

Водородни технологии. Горивни елементи – състояние и перспективи

Д. Георгиев, Б. Богданов, Г. Костов, Д. Кирякова

Hydrogen technology. Fuel elements. Condition and prospects: *The report viewing the main issues relating to the development of hydrogen technologies - a new alternative, environmentally friendly technologies, a major part of renewable energy technology and energy converters. This is an urgent task of science and technology for a number of challenges of our time such as growing energy consumption, depletion of fossil fuels, increasing global population, environmental pollution. Consistently present advantages and technical difficulties when using hydrogen. Particular attention is paid to the fuel elements (basic types, advantages over other similar disadvantages, applications) as an essential part of these technologies. Discusses the status and prospects of development of fuel cells.*

Key words: *Hydrogen, fuel cells, energy, alternative technologies.*

ВЪВЕДЕНИЕ

Съвременната наука и техника е изправена пред сериозно предизвикателство свързано с нарастващото потребление на енергия, нарастване на населението на планетата (в началото на 19 в. населението е било 2 млрд., а понастоящем е 7 млрд.) и проблемите с неговото изхранване, изчерпване на природните горива и опазване на околната среда от тяхното използване [1].

Всичко това налага да се търсят алтернативни източници на енергия: възобновяема енергия от природни ресурси (слънце, вятър, приливи и отливи, геотермична топлина, хидроенергия и др.); енергия от биомаса (растителна маса, дървесина, биоотпадъци и др., които могат да се преработят и да се генерира електричество или за производство на биодизели); производство на изкуствени горива (от генномодифицирани бактерии и микроорганизми); водородни технологии (получаване на водород и използването му като енергоносител). Посочените алтернативни източници на енергия имат недостатъци и затруднения като: всички те изискват напълно нова и в много от случаите сложна инфраструктура; получаването на биодизел, алкохол и др. е в пряка конкуренция с производството на хранителни продукти. Не е ясно кога и колко бързо ще бъдат изчерпани световните петролни запаси, но човечеството е изправено пред решаване на проблема за т. нар. „горивото на бъдещето“: водород, биогориво, електричество или горивни елементи – като на практика всичко е възможно [2, 3].

Водородни технологии

« I think that one day, Hydrogen and Oxygen, the constituents of Water, will establish an infinite Source of Heat and Light »

Jules Verne (1828 – 1905)

В основата на горивните технологии е водородът, като той не е първичен източник на енергия като традиционните горива (въглища, нефт, природен газ), а е енергоносител (много често се използва и като гориво за двигателна енергия и енергия за сгради, портативна електроника и др.). Той не се среща в свободно състояние в природата, което налага да се произвежда от други източници на енергия като: паров реформинг на изкопаеми горива, електролиза на вода, от преработка на биопродукти и др.

Водородът има висока плътност на енергията по маса, но като газ има много ниска плътност на енергията по обем, ето защо неговото съхранение е свързано със затруднения. Безспорно най-лесният начин за съхранение на водорода е като

втечен под налягане. Втечненият водород е криогенен, кипи при -252.882°C , за което се изразходва определено количество енергия. Контейнерите за съхранение на водород са скъпи и се изискват сериозни мерки за безопасност, т. к. той лесно дифундира през различните материали, задължителна е отлична изолация, поради образуващ се лед, който улеснява корозията. Друг метод за съхранение на водорода е свързването му под формата на метални хидриди или други химични съединения. Тук съществуват допълнителни проблеми свързани с разлагането на тези съединения, което става със скъпи катализатори. Много ефективен е методът на съхранение на водорода чрез абсорбция на някои материали. Направени са успешни изследвания в тази насока върху абсорбери от металорганични мрежи, наноструктуриран въглерод (включително нанотръби), кластерни хидрати и др.

Използването на водорода включва изграждане на специална т. нар. водородна инфраструктура. Това налага построяване на тръбопроводи за транспортирането му, станции за пълнене, компримирани цистерни, платформи или резервоари с втечен водород. При използване на водорода се изисква голямо внимание за безопасност, т. к. това е един от най-експлозивните и горящи газове, особено при смесване с кислород и въздух е много опасен, както и в затворени пространства като тунели и подземни гаражи.

Горивни елементи. Състояние и перспективи

Горивните клетки (елементи) се явяват алтернативен и надежден източник на енергия, който по елегантен и удачен начин могат да заместят много ползваните галванични химични елементи (батерии) [4,5]. Както е известно, принципно обикновената химическа батерия служи за складиране на електрическа енергия чрез промяна на нейните съставни компоненти. Разликата между този тип енергийни клетки и горивната клетка се състои именно в принципа на действие. Технологиата на горивната клетка използва сравнително стабилни електроди, служещи за катализатор на реакцията, при която се получава електрическа енергия. Докато обикновената презареждаща се химическа батерия се зарежда чрез електрическа енергия, променяща компонентите ѝ, при горивната клетка е налице изчерпване на горивото. Единственият начин за презареждане на горивна клетка е повторното ѝ зареждане с гориво от типа, който тя използва. Последното е особено важно, защото всъщност има няколко типа горивни клетки и всяка използва различно вещество за гориво, от което да произвежда електроенергия.

Поради голямата си ефективност и беземисионна работа (за разлика от текущо по-използваните горива като метан и природен газ, които отделят при горенето си въглероден диоксид), горивните клетки са много привлекателни за редица приложения. Единственият остатъчен продукт на водородната горивна клетка е водната пара. При все това, все още съществува проблемът за енергоемкия процес за производството на водород, който също води до замърсяване и все още изисква изкопаемо гориво, ядрена енергия или някакъв друг алтернативен добив на енергия. В това отношение не може да се каже, че водородната горивна технология може да намали зависимостта от изкопаемите горива.

Съществуват няколко типа горивни клетки, които се различават по конструкция и използвано гориво като: водородно/кислородна горивна клетка с протоно-обменна мембрана (ПОМГК, Polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC); директна метанолова горивна клетка (Direct-methanol fuel cell - DMFC); алкална горивна клетка (Alkaline fuel cell, AFC); фосфорно – киселинна горивна клетка (Phosphoric acid fuel cell, PAFC); горивна клетка със стопен карбонат (Molten carbonate fuel cell, MCFC); горивен елемент (клетка) със твърд оксиден електролит

(Solid oxide fuel cell, SOFC); регенеративна горивна клетка (RFC – Reverse fuel cell) [6-8].

Едно ново приложение на горивните клетки е т.нар. „комбиниране на топлина и енергия“ (combined heat and power, CHP), приложимо за цели сгради. В този случай горивната клетка се използва в непрекъснат режим за генериране както на електричеството, така и на топлина. Дори топлината се използва в по-голяма степен за отопление на сградата, а излишъкът от генерирано електричество се предава към енергийната мрежа.

Предимствата на горивните елементи могат да бъдат обобщени по следния начин: те елиминират замърсяванията, причинени от изгарянето на изкопаемите горива (единственият страничен продукт е вода); ако използваният H_2 идва от електролизата на водата се елиминират парниковите газове; не се нуждаят от конвенционално гориво; имат по-висока ефективност от дизеловите или газови двигатели; повечето от горивните елементи работят по-тихо в сравнение с ДВГ; нискотемпературните горивните елементи имат ниско топлопленасяне; експлоатационното време е много по-дълго отколкото на батериите; нямат „ефект на паметта“, когато те се презареждат; опростена поддръжка, тъй като те имат малко движещи се части в системата.

Към недостатъците на горивните елементи могат да се отнесат: захранването им с гориво е все още проблем, тъй като производството, транспортирането, разпределението и съхраняването на H_2 е трудно; зареждането и времето на стартиране на превозните средства е по-дълго и пробегът е по-кратък в сравнение с традиционните горива и коли; те са с по-големи габарити в сравнение с кореспондиращите батерии или двигатели, но техният размер се намаля с развитието им; някои от горивните елементи използват скъпи материали; технологията за тяхното получаване все още е ненапълно развита и сравнително малко продукти са налични на пазара.

Изследванията по технологията на получаване и експлоатация на горивните елементи в България, са свързани много често с начина на синтез, тяхното охарактеризиране и приложение на нови синтетични материали.

Христов и сътр. [9] представят конструкция на експериментална горивна клетка, работеща с гориво, разтворено в алкален електролит. Предложената горивна клетка се състои от три последователни слоя. Тази клетка е с много по-ниска цена и експлоатацията и е максимално безопасна, тъй като горивото се разтваря в електролита и няма нужда да работи със състен или кондензиран водород. Тя притежава и някои други предимства: не се използват благородни метали като катализатори; експлоатация при температура на околната среда; повечето; изключително безопасни и полезни за демонстриране на принципите на горивните клетки и др.

Като електрокатализиращ катод и анод са изследвани в [10] материали абсорбиращи водород (главно AB_5 метало-хидридни съединения) и $CoNiMnB$ [11] (електроутаител), което ги прави подходящи за прилагане в директна борохидридна горивна клетка (Direct Borohydride Fuel Cells).

Използването на богати на водород съединения, като например алкални борохидриди, е едно възможно решение на проблема, свързан с безопасността при съхранение и транспортиране на водород. Поради тази причина са изследвани процесите, които протичат в системата от AB_5 метал хидриден електрод/натриев борохидриден електролит. Получените резултати позволяват да се изберат подходящи условия за прилагане в директна борохидридна горивна клетка [12].

Митов и сътр. [13] са разработили прототип на горивна клетка за демонстрация и обучение. На базата на различни експерименти е подготвено ръководство и образователна програма за изучаване на горивни клетки и технологиите свързани с получаване на „зелена“ енергия за студенти в България.

Синтезиран е катализатор чрез отлагане-утаяване на Au-хидроксид върху торий с цел проложението му в горивни клетки. Катализаторът показва изключително висока каталитична активност при възможно най-ниската температура за извършване на вода-газ реакция при експерименталните условия. Измерената степен на преобразуване на CO при 393 K е 84% [14].

Vladakovic и сътр. [15] охарактеризират PtRu катализатор върху мембрана-електрод в специална електро-химична клетка – cyclone flow cell. Същите, изследват кинетиката на окисление на метанол при използване на посоченият по-горе катализатор и установяват влиянието на скоростта на потока (10-20 l/h), концентрацията на метанол (0.03-3 M) и температурата (22-61°C) [16].

Kozhukharov и сътр. [17] правят обзор на патентите свързани с развитието на SOFC в САЩ, Япония, Германия и още девет други страни. Предмет на това изследване са компании, университети и институти, които участват активно в областта на SOFC. Вниманието е фокусирано главно върху алтернативни композиции и напреднали методи, които се прилагат главно за производство на материали за катода (въздушен електрод). Посочени са приоритетите на водещите компании в света, по отношение развитието на SOFC технологии.

С цел приложението им като материали за аноди в твърдо оксидни клетки (SOFC) са извършени изследвания на проби от La-Sr-Ti-O система. Измерванията на проводимостта показват, че само пробата $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ притежава подходящи електрохимични свойства. Този състав може да се използва в комбинация с други оксиди, за производство на нови композитни материали с приложение като анод в SOFC, работещи при средни и високи температури (700–1000°C). Останалите материали със състав различен от по-горе посочения с оглед на високата си проводимост при ниски температури, биха могли да бъдат подходящи за нискотемпературни SOFC, работещи при температури от около 600°C. Установено е, че всички композиции притежават добре дефинирана структура, подходяща за приложение в SOFC аноди [18].

Синтезирани и охарактеризирани са материали на основа Ti-O с цел използването им като аноди в SOFC [19]. Анализите показват, че всички композиции притежават подходяща микроструктура и представляват потенциални материали подходящи за изработване на аноди за SOFC.

Разгледано е развитието на електроди за дифузия на газ за горивни клетки и хибридни метални – въздух батерии. Подробно е разгледано прилагането на нови материали, особено PEM. Обсъдени са обещаващи нови композитни материали на основата на въглеродни нанотръби и протон проводящи полимери [20].

Различни типове горивни клетки, някои техни параметри и възможността за използването им в електромобили са представени в [21]. 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.

Направен е преглед на използването на микроорганизми като биокатализатори в микробиологични горивни клетки. Достъпните източници на горива и умерените експлоатационни условия ги правят обещаващи в областта на възобновяемата енергия, пречистване на отпадъчни води и т.н. [22].

Представена е процедура за изчисляване на преобразуваната енергия на системи, които включват fuel cell combined cycles (FCCC) подсистеми, използващи биомаса и/или изкопаеми горива. Резултатите показват, че такива системи, използващи възобновяеми горива, са икономически изгодни, главно поради високата енергийна ефективност на разглежданите системи [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Водородните технологии предлагат едни от най-привлекателните алтернативни методи за получаване на енергия, в отговор на решаване на проблемите на човечеството, свързани с изчерпване на природните горива и изхранване на нарастналото население. В тази насока се налага нуждата от изграждане на т. нар. «водородна инфраструктура», която включва: получаване, пренасяне и съхранение на водород.

В доклада се подчертават предимствата и недостатъците при разработване и използване на горивните елементи, като част от водородните технологии и един от възможните начини за получаване на енергия. Поради значителната си ефективност горивните елементи предлагат редица предимства, в сравнение с други източници на енергия. Технологията за тяхното получаване и приложение все още не е напълно развита, поради което същите са сравнително скъпи и недостатъчно използвани.

Благодарност

Авторите изказват благодарност за финансовата подкрепа на НИС към Университет "Проф д-р Асен Златаров", Бургас (гранд ОУФ – НИ - 05/2011), за настоящите изследвания !

ЛИТЕРАТУРА

1. Serra, J. "Alternative Fuel Resource Development", Clean and Green Fuels Fund, (2006).
2. Bilgen, S. and K. Kaygusuz, *Renewable Energy for a Clean and Sustainable Future*, Energy Sources 26, 1119 (2004).
3. Vielstich, W., et al. (eds.) (2009). *Handbook of fuel cells: advances in electrocatalysis, materials, diagnostics and durability*. 6 vol. Hoboken: Wiley, 2009.
4. Gregor Hoogers (2003). *Fuel Cell Technology – Hand Book*. CRC Press.
5. James Larminie and Andrew Dicks (2003). *Fuel Cell Systems Explained, 2nd Edition*. John Wiley and Sons.
6. Frano Barbir. *PEM Fuel Cells-Theory and Practice*. Elsevier Academic Press.
7. Nigel Sammes, Alevtina Smirnova, Oleksandr Vasylyev (2005). "Fuel Cell Technologies: State and Perspectives". *NATO Science Series, Mathematics, Physics and Chemistry 202*: 19–34.
8. Steele, B.C.H., Heinzel, A. (2001). "Materials for fuel-cell technologies". *Nature* 414 (Nov 15): 345–352.
9. Hristov S., Y. Petrov, A. Kaisheva, R. Boukoureshtlieva, Research and selection of materials for a experimental borohydride fuel cell construction, Proceedings of the International Workshop "Portable and Emergency Energy Sources – from Materials to System", 16-22 September, Primorsko, Bulgaria, 2005.
10. Mitov M., R. Rashkov, S. Hrsitov, A. Kaisheva, A Novel Approach to the Fuel Cell Technology, Proceedings of the Third International Scientific Conference – FMNS2009, 3 – 7 June 2009, Faculty of Mathematics and Natural Science, VOLUME 2, South-West University "Neofit Rilski" Blagoevgrad, 3-11.
11. Hristov G., R. Rashkov, Y. Hubenova, M. Mitov, Potential application of novel CoNiMoW nanocomposites in a hybrid direct borohydride fuel cell – hydrogen-on-demand system, SIZEMAT2, September 19-21, Nessebar, Bulgaria, 2010.
12. Hristov G., E. Hristova, M. Mitov, Investigation of Metal Hydride Electrodes for Application in Direct Borohydride Fuel Cells, Proceedings of the Third International Scientific Conference – FMNS2009, 3 – 7 June 2009, Faculty of Mathematics and Natural Science, VOLUME 2, South-West University "Neofit Rilski" Blagoevgrad, 168-175.

13. Mitov M., Y. Hubenova, S. Manev, Demonstration Fuel Cell in Chemical Educationp In: Proceedings of International Scientific Conference FMNS-2009, Blagoevgrad, Volume 1, 244-249.

14. Tabakova T., V. Idakiev, K. Tenchev, F. Boccuzzi, M. Manzoli, A. Chiorino, Pure hydrogen production on a new gold-thoria catalyst for fuel cell applications, Applied Catalysis B: Environmental, 63, 94-103, 2006.

15. Vidaković T., M. Christov, K. Sundmacher, The use of CO stripping for in situ fuel cell catalyst characterization, Electrochimica Acta, 52, 5606-5613, 2007.

16. Vidakovic T., M. Christov, K. Sundmacher, Rate expression for electrochemical oxidation of methanol on a direct methanol fuel cell anode, Journal of Electroanalytical Chemistry, 580, 105-121, 2005.

17. Simeonov S., M. Machkova, V. Kozhukharov, Jean-Claude Grenier, Innovation aspects and analysis in SOFCs research and development: patents state-of-the-art, Научни трудове на Русенския Университет, т. 49, серия 9.1, 8-12, 2010.

18. Tsvetkova Y., V. Kozhukharov, Synthesis and study of compositions of the La-Sr-Ti-O system for SOFCs anode development, Materials and Design, 30, 206-209, 2009.

19. Kozhukharov V., Y. Tsvetkova, Synthesis and study of Ti-O based materials for SOFC anode applications, 10th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-X), Vol. 7, Issue 1, 1631-1638, Nara, Japan, 2007.

20. Budevski E., Structural aspects of fuel cell electrodes, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Vol. 5, Issue 5, 1319-1325, 2003.

21. Евтимов Ив., Р. Иванов, Горивните клетки и перспективата за използването им в електромобилите, Научни трудове на Русенския Университет, т. 48, серия 4, 100-107, 2009.

22. Babanova S., Y. Hubenova, M. Mitov, Biofuel Cells – Alternative Power Sources, Proceedings of the Third International Scientific Conference – FMNS2009, 3 – 7 June 2009, Faculty of Mathematics and Natural Science, VOLUME 2, South-West University “Neofit Rilski” Blagoevgrad 24-30.

23. Varbanov P., F. Friedler, P-graph methodology for cost-effective reduction of carbon emissions involving fuel cell combined cycles, Applied Thermal Engineering, 28, 2020-2029, 2008.

За контакти:

Доц. д-р Димитър Георгиев, Катедра “Технология на материалите и материалознание”, Университет “Проф д-р Асен Златаров”, Бургас, тел.: 056-858 230, e-mail: dgeorgiev@btu.bg.

Проф. д-р Богдан Богданов, Катедра „ТВНВС”, Университет “Проф д-р Асен Златаров”, Бургас, тел.: 056-858 203, e-mail: b_bogdanov@abv.bg.

Проф. д-р Георги Костов, Катедра „ОХТ”, Университет “Проф д-р Асен Златаров”, Бургас, тел.: 056-858 223.

Гл. ас. д-р Димитрина Кирякова, Катедра „Технология на материалите и материалознание”, Университет “Проф д-р Асен Златаров”, Бургас, тел.: 056-858 230, e-mail: dimitrinakoleva@yahoo.com.

Докладът е рецензиран