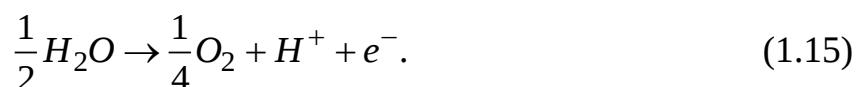
або альтернативно SHE – стандартний водневий електрод), і використовується як еталонний для всіх інших електродних потенціалів.

Зміна концентрації окислених компонентів еквівалентна зміні концентрації протонів або іонів водню. Застосовуючи визначення для значення рН (скорочення від латинської фрази «*potentia Hydrogenium*», або потенціал водню), $pH = -\log_{10}([H^+])$, отримаємо потенціал на катоді:

$$U = 0 + 0,059 \text{ В} \cdot \left(\log_{10}([H^+]) - 0 \right) = -0,059 \text{ В} \cdot pH. \quad (1.14)$$

Реакція на аноді

На аноді вивільнення електрона призводить до утворення кисню наступним чином:



Стандартний нормальний потенціал для поглинання кисню становить:

$$U^0 = +1,23 \text{ В}. \quad (1.16)$$

Концентрація води залишається в основному постійною і розраховується в стандартному нормальний потенціал. Як і у випадку з катодом, концентрацією газів, що утворюються, можна знехтувати.

Як результат

$$U = 1,23 \text{ В} - 0,059 \text{ В} \cdot pH. \quad (1.17)$$

					02.15.EE2321.KPM.2025–ПЗ	Лист
						22
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		

Сума електродних потенціалів, отриманих з рівнянь 14 і 16, є теоретичною напругою розкладання мінімуму, і вона ідентична рівнянню 8.

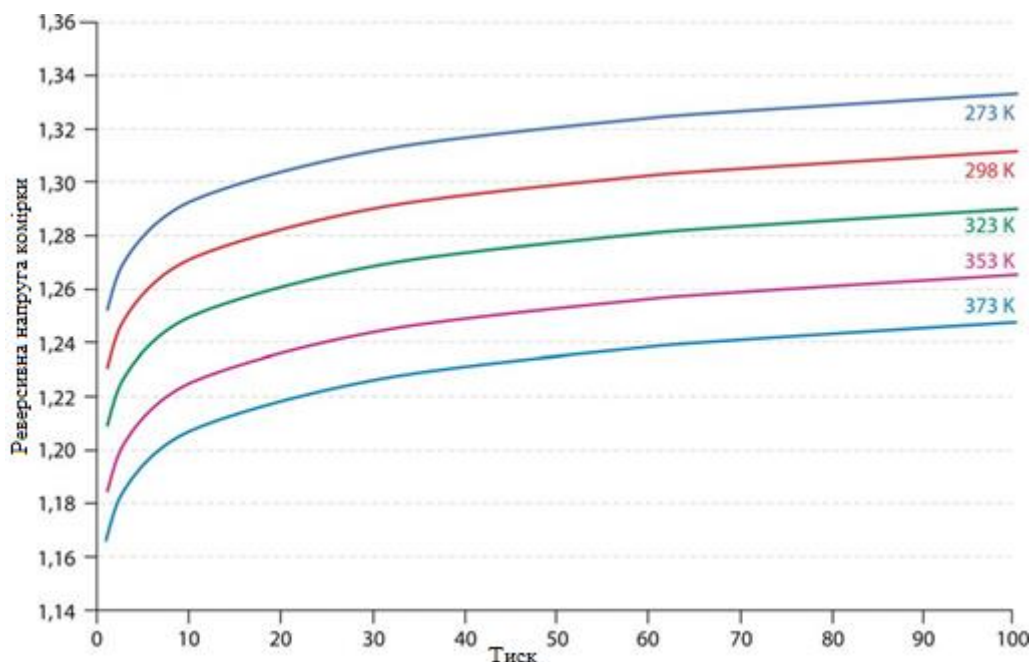


Рисунок 1.3 – Вплив робочого тиску на оберотну напругу комірки (мінімальна напруга розкладання) з розщепленням води при різних температурах

Вплив тиску на напругу комірки при постійній температурі можна визначити, використовуючи рівняння Нернста, наведене у формулі (1.11):

$$U_{rev.p} = U_{rev} + \frac{3 \cdot R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{p}{p_0} \right). \quad (1.18)$$

На рисунку 1.3 це рівняння застосовано для різних температур. Чим вища робоча температура, тим нижча напруга на елементі. Але напруга на елементі зростає логарифмічно зі збільшенням напруги.

Кінетичні ефекти та падіння напруги в електролізних елементах

Як і у випадку з акумуляторами, кінетичні ефекти, що спричиняють падіння напруги в елементі, також відбуваються при електролізі. Подібно до тертя в інженерній механіці, часткові процеси, такі як дифузія, міграція або адсорбція носіїв заряду, спричиняють «втрати на тертя», які можна виявити за падінням напруги. На додаток до мінімальної напруги розкладання U_{rev} , ці «перенапруги» на катоді, аноді, і, можливо, на діафрагмі або мембрані, також необхідно враховувати при електролізі води. Коли носії заряду активуються, ці перенапруги з'являються як поляризаційні втрати на межі між електродами та електролітами. Вони залежать від матеріалу електродів і газів, що виділяються (рис. 1.4).

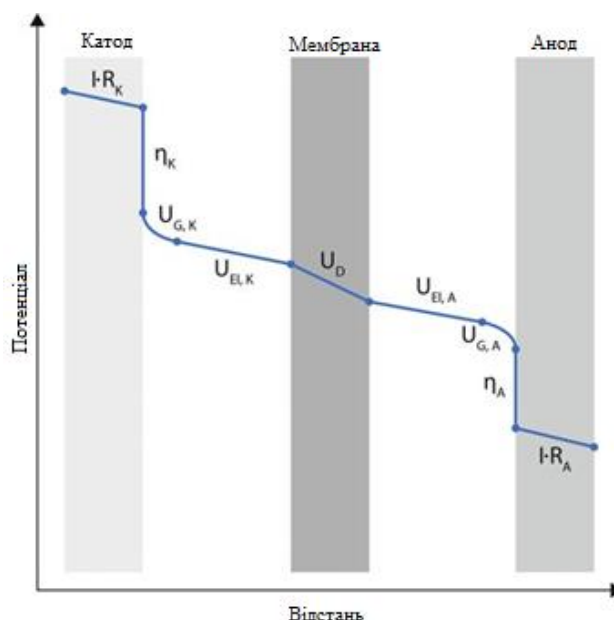


Рисунок 1.4 - Перепади напруги в електролізері

Крім того, існують незворотні втрати, які залежать від густини струму, i , як у всіх електричних системах, омичні втрати, спричинені внутрішнім опором ланцюга. В результаті, в реальності фактична напруга на комірці U_{cell} коливається від 1,5 до 2,0 В і визначається за формулою:

$$U_{cell} = U_{rev} + I \cdot (R_A + R_K) + U_{EI.A} + U_{EI.K} + U_{G.A} + U_{G.K} + U_D + |\eta_A| + |\eta_K|, \quad (1.19)$$

де

$I \cdot (R_A + R_K)$ – омичний спад напруги на електродах – лінійно залежить від сили струму;

$U_{EI.A} / U_{EI.K}$ – омичний спад напруги в електроліті, лінійно залежний від сили струму;

η_A – перенапруга на аноді, логарифмічно залежна від сили струму;

η_K – перенапруга на катоді, логарифмічно залежна від сили струму;

$U_{G.A} / U_{G.K}$ – падіння напруги, спричинене утворенням газових бульбашок між електродами та діафрагмою – лінійно залежить від сили струму;

U_D – лінійно залежне від сили струму омичне падіння напруги на мембрані.

Омичні втрати на електродах можна мінімізувати, забезпечивши їх хороший контакт і зменшивши утворення оксидних шарів.

Падіння напруги в електроліті можна зменшити, максимально зменшивши відстань між електродами та збільшивши електролітичну провідність. Перенапруги на аноді та катоді можна зменшити за допомогою термічної активації, тобто підвищення температури електроліту, або каталітичної активації електродів.

Утворення газових бульбашок між електродами і діафрагмою призводить до утворення електролітно-газової суміші зі значно нижчою провідністю, ніж у чистого електроліту. Крім того, газові бульбашки на електродах зменшують площу активної поверхні. Щоб мінімізувати втрати газових бульбашок, слід використовувати газопроникні електроди, де це можливо. Це дозволяє газам продукту на зворотному боці електрода швидше відходити.

Омичні втрати U_D виникають тільки в комірках з діафрагмою або мембраною. Вони відіграють вирішальну роль, коли електроди розміщені безпосередньо на діафрагмі (мембрані).

У спрощеному вигляді загальну ефективність з урахуванням усіх питомих втрат можна сформулювати так:

$$\eta_{ges} = \frac{U_{rew}}{U_{cell}}. \quad (1.20)$$

На рисунку 1.5 показано залежність напруги на елементі від густини струму, мінімальної напруги розряду U_{rew} та частки втрат напруги. При високій густині струму через малі втрати потрібне охолодження комірки.

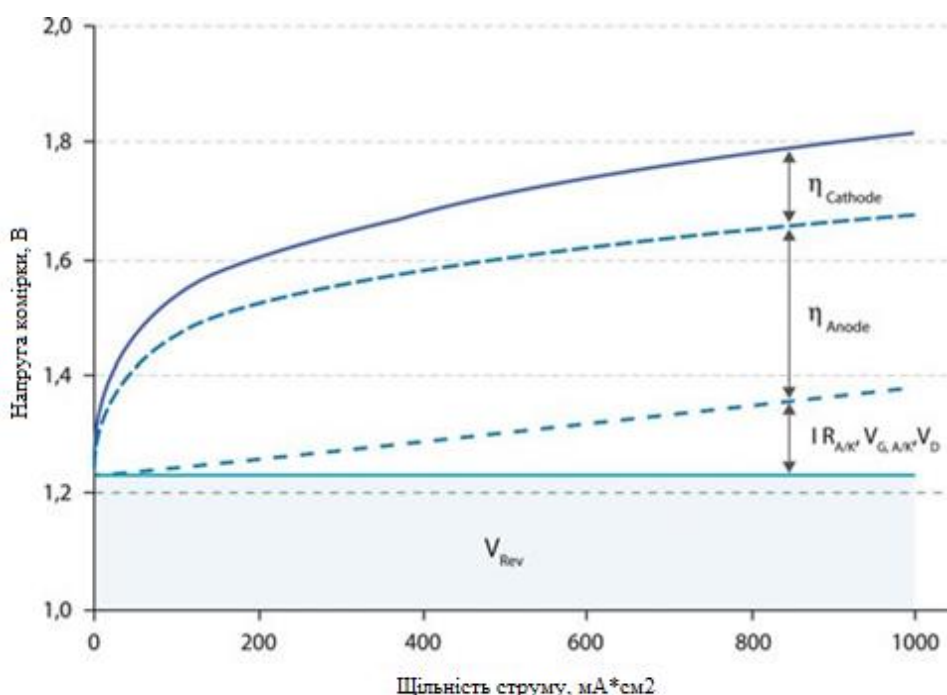


Рисунок 1.5 - Напруга на елементі в порівнянні зі щільністю струму

1.4 Іонна провідність в електролітах та розчинах

При електролізі різні носії заряду забезпечують протікання струму. Тут слід ретельно відрізняти електропровідність від електролітичної провідності. У металах електрони забезпечують перенесення електрики, а при електролітичній провідності іони переносяться в розплавах або розчинах солей, кислот або вилуговувачів. Електроліт, розчинений у відповідному розчиннику, утворює з водою сольватовані іони або гідрогенізовані іони.

Рухомою силою цього процесу є енергія, що вивільняється при утворенні молекулярних оболонок розчинника навколо іонів. Якщо ця енергія не є принаймні такою ж великою, як когезійна сила електроліту (для солей вона еквівалентна енергії кристалічної решітки), то розчинення не відбувається. Усі електрохімічні процеси визначаються певними законами і формулами.

1.4.1 Від транспортування іонів до протікання електричного струму

Обчислення іонних сил

На кожен поглинутий електрон віддається один електрон. Хоча ці два процеси фізично розділені на катоді та аноді в електрохімічних реакціях, один з них не може відбуватися без іншого. Утворення електрично заряджених частинок у воді дозволяє розчинам електролітів проводити електричний струм. Якщо утворюються нейтральні молекули, потік електрики не може бути виявлений.

Це свідчить про те, що здатність електроліту переносити електрику залежить від переміщення розчинених іонів. Під дією електричного поля іони прискорюються до певної швидкості. Ця постійна швидкість транспорту $\vec{v}$ досягається після короткого пускового процесу і в основному визначається силою опору Стокса $\vec{F}_R$.

$$\vec{F}_R = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_I \cdot \vec{v}, \quad (1.21)$$

де η – в'язкість навколишнього середовища;

r_I – радіус сольватованого іона.

Електрична сила $\vec{F}_{el}$, що діє на іон, задається величиною.

$$\vec{F}_{el} = n_e \cdot e_0 \cdot \vec{E}, \quad (1.22)$$

					02.15.EE2321.KPM.2025–ПЗ	Лист
						27
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		

де n_e – еквівалентне число (також z): кількість іонів (або електродів), які обмінюються;

e_0 – елементарний електричний заряд $1,602 \times 10^{-23}$ Дж/К;

$\vec{E}$ – напруженість електричного поля.

Максимальна швидкість транспортування $\vec{v}$ розчинених іонів досягається, коли електрична сила і сила тертя знаходяться в рівновазі:

$$\vec{v} = \frac{z \cdot e_0 \cdot \vec{E}}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_I}. \quad (1.23)$$

Рівняння (1.23) демонструє, що для певних значень η і E кожен тип іонів має характерну швидкість переносу, яка визначається зарядом іона і радіусом сольватованих іонів. Пов'язана з цим рухливість іонів буде розглянута нижче.

Розрахунок зарядів в електроліті

Для наочності далі розглядається бінарний розчин електроліту ($A^{++} B^{-}$), тобто електроліт, який містить лише один тип аніонів і один тип катіонів:



Струм I , який за певний час Δt може пройти через контрольне поле A , перпендикулярне до напрямку руху, визначається сумою негативного і позитивного зарядів. Рівняння (1.25) і (1.26) дають кількість N катіонів (знак «+») або аніонів (знак «-»), які за час Δt можуть пройти через поперечний переріз A :

$$N^{+} = \gamma^{+} \cdot c \cdot N_A \cdot A \cdot v^{+} \cdot \Delta t; \quad (1.25)$$

$$N^{-} = \gamma^{-} \cdot c \cdot N_A \cdot A \cdot v^{-} \cdot \Delta t, \quad (1.26)$$

де

γ^+, γ^- – стехіометричний коефіцієнт аніонів та катіонів;

c – концентрація;

N_A – стала Авогадро $6,022 \times 10^{23}$ 1/моль.

Часткові заряди ΔQ^+ або ΔQ^- можна обчислити із заряду іона $z^\pm \cdot e_0$ та кількості іонів n , які проходять через поле A .

$$\Delta Q^+ = z^+ \cdot e_0 \cdot N^+ = z^+ \cdot e_0 \cdot (\gamma^+ \cdot c \cdot N_A \cdot A \cdot v^+ \cdot \Delta T). \quad (1.27)$$

$$\Delta Q^- = z^- \cdot e_0 \cdot N^- = z^- \cdot e_0 \cdot (\gamma^- \cdot c \cdot N_A \cdot A \cdot v^- \cdot \Delta T). \quad (1.28)$$

Використовуючи сталу Фарадея $F = e_0 \cdot N_A$, можна визначити заряд ΔQ :

$$\Delta Q = \Delta Q^+ + \Delta Q^- = F \cdot A \cdot (z^+ \cdot \gamma^+ \cdot c \cdot v^+ + z^- \cdot \gamma^- \cdot c \cdot v^-) \cdot \Delta t. \quad (1.29)$$

Розрахунок рухливості іонів, сили струму та омичного опору в розчинах електролітів

Застосування закону електричного заряду $\Delta Q = I \cdot \Delta t$ дає рівняння (1.30) для сили електричного струму:

$$I = F \cdot A \cdot (z^+ \cdot \gamma^+ \cdot c \cdot v^+ + z^- \cdot \gamma^- \cdot c \cdot v^-). \quad (1.30)$$

Для визначення омичного опору в розчині електроліту використовують електричну рухливість u^+ для катіонів і u^- для аніонів. У фізичній хімії рухливість іонів визначається як швидкість переміщення іонів певного типу у воді в електричному полі напруженістю 1 В/м. Як зазначалося вище, ця рухливість залежить від розміру, заряду і гідратної оболонки іонів, а також від інших взаємодій з розчинником. Зазвичай вона становить близько

					02.15.EE2321.KPM.2025–ПЗ	Лист
						29
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		

$5 \times 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Виняток становлять OH^- і H_3O^+ з рухливістю в чотири та сім разів вищою.

Якщо швидкість у рівнянні (1.30) замінити на $v = E \cdot u$, отримаємо результат:

$$I = F \cdot A \cdot E \cdot (z^+ \cdot \gamma^+ \cdot c \cdot u^+ + z^- \cdot \gamma^- \cdot c \cdot u^-). \quad (1.31)$$

Якщо замінити напруженість електричного поля $E = U/l$ на напругу U і довжину провідника l , отримаємо результат:

$$I = F \cdot \frac{A}{l} \cdot (z^+ \cdot \gamma^+ \cdot c \cdot u^+ + z^- \cdot \gamma^- \cdot c \cdot u^-) \cdot U. \quad (1.32)$$

Електричний опір R можна визначити, розв'язавши це рівняння, що призводить до рівняння (1.33):

$$R = \frac{1}{F \cdot \frac{A}{l} \cdot (z^+ \cdot \gamma^+ \cdot c \cdot u^+ + z^- \cdot \gamma^- \cdot c \cdot u^-)}. \quad (1.33)$$

Електролітична провідність визначається:

- а) кількістю носіїв заряду (концентрацією);
- б) зарядом, що припадає на один іон;
- в) швидкістю руху іонів у рідині (чим швидше вони рухаються, тим більша електропровідність).

Електричний опір збільшується під впливом факторів, які перешкоджають рухливості. До таких факторів належать сили міжмолекулярного притягання, в'язкість розчину електроліту та сольватація іонів. Підвищення температури зменшує вплив цих факторів, а отже, зменшує електричний опір. тВсі величини,

необхідні для досягнення успішних результатів, можуть бути точно і точно визначені за допомогою наведених тут формул.

Провідність має вирішальне значення для електролізу води. Наприклад, при АЕЛ провідність збільшується шляхом додавання гідроксиду калію (KOH)

1.4.2 Молярна та питомі провідності в розчинах електроліті

Зазвичай для розрахунків більш практичним є використання питомого опору ρ або питомої провідності κ . Це пов'язано з тим, що ці величини можуть бути визначені незалежно від поля поперечного перерізу і довжини.

Крім того, електропровідність є характерною величиною для поведінки розчинів електролітів. Як і питомий опір, вона визначається як провідність куба з довжиною ребра 1 см за допомогою рівняння (1.34):

$$\frac{1}{\rho} = \kappa = F \cdot c \cdot (z^+ \cdot \gamma^+ \cdot c \cdot u^+ + z^- \cdot \gamma^- \cdot c \cdot u^-). \quad (1.34)$$

Згідно з рівнянням (1.34), провідність, таким чином, пропорційна концентрації розчиненої солі. Але це справедливо лише для розчинів електролітів при нескінченному розведенні, оскільки до цього моменту вважалося, що іони в розчині можуть рухатися абсолютно незалежно один від одного. Для врахування цього ефекту використовується молярна провідність Λ_m :

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}. \quad (1.35)$$

Ділення Λ_m на еквівалентне число n_e (або також z) дає еквівалентну провідність Λ_{eq} . Еквівалентне число визначається кількістю носіїв заряду, якими обмінюються в електрохімічній реакції. Його також називають

електромагнітною значущістю і розраховують за допомогою наступного рівняння:

$$n_e = z^+ + \gamma^+ = z^- + \gamma^- . \quad (1.36)$$

Потім це використовується для визначення еквівалентної провідності Λ_{eq} :

$$\Lambda_{eq} = \frac{\Lambda_m}{n_e} . \quad (1.37)$$

Згідно з рівнянням (1.35), молярна провідність не залежить від концентрації. Але теорія Дебая-Хюккеля-Онзагера стверджує, що поблизу позитивних іонів міститься більше негативних іонів, ніж в інших місцях, і навпаки. В результаті кожен іон оточений хмарою протилежних іонів. Вони створюють поле, яке перешкоджає рухливості. Сила цього поля зростає разом з концентрацією. Тому збільшення концентрації збільшує ймовірність міжіонних взаємодій, оскільки збільшується кількість розчинених частинок. Рисунок 1.6 ілюструє ці ефекти у спрощеному вигляді.

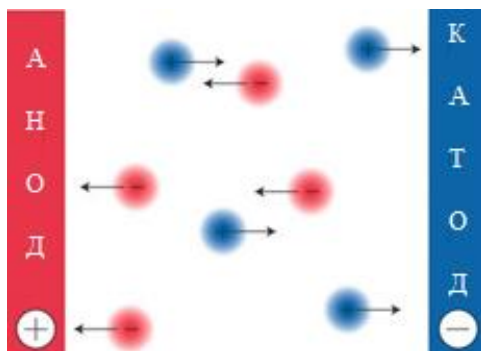


Рисунок 1.6 – Іонний рух у сольватованих розчинах електролітів

У реальних розчинах сили електростатичного притягання між сольватованими частинками і тертя між сольватованими частинками призводять до того, що молярна або еквівалентна провідність падає зі збільшенням концентрації. Це означає, що рухливість іонів падає зі

збільшенням концентрації, а електропровідність знову починає падати після досягнення максимального рівня. Як наслідок, існує приблизно лінійна залежність між питомою провідністю і концентрацією лише при низьких концентраціях. Згідно з Дебая-Хюкеля-Онсагера, нелінійні ефекти зростають зі збільшенням концентрації.

Молярну та еквівалентну провідність можна вважати незалежними від концентрації лише при нескінченному розведенні. Це стосується лише ідеальних розчинів, де концентрація є близька до нуля. Наприкінці 19 століття Фрідріх Кольрауш сформулював емпіричний закон, що визначає зв'язок концентрації з молярною провідністю в сильних електролітах (закон квадратного кореня Кольрауша).

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - k_c \cdot \sqrt{c}, \quad (1.38)$$

де

Λ_m^0 - молярна гранична провідність;

k_c - емпірична константа.

1.5 Технологія мембранного електролізу (РЕМ): принципи та застосування

Мембранний електроліз, або РЕМ-електроліз (РЕМ означає протонообмінна мембрана), був розроблений на основі технології паливних елементів і базується на зворотних процесах паливного елемента.

Електролізний елемент РЕМ (рис. 1.7) складається з протонообмінної мембрани (РЕМ), зазвичай з'єднаної з обох боків з електродами в мембранному електродному блоці (МЕА). На електроди наноситься твердий полімерний електроліт (SPE), наприклад, натрій. Цей високопористий матеріал полегшує проходження струму від біполярних пластин до електрода. Він також

					02.15.EE2321.KPM.2025–ПЗ	Лист
						33
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		

забезпечує транспортування води до електрода і відведення газів продукту від електрода.

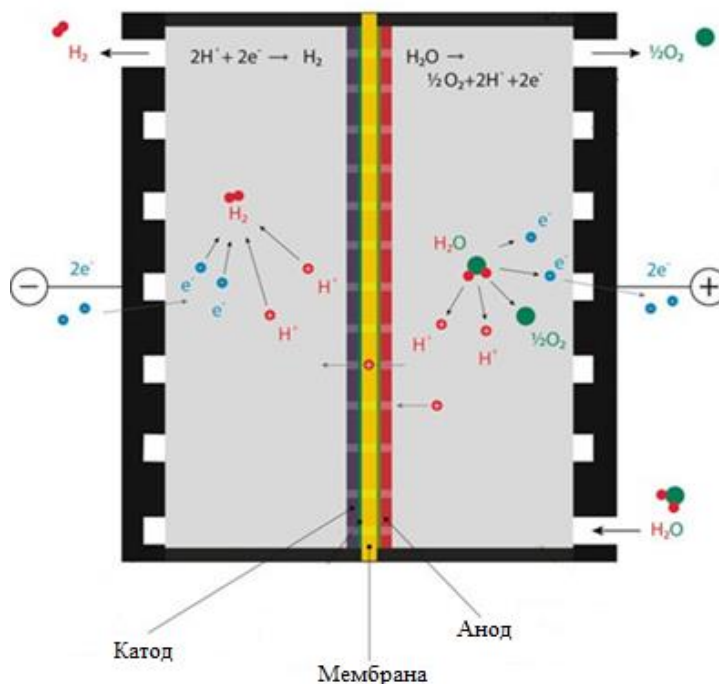
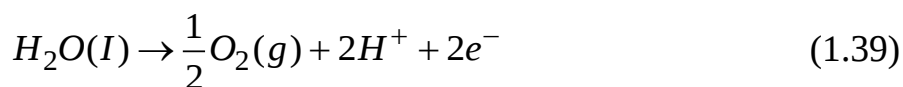


Рисунок 1.7 - Принцип дії мембранного електролізу

Залежно від конструкції штабеля, на біполярних пластинах вигравірувані канали, які підводять воду до електрода і відводять гази продукту. Крім того, ці канали забезпечують рівномірний розподіл густини струму в електроліті.

Вода подається на анод, де в анодній реакції (рівняння 1.39) вона розщеплюється на атомарний кисень і два протони за допомогою прикладеної напруги розкладання води.



Кисень з'єднується з молекулами O_2 , а потім вивільняється. Протони проходять через мембрану до катода, де в катодній реакції (рівняння 1.40) вони реагують з двома електронами, утворюючи водень.



Це означає, що у воду занурюється лише анодна частина напівелемента. Теоретично, катодний напівелемент містить виключно водень. На практиці вологість у цій півкомірці залишається високою.

					02.15.EE2321.KPM.2025–ПЗ	Лист
						35
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		

2 ВИРОБНИЦТВО ЕЛЕКТРОЕНЕРГІЇ З ВИКОРИСТАННЯМ ПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Основний принцип роботи паливних елементів був відкритий у 1838 році. Але оскільки поводження з необхідним паливом і матеріалами є складним, протягом багатьох років електричні генератори все ще були більш поширеними. Зі зростанням цін на нафту та енергоносії дослідники знову звернули увагу на паливні елементи.

Паливні елементи використовують зворотний електроліз. На рисунку 2.1 показана базова конструкція паливного елемента. Паливний елемент містить два пористих (газопроникних), каталітично активних електроди. Каталітичний означає, що характеристики матеріалу електродів зменшують енергію активації реакції. Чистий водень або продукти згоряння, що містять водень, протікають навколо анода, викликаючи вивільнення електронів (окислення). Окислювачем на катоді є чистий кисень O_2 або повітря (близько 21% O_2 за об'ємом). Електроди розділені електролітом для контролю швидкості хімічної реакції. Електроліт є газопроникним та іонопровідним, щоб запобігти змішуванню двох газів. Це може призвести до киснево-водневої реакції та вибухового виділення енергії.

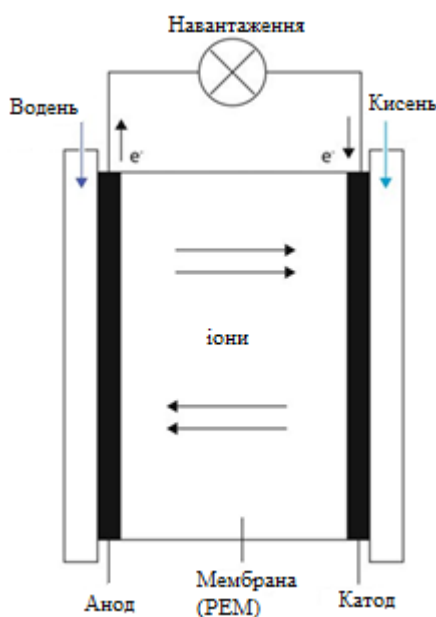


Рисунок 2.1 - Конструкція паливного елемента

					02.15.EE2321.KPM.2025–ПЗ	Лист 36
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		

Спочатку водень на аноді віддає свої електрони, іонізуючись в іони гідрокарбонату. Потім вивільнені електрони рухаються по електричному провіднику від анода до катода, де струм може бути використаний навантаженням. Досягнувши анода, електрони розщеплюють молекули кисню на іони O_2 . Залежно від типу паливного елемента, іони O_2 потім або рухаються через електроліт до анода і реагують там з іонами гідрокарбонату з утворенням води (H_2O), або навпаки.

Окремі паливні елементи зустрічаються рідко. Зазвичай кілька елементів з'єднуються послідовно в стек, як у випадку з електролітними елементами. Окремі елементи зазвичай з'єднуються в біполярний стек. Це означає, що кожна стінка, яка розділяє елементи, функціонує з одного боку як катод, а з іншого - як анод.

Основними критеріями, які відрізняють різні типи паливних елементів, є електроліт, газ згоряння і робоча температура.

Найпоширенішими на сьогоднішній день є паливні елементи РЕМ, вони будуть розглянуті тут більш детально. Електроліт - це протонопровідна мембрана на основі полімеру. Електродами зазвичай є вуглецеві або металеві носії, покриті платиновим каталізатором. Перевагою таких паливних елементів є те, що в них можна подавати повітря замість кисню. Крім того, мембранні паливні елементи мають високу щільність енергії. Проблеми з цим видом палива включають короткий термін служби мембрани і пошук відповідного матеріалу для електродів.

У паливному елементі РЕМ відбуваються наступні реакції:

а) анод (окислення):



б) катод (відновлення):



в) завершення (окислювально-відновна реакція):



Перевага паливних елементів над киснево-водневою реакцією полягає в тому, що енергія безпосередньо перетворюється з енергії хімічних зв'язків в електричну без попереднього виробництва теплової енергії. В результаті елементи мають низький рівень шуму, низький рівень викидів і високу ефективність навіть при частковому навантаженні. Вони не залежать від ефективності перетворення енергії, що відповідає межі Карно, і не виробляють велику кількість відпрацьованого тепла, як при традиційному виробництві електроенергії. Перетворення обмежується лише зміною вільної ентальпії ΔG_R (або потенціалу Гіббса). Це означає, що теоретична максимальна енергія, яку можна перетворити, становить:

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T \cdot \Delta S, \quad (2.4)$$

де ентальпія утворення ΔH_R при 25 °C і 1 бар становить –285.83 кДж/моль, що еквівалентно GCV H_2 водню. Як наслідок:

$$\Delta G_R = -237.13 \frac{kJ}{mol}. \quad (2.5)$$

Оскільки фактично перетворена енергія є нижчою через зміну ентропії, досяжна напруга комірки становить U_{rev} на рівні 1.229 В. Це нижче теоретично

досяжної максимальної напруги $U_{\max} = 1.481$ В. Термодинамічна ефективність визначається співвідношенням між цими двома величинами:

$$U_{rev} = -\frac{\Delta G_R}{z \cdot F}, \quad (2.6)$$

$$U_{\max} = -\frac{\Delta H_R}{z \cdot F}, \quad (2.7)$$

$$\eta_{rev} = \frac{|\Delta G_R|}{|\Delta H_R|} = \frac{U_{rev}}{U_{\max}} = 0.83 = 83\%, \quad (2.8)$$

де

z - кількість електронів на молекулу (z (H_2) = 2),

F - 96,485 А с/моль як стала Фарадея.

У таблиці 2.1 наведені технічні характеристики паливних елементів H_2/O_2 з рідким і газоподібним продуктом. Як і у випадку електролізу води, пара є значно ефективнішою за воду.

На рис. 2.2 показано характеристичну криву густини струму-напруга для паливного елемента. Також показано максимальну напругу $U_{\max}$ і реверсивну напругу U_{rev} . У реальному паливному елементі виникають інші ефекти, які знижують напругу елемента або спричиняють втрати.

Втрати напруги, показані на рис. 2.2, визначаються наступним чином:

- а) U_D - це втрати напруги, спричинені проходженням електронів через межу між електродом та електролітом.
- б) U_R - це омичне падіння напруги, спричинене внутрішніми опорами електрода та провідника.

Таблиця 2.1 - Технічні характеристики паливного елемента H_2/O_2 з рідким і газоподібним продуктом

	Двофазна система: вода в рідкому стані (25 °C, 1 бар)	Газофазна реакція: вода у вигляді пари (100 °C, 1 бар)
Зміна ентальпії/потенціалу Гіббса ΔG	237,13 кДж/моль	228,57 кДж/моль
Ентальпія зв'язку ΔH	285,83 кДж/моль	241,82 кДж/моль
Термодинамічна ефективність	83.0%	94.5%
Оборотна напруга комірки	1.23 В	1.18 В
Термонеутральна напруга комірки	1.48 В	1.25 В

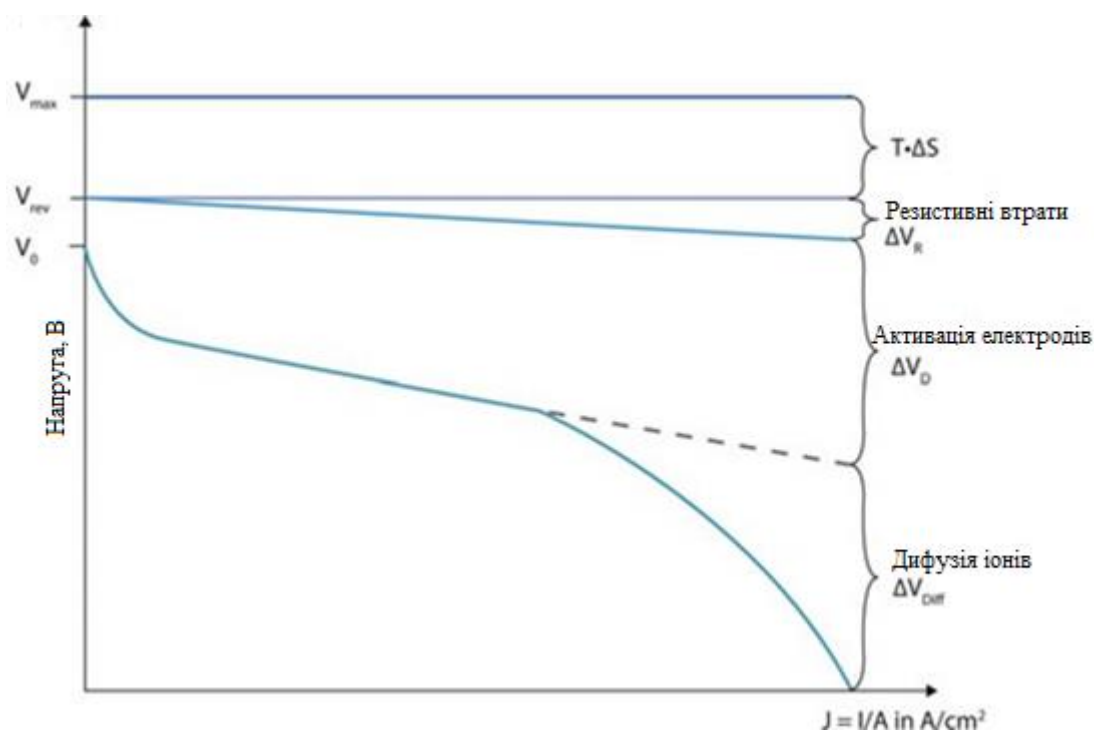


Рисунок 2.2 - Характерна крива густини струму для паливного елемента, що показує втрати від внутрішнього опору, проходження електронів через межу електрод/електроліт та дифузії іонів

в) U_{Dif} - це дифузійні втрати. Вони особливо високі при високих густинах струму, оскільки при таких рівнях водень і кисень не можуть надходити зі швидкістю, необхідною для протікання хімічної реакції.

Ці фактори визначають електричну ємність (або ємність за напругою), яка визначається відношенням між виміряною напругою U елемента і теоретичною максимальною напругою U_{max} , з урахуванням всіх описаних втрат.

$$\eta_U = \frac{U}{U_{max}} = \frac{U_{rev} - \Delta U_R - \Delta U_D - \Delta U_{Dif}}{U_{max}}. \quad (2.9)$$

Ефективність паливного елемента η_{FC} - це загальна оцінка. Вона порівнює електричну потужність паливного елемента, включаючи допоміжну енергію, з потужністю, що міститься в об'ємному потоці палива.

$$\eta_{FC} = \frac{P_{el}}{\dot{V}_{H_2} \cdot \Delta H_R}. \quad (2.10)$$

Це також можна визначити як

$$\eta_{FC} = \eta_U \cdot \eta_I \cdot \eta_{rev} \cdot \eta_{sys} \cdot \eta_B. \quad (2.11)$$

Ефективність системи η_{sys} включає втрати від периферійних пристроїв, таких як насоси. Ефективність згоряння η_B визначається відсотком перетвореного водню. Ефективність електричної потужності η_I визначається наступним чином.

Перший закон Фарадея застосовується для визначення теоретично необхідного об'ємного потоку, а отже, мінімального об'ємного потоку для вимірюваної електричної потужності:

$$\dot{V}_{theo} = \frac{I \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot p}, \quad (2.12)$$

де

I - виміряний струм в амперах,

R - універсальна газова стала 8,314 Дж К⁻¹ моль⁻¹, температура водню в Кельвінах,

p - атмосферний тиск у Паскалях.

При множенні на кількість комірок n результат дає загальний об'ємний потік системи. Для коефіцієнта перетворення η_B результат буде таким:

$$\dot{V}_{ges,theo} = \frac{n \cdot I \cdot R \cdot T}{\eta_B \cdot z \cdot F \cdot p}. \quad (2.13)$$

Ефективність електричної потужності можна визначити, використовуючи рівняння (2.13) і виміряний об'єм потоку водню. Цей показник також називається коефіцієнтом Фарадея, або коефіцієнтом перетворення:

$$\eta_I = \frac{\dot{V}_{ges,theo}}{\dot{V}_{mess}} = \frac{I}{I_{th}}, \quad (2.14)$$

де

I_{th} - теоретичний струм в амперах, який міг би виникнути при виміряному об'ємному потоці палива та ідеальному паливному елементі.

I - виміряний струм в амперах.

Технічні застосування

Паливні елементи повинні підтримуватися в певному діапазоні робочих температур. У більшості випадків це означає, що тепло повинно відводитися від елемента. Паливні елементи РЕМ зазвичай використовують водяне

охолодження. Рівняння (2.15) використовується для визначення втрат потужності, а також коефіцієнта корисної дії паливного елемента:

$$P_V = \dot{V}_{KW} \cdot \rho_W(T) \cdot c_{p,W}(T) \cdot \Delta T_{KW}. \quad (2.15)$$

Густина $\rho_W(T)$ і теплоємність $c_{p,W}(T)$ є параметрами води, що залежать від температури. ΔT_{KW} - це різниця температур між вхідним та вихідним об'ємом потоку холодної води $\dot{V}_{KW}$.

Згідно з першим законом термодинаміки, вхідна потужність дорівнює вихідній потужності. Отже, для системи результат такий:

$$P_{zu} = \underbrace{P_{el} + P_V}_{P_{ab}}, \quad (2.16)$$

де

P_{el} - електрична потужність, що генерується паливним елементом,

P_{zu} - потужність, що додається до системи воднем та його теплотворна здатність.

Ці дві величини визначаються рівняннями (2.17) та (2.18):

$$P_{el} = U \cdot I, \quad (2.17)$$

$$P_{zu} = \dot{V}_{H_2} \cdot \Delta H_{U,H_2}, \quad (2.18)$$

де

$\dot{V}_{H_2}$ - об'єм потоку за нормальних умов,

$\Delta H_{U,H_2}$ - нижча теплота згоряння 3,0 кВт год/м³.

3 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРИНЦИПУ РОБОТИ ПАЛИВНОГО ЕЛЕМЕНТА ТА ВИЗНАЧЕННЯ ЙОГО ЕФЕКТИВНІСТІ

3.1 Експериментальна установка виробництва і зберігання водню

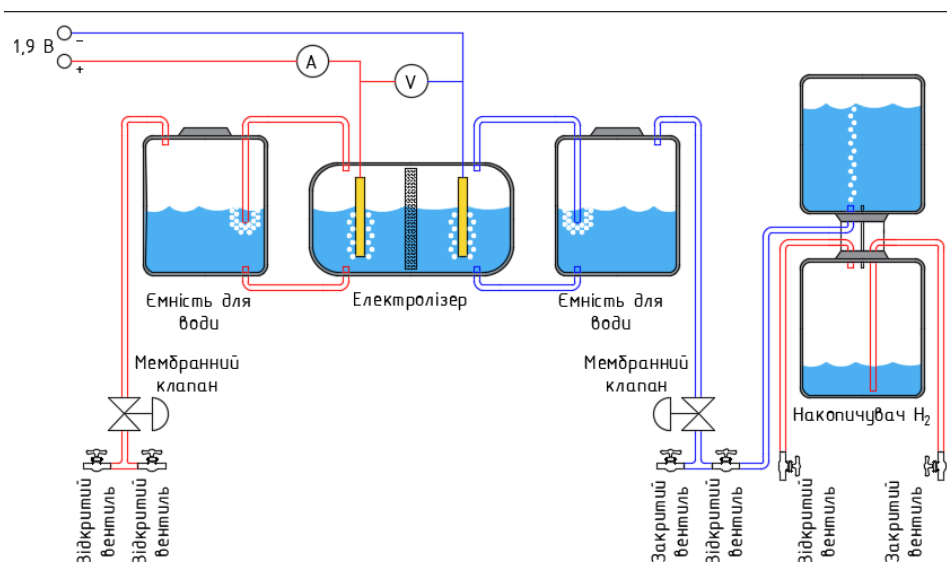


Рисунок 3.1 - Схема функціонування установки для виробництва водню

На рис. 3.1 наведено схему експериментальної установки для виробництва водню. Вона складається з електролізера з ємностями для води, накопичувача для зберігання водню, мембранних клапанів і запірної арматури.

Для роботи установки використовується дистильована вода, живлення електролізера здійснюється постійним джерелом напруги 1,9 В, струмом 200 мА. Для зберігання водню було розроблено накопичувач, заснований на принципі витіснення води в нижню ємність при надходженні водню у верхню ємність. Фіксація показників напруги і струму електролізера, здійснюється мультиметрами UT61+ підключеними до комп'ютера з програмним забезпеченням UNIT. Зібрана установка наведена на рис. 3.2. Після подачі живлення на електролізер, спостерігається активне виділення водню і кисню, водень при цьому надходить в накопичувач, а кисень вивільняється в навколишнє середовище.

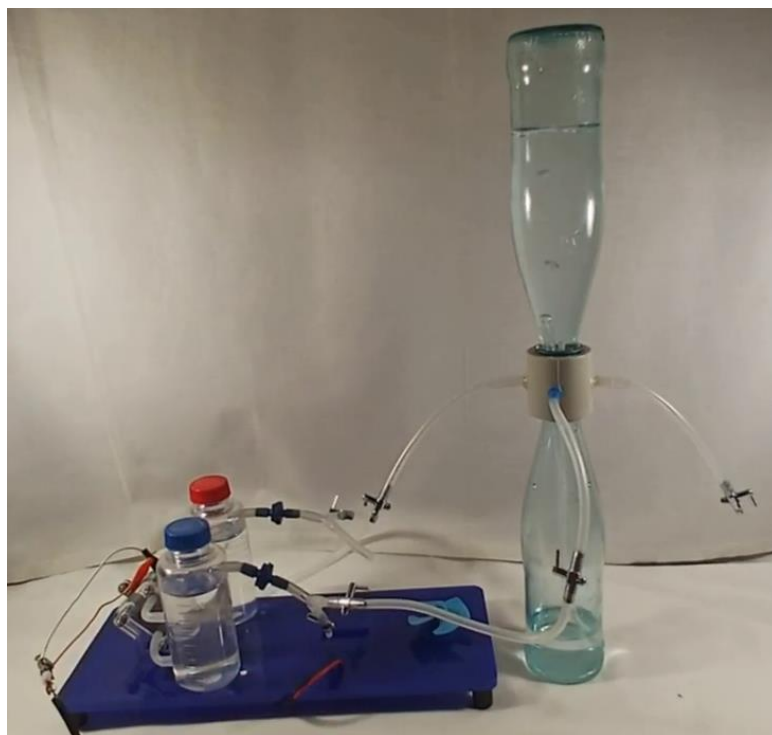


Рисунок 3.2 – Установка для виробництва водню і його зберігання
(початок процесу електролізу)

Процес виробництва водню триває до тих пір поки вода в верхній ємності накопичувача не перетече в нижню ємність (див. рис. 3.3).

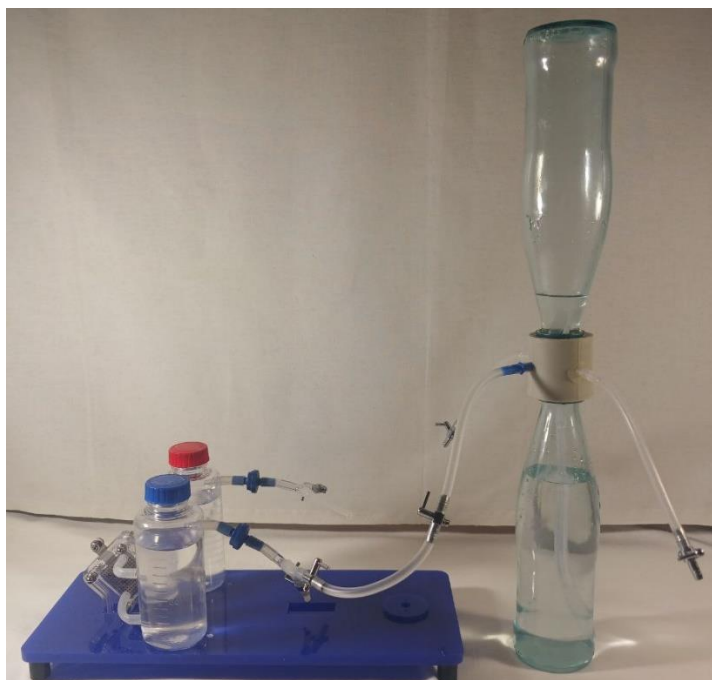


Рисунок 3.3 – Установка для виробництва водню і його зберігання
(завершення генерації водню)б

Аналіз показників роботи електролізера наведені в підрозділі 3.3.

3.2 Експериментальна установка виробництва електроенергії паливним елементом

На рис. 3.4 наведено схему експериментальної установки для виробництва електроенергії паливним елементом. До раніше зібраної установки розглянутої в підрозділі 3.1 додаємо водневий паливний елемент, плату керування, компресори, електромагнітні клапани і підключаємо споживача. У якості споживача електричної енергії виступає електричний двигун.

Подача водню і кисню здійснюється за допомогою плати керування, яка у визначені проміжки часу здійснює подачу нової порції шляхом роботи компресорів і електромагнітних клапанів. При цьому кисень подається з навколишнього середовища компресором. Фіксація показників напруги і струму електролізера, здійснюється мультиметрами UT61+ підключеними до комп'ютера з програмним забезпеченням UNIT.

Зібрана установка наведена на рис. 3.5. Після включення плати керування спостерігається ввімкнення електричного двигуна на клеммах навантаження паливного елемента. Водень поступає з нижньої ємності накопичувача шляхом витеснення його водою з верхньої ємності. Робота установки продовжується до повного вичерпання водню з накопичувача.

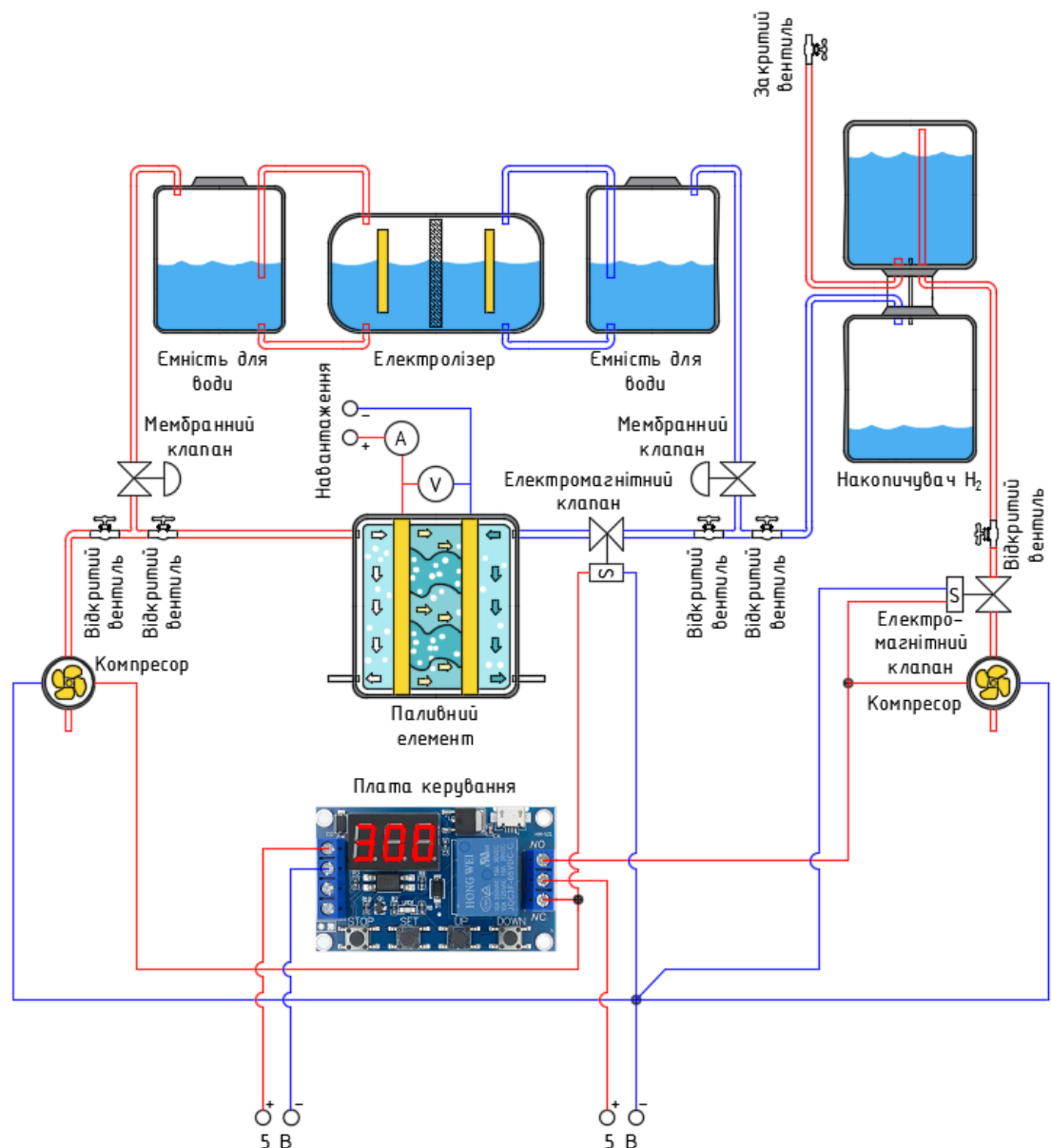


Рисунок 3.4 - Схема функціонування установки для виробництва електроенергії паливним елементом

Зібрана установка наведена на рис. 3.5. Після включення плати керування спостерігається ввімкнення електричного двигуна на клеммах навантаження паливного елемента. Водень поступає з нижньої ємності накопичувача шляхом витеснення його водою з верхньої ємності. Робота установки продовжується до повного вичерпання водню з накопичувача.

Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата

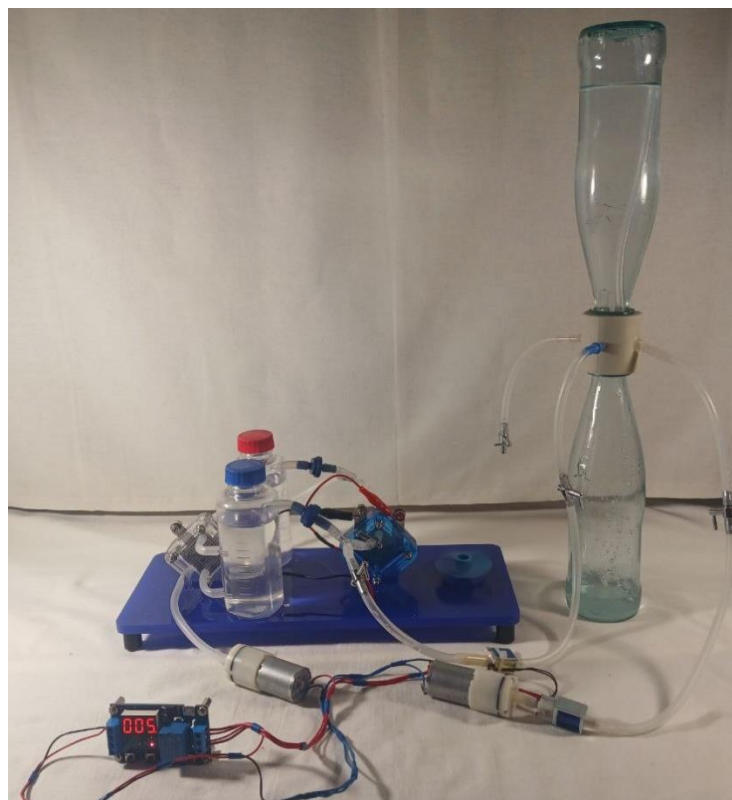


Рисунок 3.5 – Робота установки для виробництва електроенергії паливним елементом

Аналіз показників роботи паливного елемента наведені в підрозділі 3.3.

3.3 Визначення ефективності роботи електролізера і паливного елемента

Для оцінки ефективності установки, яка перетворює електричну енергію в водень через електроліз, а потім використовує отриманий водень для виробництва електричної енергії через паливний елемент, необхідно розглянути два основні етапи процесу:

- а) перетворення електричної енергії в водень (електроліз);
- б) перетворення водню в електричну енергію (паливний елемент).

Вихідні дані:

- а) час виробництва водню: 3 години;
- б) кількість виробленого водню: 300 мл (0,3 л);
- в) електрична енергія, витрачена на виробництво водню: 1,28 Вт·год;
- г) час роботи паливного елемента: 11 годин;
- д) електрична енергія, отримана від водню: 0,062 Вт·год.

Показники, що стосуються роботи електролізера і паливного елемента, фіксувалися за допомогою вимірювальних приладів. Це дозволило отримати точні дані для подальшого аналізу і розрахунку ефективності. Деталізовані таблиці з показниками можна знайти в Додатку 1 (показники роботи електролізера) та Додатку 2 (показники роботи паливного елемента).

Етап 1. Перетворення електричної енергії в водень (Електроліз)

Електролізером було спожито 1,28 Вт·год електричної енергії для виробництва 300 мл водню за 3 години. Вимірювальні прилади, дозволяли точно фіксувати всі параметри роботи електролізера, такі як споживана потужність, напруга та струм. Це дало змогу отримати точні дані, що дозволяють оцінити ефективність перетворення електричної енергії в водень.

Етап 2. Перетворення водню в електричну енергію (Паливний елемент)

Після отримання водню, він використовувався в паливному елементі для виробництва електричної енергії. Протягом 11 годин було отримано 0,062 Вт·год

електричної енергії. Операції з паливним елементом також фіксувалися вимірювальними приладами, підключеними до програмного забезпечення, що дозволяє відстежувати всі параметри роботи паливного елемента, такі як напруга, струм та вихідна потужність.

3.3.1 Визначення ефективності електролізера

Для оцінки ефективності перетворення електричної енергії на водень, треба порівняти витрачену енергію на виробництво водню з енергією, яку можна

					02.15.EE2321.KPM.2025–ПЗ	Лист 49
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		

отримати від водню. Однак, для цього потрібно враховувати теплоту згоряння водню, яка в даному випадку не була зазначена, тому ми використовуємо дані про спожиту енергію для загальної оцінки ефективності.

Витрачено на виробництво водню: 1,28 Вт·год

Вироблено водню: 300 мл (0,3 л)

3.3.2 Визначення ефективності паливного елемента

Ефективність паливного елемента можна оцінити за формулою:

$$\eta_{\text{пал.ел.}} = \frac{W_{\text{вир.ел.ен.}}}{W_{\text{вит.ел.ен.}}} \cdot 100\% = \frac{0,062 \text{ Вт} \cdot \text{год}}{1,28 \text{ Вт} \cdot \text{год}} \cdot 100\% = 4,84\%, \quad (3.1)$$

де $W_{\text{вир.ел.ен.}}$ - кількість електричної енергії, отриманої від водню;

$W_{\text{вит.ел.ен.}}$ - кількість електричної енергії, витраченої на виробництво водню.

Таким чином, ефективність паливного елемента складає 4,84%, що вказує на значні енергетичні втрати в процесі перетворення водню в електричну енергію.

3.4 Робота накопичувача електричної енергії з використанням установки на основі водню в умовах енергетичної системи

У даному випадку розглядається використання установки для виробництва водню через електроліз і подальше отримання електричної енергії за допомогою паливного елемента, що працює як накопичувач енергії. На рисунку 3.6 зображено графік РДН (Ринок на добу наперед) за 07.07.2024 р. на якому видно що вартість електричної енергії суттєво змінюється залежно від часу доби. У цій ситуації можна накопичувати енергію, використовуючи водень

як акумулятор енергії, а потім продавати отриману електричну енергію за високими тарифами.

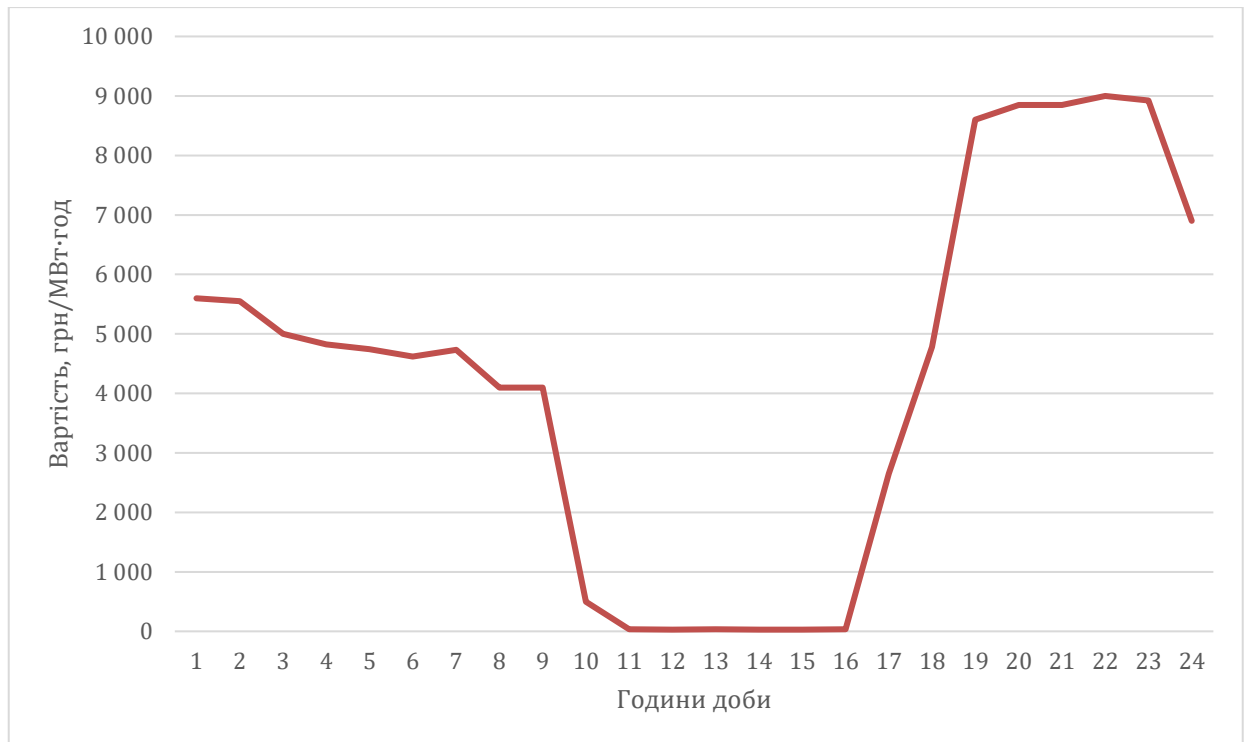


Рисунок 3.6 – Графік купівлі-продажу електричної енергії РДН

Для накопичення електричної енергії обираємо години для накопичення водню з найнижчим тарифом, а саме з 11:00 по 16:00, витрати електричної енергії при цьому приймаємо 1 МВт/год. Продавати електричну енергію вирішено в години найвищого тарифу з 18:00-24:00. Для врахування втрат водневої установки було прийнято рішення використовувати використовувати промислову установку з ККД – 50%. Так як розроблена власноруч воднева установка має невеликий ККД – 4,84% і відповідно має малу економічну обґрунтованість.

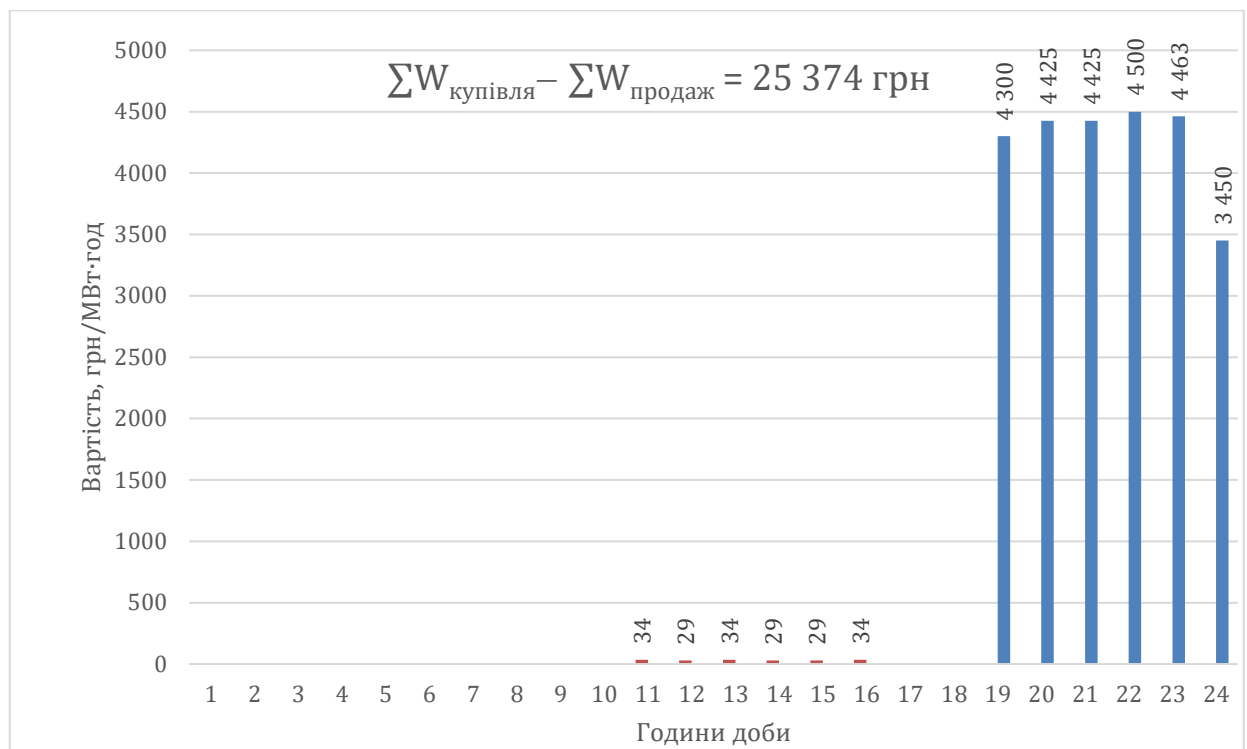


Рисунок 3.7 – Графік тарифної сітки роботи водневої установки

На рисунку 3.7 зображено графік тарифної сітки роботи водневої установки з якого робимо висновок, що протягом 6 годин витрат на накопичення водню та 6 годин використання накопиченого водню для виробництва електричної енергії можна отримати 25 374 грн прибутку.

ВИСНОВКИ ТА РЕКОМЕНДАЦІЇ

У дипломній роботі було проведено всебічний аналіз ефективності використання водневих установок. Робота установки базується на технології електролізу води для отримання водню і використанні цього водню для виробництва електричної енергії за допомогою паливного елемента. Враховуючи ефективність процесів, зокрема ефективність установки на рівні 4,84%, було проведено розрахунки витрат на виробництво водню і отриману електричну енергію.

Досягнуто забезпечення постійності вироблення електричної енергії за рахунок використання розробленого алгоритму подачі водню в паливний елемент, що дозволяє використовувати зайву електричну енергію яка виробляється відновлювальними джерелами електричної енергії та обмежується командами НЕК «Укренерго». Також використання подібних установок може бути ефективним у випадку відповідності ціни електричної енергії нижньому прайс-кепу, який станом на початок 2025 року має ціну 10 коп/кВт·год на РДН. Базуючись на планах оператора ринку на 2025-2026 рік мінімальний прайс-кеп може бути від'ємним, що дозволить збільшити використання водневих установок.

В системі має багато напрямків підвищення ефективності її роботи, через її обґрунтовану недосконалість. Промислові водневі установки мають ефективність на рівні 50% в порівнянні з розглянутою установкою. Наразі бачимо наступні зони росту:

- а) покращення конструкції електролізер і паливного елемента;
- б) застосування нових матеріалів електродів;
- в) впровадження системи очистки водню;
- г) повне використання водню в паливному елементі;
- д) удосконалення системи подачі водню.
- е) масштабування установки.

					02.15.EE2321.KPM.2025–ПЗ	Лист
						53
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Akinyele D., Olabode E., Amole A. Review of fuel Cell Technologies and Applications for Sustainable Microgrid Systems. *Inventions*. 2020. V. 5, No 42. PP35. DOI: <https://doi.org/10.3390/inventions5030042>
2. Andre L. P., James H. and Colin M. Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies. 2001. P. 171-181.
3. Holland B., Zhu J. and Jamet L. Fuel Cell Technology. 2007. PP 6.
4. Rand D. A. J. and Dicks A. L. Fuel Cell Explained. 2018. P. 187-196.
5. Hydrogen fuel cell technology for the sustainable future of stationary applications. *Energies* / Felseghi R.-A. et al. 2019. V. 12, No 23. PP. 4593. DOI: <https://doi.org/10.3390/en12234593>
6. Giorgi L., F. Leccese. Fuel cells: Technologies and applications. *The Open Fuel Cells Journal*. 2013. V. 6. PP. 20. DOI: <http://dx.doi.org/10.2174/1875932720130719001>
7. Andrews J. and Shabani B. Where Does Hydrogen Fit in a Sustainable Energy Economy? *Procedia Engineering*. 2012. V. 49. P. 15-25.
8. Kulkarni A. and Giddey S. Materials issues and recent developments in molten carbonate fuel cells. *Journal of Solid-State Electrochemistry*. 2012. P. 3123–3146. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10008-012-1771-y>
9. Analysis of a molten carbonate fuel cell: Numerical modeling and experimental validation / Brouwer J. et al. *Journal of Power Sources*. 2006. V. 158. P. 213 – 224. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.07.093>
10. A review of high-temperature proton exchange membrane fuel cell (HT-PEMFC) system / Rosli R. E. et al. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016.
11. Kamarudina S., Achmad F. and Daud W. Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC). *Portable electronic devices international journal of hydrogen energy*. 2009. V. 34. P. 6902 – 6916. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.06.013>

12. Singhal S.C., Zhou X.-D. Fuel cells – solid oxide fuel cells. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. 2009. P. 1 – 16. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00250-1>
13. University of Cambridge. Department of Chemical Engineering and Biothechnology. Fuel Cells. URL: <https://www.ceb.cam.ac.uk/research/groups/rg-eme/Edu/fuelcells> (Дата звернення: 21.05.2024)
14. Nafion. Proton Exchange Membrane Fuel Cells Maximize Vehicle Range, Efficiency and Sustainability.
URL: <https://www.nafion.com/en/support/white-papers/membranes-for-fuel-cells- white-paper> (Дата звернення: 21.05.2024)
15. Special Power Sources. Why Solid Oxide Fuel Cells as a Remote Power Source. URL: <https://spsources.com/why-solid-oxide-fuel-cells/> (Дата звернення: 21.05.2024)
16. David Darling. Phosphoric Acid Fuel Cell. URL: https://www.daviddarling.info/encyclopedia/P/AE_phosphoric_acid_fuel_cell.html (Дата звернення: 21.05.2024)
17. Fan L., Tu Z., Chan S.H. Recent Development of Hydrogen and Fuel Cell Technologies: A review. *Energy Reports*. 2021. V. 7. P. 8421 – 8446. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2021.08.003>
18. CleanTechnica. Hello Europe, Ukraine Has The Green Hydrogen You're Looking For. URL: <https://cleantechnica.com/2024/04/22/hello-europe-ukraine- has-the-green-hydrogen-youre-looking-for/> (Дата звернення: : 04.06.2024)
19. Moreno A., McPhill. S. and Bove R. International status of molten carbonate fuel cell (MCFC) technology. *JRC scientific and technical reports*. 2008. PP. 42.

ДОДАТОК А

Показники роботи електролізера

№	Час	Струм, мА	Напруга, В	Потужність, Вт
1	18:48:43	205,7	1,951	0,00011148
2	18:48:44	205,7	1,951	0,00011148
3	18:48:45	205,7	1,951	0,00011148
4	18:48:46	205,7	1,951	0,00011148
5	18:48:47	205,72	1,951	0,00011149
6	18:48:48	205,73	1,951	0,00011149
7	18:48:49	205,73	1,951	0,00011149
8	18:48:50	205,73	1,951	0,00011149
9	18:48:51	205,73	1,951	0,00011149
10	18:48:52	205,7	1,951	0,00011148
11	18:48:53	205,7	1,951	0,00011148
12	18:48:54	205,69	1,951	0,00011147
13	18:48:55	205,68	1,951	0,00011147
14	18:48:56	205,67	1,951	0,00011146
15	18:48:57	205,66	1,951	0,00011146
16	18:48:58	205,67	1,951	0,00011146
17	18:48:59	205,67	1,951	0,00011146
18	18:49:00	205,67	1,951	0,00011146
19	18:49:01	205,67	1,951	0,00011146
20	18:49:02	205,67	1,951	0,00011146
21	18:49:03	205,67	1,951	0,00011146
22	18:49:04	205,67	1,951	0,00011146
23	18:49:05	205,67	1,951	0,00011146
24	18:49:06	205,66	1,951	0,00011146
25	18:49:07	205,67	1,951	0,00011146
26	18:49:08	205,68	1,951	0,00011147
27	18:49:09	205,69	1,951	0,00011147
28	18:49:10	205,7	1,951	0,00011148
29	18:49:11	205,68	1,951	0,00011147
30	18:49:12	205,68	1,951	0,00011147
...	...	...	...	...
11501	22:01:07	205,62	1,955	0,00011166
11502	22:01:08	205,61	1,955	0,00011166
11503	22:01:09	205,61	1,955	0,00011166
11504	22:01:10	205,6	1,955	0,00011165
11505	22:01:11	205,6	1,955	0,00011165
11506	22:01:12	205,6	1,955	0,00011165
11507	22:01:13	205,6	1,955	0,00011165
			Σ	1,28526908

20.

					02.15.EE2321.KPM.2025–ПЗ	Лист
						56
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		

ДОДАТОК Б

Показники роботи паливного елемента

№	Час	Струм, мА	Напруга, В	Потужність, Вт
1	22:08:03	6,889	0,82	1,56916E-06
2	22:08:04	6,943	0,82	1,58146E-06
3	22:08:05	6,951	0,82	1,58328E-06
4	22:08:06	6,924	0,819	1,57521E-06
5	22:08:07	6,867	0,819	1,56224E-06
6	22:08:08	6,941	0,819	1,57908E-06
7	22:08:09	6,917	0,819	1,57362E-06
8	22:08:10	6,912	0,818	1,57056E-06
9	22:08:11	6,904	0,818	1,56874E-06
10	22:08:12	6,941	0,818	1,57715E-06
11	22:08:13	6,943	0,818	1,5776E-06
12	22:08:14	6,915	0,818	1,57124E-06
13	22:08:15	6,939	0,817	1,57477E-06
14	22:08:16	6,908	0,817	1,56773E-06
15	22:08:17	6,905	0,817	1,56705E-06
16	22:08:18	6,923	0,817	1,57114E-06
17	22:08:19	6,883	0,817	1,56206E-06
18	22:08:20	6,92	0,817	1,57046E-06
19	22:08:21	6,918	0,817	1,57E-06
20	22:08:22	6,906	0,817	1,56728E-06
21	22:08:23	6,966	0,817	1,5809E-06
22	22:08:24	6,947	0,816	1,57465E-06
23	22:08:25	6,929	0,816	1,57057E-06
24	22:08:26	6,953	0,816	1,57601E-06
25	22:08:27	6,887	0,816	1,56105E-06
26	22:08:28	6,924	0,816	1,56944E-06
27	22:08:29	6,907	0,816	1,56559E-06
28	22:08:30	6,885	0,816	1,5606E-06
29	22:08:31	6,914	0,816	1,56717E-06
30	22:08:32	6,874	0,816	1,55811E-06
...	...	...	...	...
39686	9:09:28	6,925	0,822	1,58121E-06
39687	9:09:29	6,9	0,822	1,5755E-06
39688	9:09:30	6,906	0,822	1,57687E-06
39689	9:09:31	6,941	0,822	1,58486E-06
39690	9:09:32	6,913	0,822	1,57847E-06
39691	9:09:33	6,892	0,822	1,57367E-06
39692	9:09:34	6,862	0,822	1,56682E-06
			Σ	0,061825072