

Горивните клетки и перспективата за използването им в електромобилите

Иван Евтимов, Росен Иванов

Fuel cells and perspectives for its application in electric vehicles: The article presents the various types of fuel cells and their possible application in electric vehicles. Some of their main parameters and performance are shown.

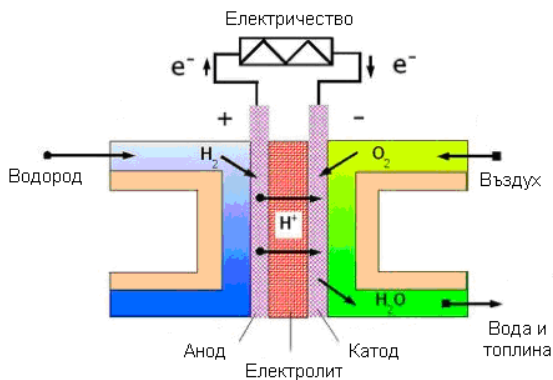
Key words: Fuel Cell, Polymer Electrolyte Membrane, hydrogen, platinum catalyst.

ВЪВЕДЕНИЕ

Разликата между акумулаторната батерия и горивната клетка се състои в принципа им на действие. При горивната клетка се използват сравнително стабилни електроди, служещи за катализатор на реакция, при която се получава електрическа енергия и топлина. Докато обикновената презареждаща се акумулаторна батерия се зарежда чрез електрическа енергия, променяща компонентите ѝ, при горивната клетка е налице изчерпване на горивото. Единственият начин за презареждане на горивната клетка е повторното ѝ зареждане с гориво от типа, който тя използва. Горивните клетки осигуряват енергия дотогава, докато не бъде преустановено подаването на активни вещества. Самото наименование на горивната клетка произтича от факта, че като анодно активно вещество най-често се използва водород, но е възможно използването и на други вещества като метанол, пропан и др.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Конструктивно горивните клетки се състоят от два електрода (фиг. 1), разделени от електролит [7]. Последният може да бъде течен или твърд. Като твърд електролит най-често се използва специална йонообменна мембрана, притежаваща способността да пропуска протони в едната посока. При водородната горивна клетка в анода постъпва водород, изпълняващ ролята на гориво, а на катода кислород или най-често въздух. Подпомогнат от катализатор, молекулярният водород първоначално се дисоциира върху електродната повърхност на два водородни атома. Отдавайки електрон, водородните атоми се окисляват до водородни катиони (протони).



Фиг. 1. Принципна схема на горивна клетка

За да достигнат до катода получените електрони и протони изминават различни пътища. Протоните преминават през мембраната, а електроните се улавят от външната верига на клетката и представляват готовата за консумация енергия. От страната на катода катализатор протоните заедно с част от електроните и кислорода формират отпадния продукт (водна пара или чиста вода) от работата на горивната клетка.

Реакциите, които протичат в горивната клетка са следните:

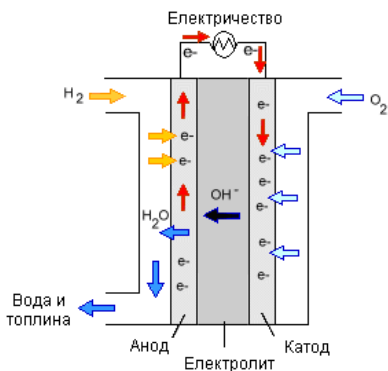


Първата горивна клетка е разработена през 1839 год. от английския учен William Grove [1]. След 60 години Mond и Langer [1] успяват да усъвършенстват конструкцията на горивната клетка. Горивната клетка е използвала водород и кислород, като е отдавала ток с плътност $3,5 \text{ mA/cm}^2$ и напрежение $0,72 \text{ V}$.

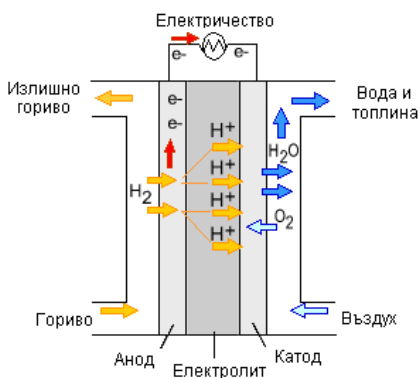
Независимо, че горивната клетка е разработена толкова отдавна, по-сериозно приложение намира в началото на 60-те години на миналия век в пилотиран полети на американската космическа програма като източник на електричество и вода.

1. Алкални горивни клетки (AFC - Alkaline fuel cell)

Това са едни от най-старите типове клетки. Принципната схема е показана на фиг.2 [8]. Те са били използвани в космическата програма на Съединените щати от 1960 год. В космическите кораби "Аполо" AFC са използвани едновременно за получаване на електричество и питейна вода. В тях се използва скъп платинов катализатор, поради което този тип клетки са много чувствителни към замърсяванията и изискват чист кислород и водород. Те също така са много скъпи, така че едва ли този тип горивни клетки ще намерят широко приложение. Те работят със сгъстен водород и кислород. Обикновено използват като електролит воден разтвор на калиева основа (KOH). Работната им ефективност е около 60%, като работната температура е от 50 до 200 °C [3]. Ниската температура от 23 до 70 °C, при която работят новите модели ги прави подходящи за приложение в превозните средства.



Фиг. 2. Схема на AFC



Фиг. 3. Схема на PAFC

Недостатък на този тип горивни клетки е, че нормалната им работата се нарушава дори и при наличие на малко количество на CO_2 във въздуха. Това е причината да изискват чист водород и кислород.

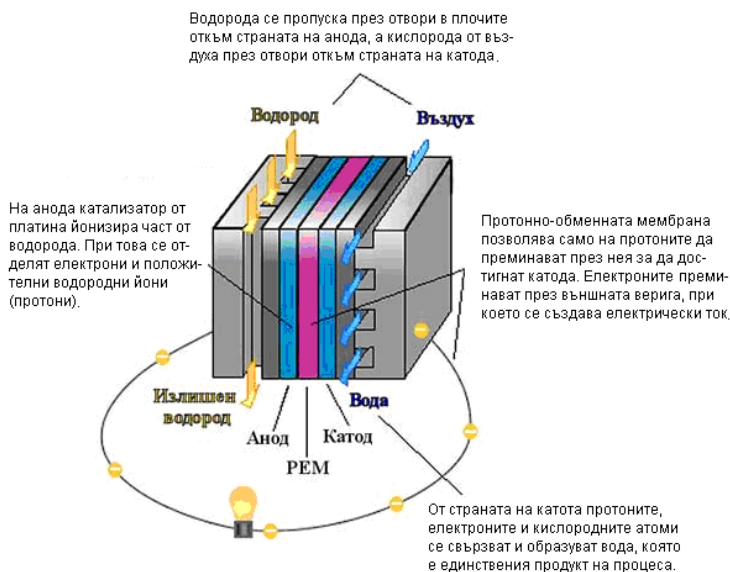
AFC са показали, че поддържат работата си достатъчно стабилно за не повече от 8 000 часа работа. За да бъдат икономически изгодни и да намерят масово приложение трябва времето на стабилна работа да надхвърли 40 000 часа. Това е възможно най-голямата причина за пускане на пазара на тази технология в момента.

2. Фосфорно – киселинна горивна клетка (PAFC - Phosphoric acid fuel cell)

Електролитът в тези клетки е фосфорна киселина. Принципната схема е показана на фиг. 3 [8]. Употребяват се за стационарни генератори в частни болници, хотели, офис сгради и др. Произвеждат електричество с ефективност от 36 до 42 % [1, 2], а при използване на произвежданата топлина ефективността им достига до 85 %. Те работят при температури 160 - 220 °C [1, 2, 3], така че те трябва по-дълго да се загряват. При по-нисни температури фосфорната киселина е слаб йонен проводник. Мощността на такива клетки нормално е до 200 kW. Правени са експерименти и с клетки до 10 MW. Този тип клетки понасят концентрации от CO до около 1,5%, което разширява възможността на използваните горива като H_2 (водород), CH_4 (метан), CH_3OH (метанол), C_3H_8 (пропан). Недостатъците на тези горивни клетки е, че използват скъпи платиновни катализатори, генерират ниска токова плътност и са с големи размери и тегло.

3. Горивна клетка с протонно-обменна мембрана (PEMFC - Polymer electrolyte membrane fuel cell)

При тази горивна клетка се използва протонно-обменна мембрана (фиг.4), която от двете страни е инпрегнирана с метални частици [6], най-често платинени. Тази мембрана разделя анодната и катодната страна и пропуска само протоните да минават през нея за да достигнат катода. А електроните са принудени да преминат по външната електрическа верига, доставяйки енергия.



Фиг. 4. Схема на PEMFC

На катализатора на катода молекулите кислород реагират с електроните (които са пропътували по външната верига) и протоните (дифундирали през мембраната), за да образуват вода, при което се отделя топлина. В този пример единственият отпадъчен продукт е водна пара, т.е. вода.

Използваният електролит е твърд ограничен полимер. Това намалява корозията и проблемите при производството им. Имат същият недостатък, както алкалните горивни клетки – чувствителни са към чистотата на горивото.

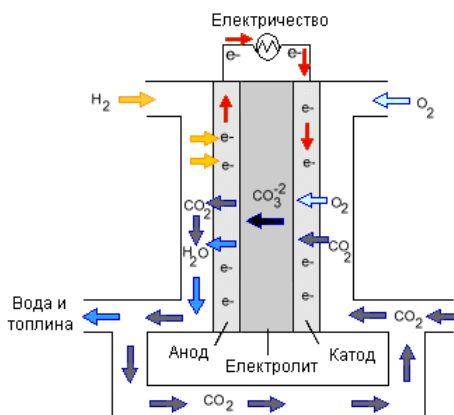
Тези клетки работят при сравнително ниски температури, около 80°C [1,2, 3, 8]. Бързо достигат максималната си работна мощност като генерират ток с голяма плътност. Тези предимства ги прави приложими в превозните средства, мобилните телефони и преносими компютри. Най-често изходната мощност варира в границите от 3 до 250 kW. Имат ефективност при производство на електроенергия 25 ÷ 40 %.

4. Горивна клетка със стопен карбонат (MCFC - Molten carbonate fuel cell)

Принципна схема на MCFC е показана на фиг. 5 [8]. Тези клетки са подходящи за различни по мощност стационарни генератори. Те използват като електролит стопени соли (най-често Na_2CO_3 и MgCO_3). Работната им ефективност е в границите на 45 - 55%, а работната им температура е в интервала 600-650 °C [1, 2, 3]. Освен електроенергия, MCFC произвеждат и водна пара, която може да се използва за получаване на допълнителна енергия, при което ефективността им нараства до 85 %. Те могат да достигнат мощности от 250 kW до 10 MW, като са разработени и проекти за мощности до 100 MW. В този тип горивни клетки могат да се използват никелови катализатори, които са по-евтини в сравнение с платиновите. Сравнително високата работна температура обаче ограничава както тяхната безопасност, така и вида на използваните конструктивни материали. Карбонатните йони от електролита се изразходват в реакциите и възниква необходимост да се подава допълнително въглероден диоксид.

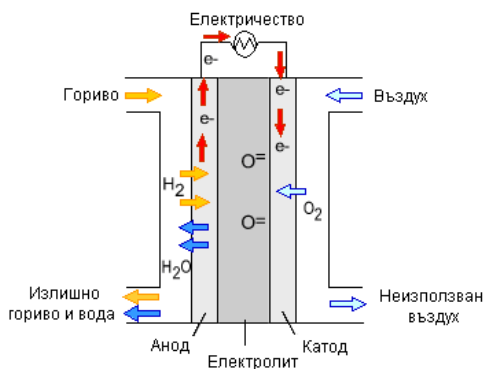
MCFC не са податливи на въглероден оксид и диоксид, което ги прави по-привлекателни за зареждане с различни горива като природен газ, пропан и газове, произведени от въглища.

Основният недостатък на съвременната технология на MCFC е трайността им. Високите температури в тези клетки ускорява корозията и намалява живота на елементите ѝ.



Фиг. 5. Схема на MCFC

5. Горивна клетка с твърд оксид (SOFC - Solid oxide fuel cell)



Фиг. 6. Схема на SOFC

Принципна схема на SOFC е показана на фиг. 6 [8]. Тези горивни клетки са най-ефективните и най-перспективните от всички изброени до тук. Най-подходящи за стационарни генератори, които могат да осигуряват електричество за промишлени и битови нужди. Като електролит в тези клетки се използват керамични материали, включващи в структурата си циркониев оксид в смес с малко количество итрий [8]. Този тип горивни клетки работят при много високи температури (1000 °C) [1, 2], което позволява употребата на различни въглеродороди като гориво и работа в режим на когенерация. Това означава, че получената при работата им прегрята пара може да се използва за задвижване на електрически микротурбини, където се генерира допълнително количество електроенергия. Тези горивни клетки както и MCFC не съдържат платина, която е една от най-скъпите съставни части на ниско и среднотемпературните горивни клетки. Ефективността на SOFC при получаване на електроенергия е около 50 - 60% [1, 2], а при използване на отделената топлина може да надвиши 80 - 85%.

SOFC са устойчиви на сяра и CO, което им позволява да използват газове, произведени от въглища.

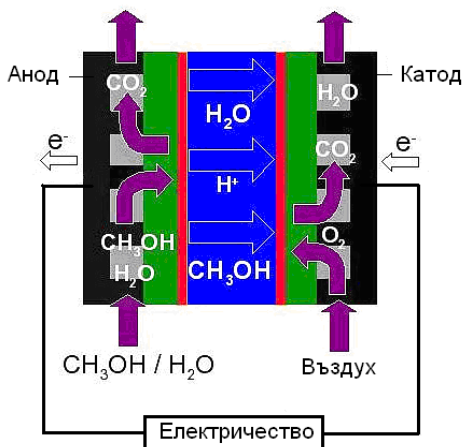
Изходната им мощност е в границите от 100 до 200 kW.

Високата температура на работа има недостатъци. Това води до бавно протичане на пусковия процес, изисква добра изолация за задържане на топлината и използването на температурно устойчиви материалили.

Учените в момента търсят възможност за понижаване на работната температура, с което да увеличат трайността и намалят разходите за производство на тези горивни клетки. Несъмнено това до известна степен може да намали тяхната ефективност, но крайният ефект ще бъде положителен.

6. Горивни клетки с директно използване на метанол (DMFC - Direct-methanol fuel cells)

Конструктивно тези горивни клетки за аналогични на PEMFC, поради използването на протонно-обменна мембрана като електролит. Характерното тук е, че самият аноден катализатор извлича водородът от течния метанол и така отпада необходимостта от преобразувател. Принципна схема на горивната клетка е показана на фиг. 7 [4].



Фиг. 7. Схема на DMFC

Реакциите, които протичат са;

- на анода:



- на катода;



- общо за клетката;

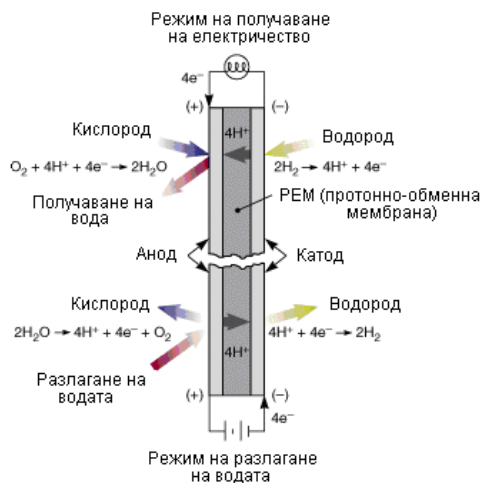


Някои от основните предимства на тези горивни клетки са по-лесното съхраняване на метанола. Не се налага използването на съд за високо налягане, както е при водородните клетки. Освен това, метанолът притежава по-висока енергоносимост за единица обем в сравнение с водорода и не е необходимо използването на скъпи и сложни електроди, изпълняващи ролята и на катализатор както при водород-кислородните клетки.

DMFC са ограничени в мощността, която могат да отдават, но могат да съхраняват високо енергийно съдържание в малко пространство. Това означава, че те могат да произвеждат малко количество енергия в продължение на дълъг период от време. Това и ниската работната температура, която е в границите 50-120 °C [1, 2] ги прави привлекателни за захранване на портативни електронни устройства, като например мобилни телефони, цифрови камери и преносими компютри. Въпреки посочените предимства приложението на тези горивни клетки е ограничено поради доста ниската им ефективност - около 40%, както и заради това, че метанолът е отровен. Друг сериозен недостатък на технологията е високата цена на полимерната мембрана в клетката.

7. Регенеративни горивни клетки (RFC- Reverse fuel cell).

За тези горивни клетки е характерно, че представляват една затворена система. С помощта на електролизатор, захранван от слънчевата енергия, водата се разлага на водород и кислород. Последните се подават в горивната клетка, където се генерира електричество, топлина и вода. Получената вода се връща обратно, за следващо разлагане в електролизатора. И така кръгът се затваря (фиг. 8). Това е сравнително млада технология [5] на горивните клетки, която е разработена от НАСА и някои специализирани компании в света.



Фиг. 8. Схема на RFC

Основният проблем, който е свързан с промишленото производство на водород чрез електролиза е много високата цена на това производство – използване на скъпи катализатори и електроенергия. Ето защо усилията на учените са насочени към повишаване на ефективността на използваните катализатори, както и използването на по-евтина електроенергия. В тази насока са обещаващи мероприятията свързани с използване на ВЕИ (възобновяеми енергийни източници) каквито за вятърната и слънчевата енергия, използване енергията на морските вълни и др.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Много фирми работят за усъвършенстване на горивните клетки и търсене на най-сполучливото решение за вграждане в електромобилите. Що се отнася до цената на горивните клетки, конкурентните им литиево-йонни батерии също не са евтини, така че тук спадът на производствените разходи ще е до определена граница. Дори и това да не се случи, все пак остава налице едно от основните им предимства – способността им да осигуряват захранване за мобилните системи значително по-дълго време от алтернативните акумулаторни батерии.

Горивната клетка преобразува химическата енергия на горивото си в електричество с ефективност приблизително 50%. Ако горивната клетка се използва за захранване на транспортно средство, тогава е важно да се вземат предвид и загубите при производството, транспортирането и съхранението. Автомобилите с горивни клетки, движещи се със състен водород, имат ефективност (от източника на електричество до колелата) от 22%, ако водородът се съхранява като газ под високо налягане и 17%, ако се втечнява криогенно. Скоростта, с която би могло да се премине в ерата на горивните клетки, зависи не само от автомобилните технологии, а в много голяма степен от създаването на универсална инфраструктура за снабдяване с гориво. Но има и още много да се работи за оптимизиране на параметрите на горивните клетки с цел получаване на по-висока плътност на тока, специфична мощност и устойчивост на горене при използване на различни видове горива.

Освен това за да се повиши ефективността на горивните клетки е необходимо подобряване на методите за съхранение и транспортиране на водорода. Безспорно най-лесният начин за съхранение на водорода е като газ под налягане. Въпреки подобрените параметри на съвременните контейнери, последните заемат голям обем и този метод би намерил успешно приложение в транспортни средства, като товарни автомобили и автобуси.

Относително малък обем заема водородът като втечнен. Втечняването става при температура $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$, за което се изразходва определено количество енергия. Контейнерите са много скъпи и при този метод се получават допълнителни загуби, поради затопляне и изпарение.

Освен че са много скъпи, двата метода изискват сериозни мерки за безопасност, поради възможността от възникване на аварии.

Сериозен успех напоследък се проявява към други методи – съхраняване на водорода чрез абсорбиране в различни наноструктури или под формата на метални хидриди [3]. В бъдеще изследванията в тази насока ще докажат кой от методите ще има предимства пред останалите.

На този етап на развитие на горивните клетки е трудно да се каже кои от тях ще намерят най-голямо приложение в транспортните средства. PEMFC се явяват най-практични за страни с развита икономика. Много производители на автомобили обаче смятат, че използването на DMFC ще бъде много по-лесно, отколкото PEMFC.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторите изказват своята благодарност на фонд "Научни изследвания" на Русенския университет, проект 2009-РУ-13, с чиято финансова помощ е проведено това изследване.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Митов М.. И др. Горивните елементи - постижения и перспективи. „Химия“, бр. 12, 2003.
- [2] Iqbal Husain. Electric and hybrid vehicles. CRC Press LLC. 2003.
- [3] James Larminie, John Lowly. Electric vehicle technology explained. John Wiley & Sons, Ltd, 2003.
- [4] Kész az első használható, üzemanyagcellás noti akku.http://www.technet.hu/notebook/20081020/kesz_az_elso_hasznalható_üzemanyagcellas_noti_akku/
- [5] The unitized regenerative fuel cell.<https://www.llnl.gov/str/Mitlit.html>
- [6] Proton exchange membrane fuel cell. http://techskeptic.blogspot.com/2008_12_01_archive.html
- [7] Technology of Fuel Cell. <http://www.efuelcell.biz/technology-of-Fuell-cell.htm>
- [8] Types of Fuel Cells. http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/fc_types.html
- [9]<http://bp.snu.ac.kr/lecture/presentation/%EB%B0%95%EC%A7%80%EC%9A%B4.pdf>

За контакти:

Доц. д-р Иван Евтимов, Катедра „Автомобили, трактори и кари“, Русенски университет „Ангел Кънчев“, тел.: 082-888 527, e-mail: iewtimov@ru.acad.bg

Доц. д-р Росен Иванов, Катедра „Автомобили, трактори и кари“, Русенски университет „Ангел Кънчев“, тел.: 082-888 528, e-mail: rossen@ru.acad.bg

Докладът е рецензиран.