



## **ВИДОВЕ ГОРИВНИ КЛЕТКИ**

**Илиян Славов, Веселин Найденов, Миглена Славова\***

[ilianslavov73@gmail.com](mailto:ilianslavov73@gmail.com), [v\\_naidenov@vtu.bg](mailto:v_naidenov@vtu.bg),

[m Slavova@vtu.bg](mailto:m Slavova@vtu.bg)

*Висше транспортно училище „Тодор Каблешков“*

*ул. „Гео Милев“ 158, София 1574*

*\*Българска академия на науките, ул. „Акад. Г. Бончев“, бл.10, 1113 София,  
РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ*

**Ключови думи:** електролити за горивни клетки, видове горивни клетки, възобновяема енергия

**Резюме:** Горивната клетка извършва процес, обратен на електролизата: взаимодействат водород и кислород, при което се генерира електричество и се образува вода – единственият отпаден продукт. В горивните клетки горивото, обикновено водород, се подава към анода, където отдава електрони. Те преминават към катода по външна верига - протича ток. Кислородът се подава от страната на катода, където получава електрони. В зависимост от типа на горивната клетка, водата се образува от протони и кислородни йони от страната на анода или катода. От образуваната вода може отново да се получи водород, като се използва електролизатор, захранван от възобновяеми енергийни източници. Това прави енергията, получена от горивните клетки възобновяема и чиста.

Поради високата ефективност и екологичност на горивните клетки, те се приемат като нов енергиен ресурс в практически приложения. Има осем вида комерсиални горивни клетки. Повечето видове се захранват с водород, но има и такива, използващи други горива, например амоняк и метанол могат да се използват директно, съответно в Direct Ammonia Fuel Cells (DAFCs) или Direct Methanol Fuel Cells (DMFCs). Метанът също може да се използва като гориво в твърдооксидни горивни клетки.

Приложенията на системите с горивни клетки са най-вече в производството на електроенергия и задвижването на транспортни средства. Също така може да се получи мултигенерация на електроенергия, топлина, вода и други продукти.

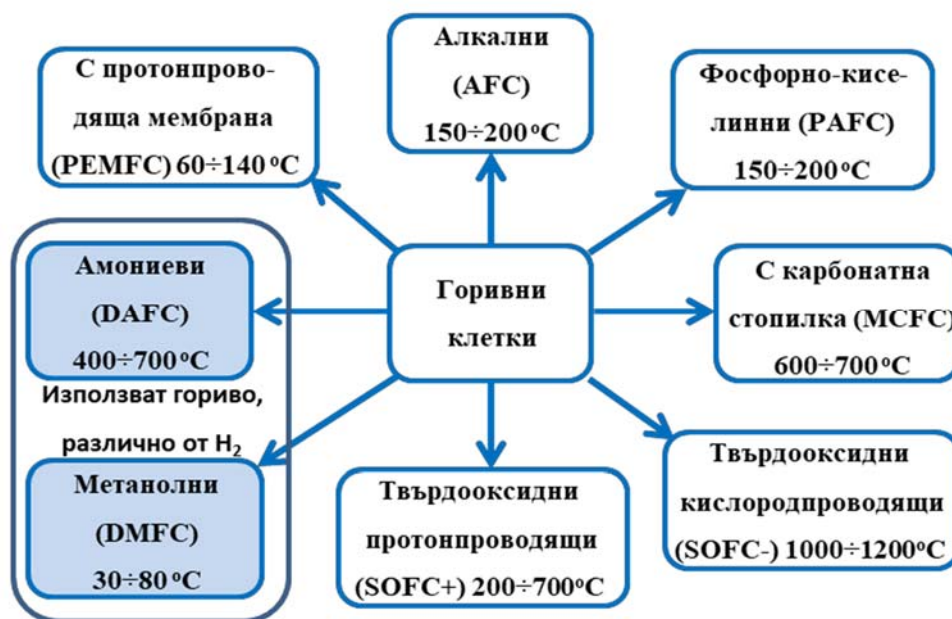
### **ВИДОВЕ ГОРИВНИ КЛЕТКИ:**

С навлизането в 21<sup>-ви</sup> век е по-спешно от всякога да се отговори на енергийните и екологичните проблеми в глобален мащаб, например замяната на двигателите с вътрешно горене с електродвигатели, захранвани с горивни клетки води до втвърдяване на механичната характеристика и подобряване на динамичните свойства на машините[1]. Основните предизвикателства са задоволяване на енергийните нужди и намаляване на глобалното затопляне. Решаването им трябва да се разглежда в

дългосрочен план.

Водородът предлага решение за декарбонизиране на отраслите с най-висока интензивност на емисиите, разчитащи на ископаеми горива, както и балансиране на променливата възобновяема енергия. Ключови елементи на водородната икономика са развитието на устойчиво производство на водород и ефективни системи с горивни клетки. Устойчивите методи за производство на водород трябва да се прилагат в голям мащаб. По този начин може да се генерира и временно съхранява енергия в достатъчно количество, гарантиращо производството на нужното количество електричество. За генериране на енергия водородът може да се подава директно към горивните клетки. При това единствения отработен газ е водна пара, абсорбираща се от природата без вредно въздействие. Други основни приложения на водорода са за производство на метанол и амоняк, които също могат да се използват директно като горива в горивните клетки.

Горивната клетка извършва процес, обратен на електролизата: взаимодействат водород и кислород, при което се генерира електричество и се образува вода-единствения отпаден продукт. В горивните клетки горивото, обикновено водород, се подава към анода, където отдава електрони. Те преминават към катода по външна верига- протича ток. Кислородът се подава от страната на катода, където получава електрони. В зависимост от типа на горивната клетка, водата се образува от протони и кислородни йони от страната на анода или катода. От образуваната вода може отново да се получи водород, като се използва електролизатор, захранван от възобновяеми енергийни източници. Това прави енергията, получена от горивните клетки възобновяема и чиста [2].

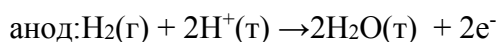


Фиг. 1. Комерсиални видове горивни клетки

Има осем вида комерсиални горивни клетки (фиг.1.):

Специфичното за горивните клетки с протонпроводяща мембрана (PEMFC) е твърдият полимерен електролит, обикновено означаван като протонпроводяща мембрана.

Полуреакциите, протичащи на електродите на PEMFC са:



Електролитът е много тънък и позволява протонна проводимост, преминаваща през междинно образуване на хидрониеви йони:  $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$ . Това изисква мембраната винаги да е омокрена, което е основен проблем на PEMFC. Ефективността на комерсиалните PEMFC е над 55%. За да се намалят омичните загуби, се използва сандвичев тип конструкция: от двете страни на протонпроводящата мембрана се поставят порести планарни електроди, образуващи мембранен електроден пакет. Електродите се покриват с катализатори от благороден метал, проектирани така, че да се образува тройнофазова граница между твърдия каталитичен център, течността и газообразните реагенти. Каталитичният център трябва да бъде в пряк контакт с електрода, за да се гарантира, че електроните се доставят към или от мястото на реакцията. Предпочитаният катализатор е Pt. Примеси от въглеродни оксиди във водорода незабавно отравят катализатора. Поради това са необходими сложни системи за пречистване на горивото за PEMFC.

На електродите на **фосфорно-киселинните горивни клетки (PAFC)** протичат същите електродни полуреакции като при PEMFC. Протоните са носители на заряд през кисел електролит, а на катода се образува вода. Разликата е в електролита – в PAFC е чиста фосфорна киселина под налягане, която е с много ниска летливост при специфичните работни температури. На търговско ниво PAFC са най-добре разработените горивни клетки за мегаватови диапазони - до 25 MW. PAFC не са чувствителни към наличието на  $\text{CO}_2$  във въздушния поток [4]. Устройството е подобно на това на PEMFC. Течният електролит е стабилизирани в твърда матрица от силициев карбид (SiC). Благодарение на това, загубите на електролит поради изпаряване са сведени до минимум, така че не се налага допълване на киселина. SiC-матрицата се състои от частици с микрометров размер, които намаляват омичните загуби. Електродите са с планарна геометрия, изработени от политетрафлуоретилен с Pt-катализатор.

**Твърдооксидните горивни клетки с протонна проводимост (SOFC+)** са сравнително нова комерсиална технология. Електродните полуреакции при тях са същите като тези при PEMFC. Електролитът обаче е протонопроводим слой от метален оксид (най-често бариеви оксиди, като  $\text{BaCeO}_3$ ), поставен между два порести планарни електрода. Важно предимство на SOFC+ е възможността протоните да мигрират от анода към катода. В резултат на това образуването на вода е на катода. Следователно е възможно пълното оползотворяване на водорода в SOFC+, имащо пряко значение за увеличаване на простотата и компактността на системата, като се елиминира необходимостта от доизгаряне на горивото. Освен това, тъй като целият водород реагира електрохимично на катода, не се образуват  $\text{NO}_x$  и емисиите са само от пара и азот, т.е. те са чисти.

**Алкалните горивни клетки (AFC)** имат малко по-добра ефективност от PEMFC, над 60%. Тези системи са използвани в космическите програми на НАСА с голям успех, тъй като осигуряват отлична стабилност. Изискванията към катализатора на AFC не са толкова строги колкото за PEMFC. Могат да се използват евтини катализатори на базата на никел. Електролитът е разтвор на калиева основа (KOH, 30–40w%). Най-добрата конструкция на AFC е с циркулиращ течен електролит, въпреки че съществуват варианти, използващи матрица, в която е поместен електролита. При  $\text{AFCN}_2$  прониква през порест анод и водата се генерира на границата електрод-електролит. Генерираната вода се отстранява от системата чрез електролита. Концентрацията на KOH се възстановява във външно устройство чрез елиминиране на водата. След това електролитът се връща в клетката, където влиза в контакт с катода.

Полуреакциите са както следва:



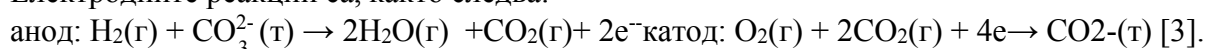
Един от основните проблеми с електролита се дължи на спонтанното му карбонатиране: въздухът, подаван към анода, както и водородното гориво, съдържат известно количество  $\text{CO}_2$ . При попадането на  $\text{CO}_2$  в електролита, той реагира с  $\text{OH}^-$  и образува карбонат:  $\text{KOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3$ . Изчерпването на  $\text{KOH}$  силно разгражда електролита.

**Твърдооксидните горивни клетки с кислородна проводимост (SOFC-)** също са утвърдена технология. Техният електролит е твърд слой от итриево стабилизиран цирконий, който работи при високи температури ( $\approx 1000^\circ\text{C}$ ). Това осигурява важни предимства за SOFC-: евтини са; имат дълъг живот; не използват катализатори от благороден метал. При този вид горивни клетки е улеснено вътрешното преобразуване на алтернативни горива (напр. метан, синтетичен газ, метанол, амоняк) във водород. Отработените газове са с висока температура, която може да се преобразува в допълнителна мощност или да се използва за отопление.

По време на работа на анода се изразходва водород и се генерира пара. Поради това парциалното налягане на водорода намалява. Като следствие от ниското парциално налягане на водорода, кинетиката на реакцията се влошава и единственото решение за компенсиране на този ефект е доставянето на водород в излишък. След това излишният водород трябва да се изразходва. Това може да стане по много начини. Един често срещан метод е изгарянето на излишния водород в камера за последващо изгаряне, като освободената топлина се възстановява или преобразува в работа от газова турбина. Така при изгарянето на водород с въздух се образуват определени количества  $\text{NO}_x$ . Полуреакциите за SOFC са същите като тези при AFC.

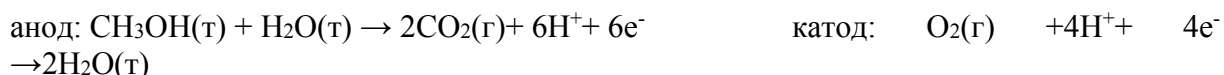
Процесите на SOFC- са до някъде подобни на SOFC+, с изключение на това, че подвижните йони са различни. И в двата вида, твърдият електролит е притиснат между порести планарни електроди. Фактът, че няма налична течност, е предимство за дизайна, тъй като протичат само двуфазни процеси твърдо вещество-газ. Разработен е дизайн на пореста тръбна клетка, като горивото се подава от външната страна и окислителят от вътрешната, но планарният дизайн с биполярни плочи е предпочитаният избор.

**Горивните клетки с разтопен карбонат (MCFC)** имат ефективност над 60. Освен това MCFC може да се използва в когенерационни системи, като в този случай ефективността на използване на горивото може да надхвърли 85%. Неизползват скъпи катализатори, а Ni-базирани. Евтините въглеродни електроди работят много добре при високите работни температури, специфични за тези горивни клетки. Електролитът е карбонатна стопилка, най-често от литиевокалиев или литиевонатриев карбонат, който е стабилизиран в пореста матрица на основата на алуминиев оксид, например  $\text{LiAlO}_2$  с вложка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ефективността на клетката е  $\approx 55\%$ . По-голяма ефективност може да се постигне с интегрирана система, използваща енергията на отработените горещи газове ( $\text{CO}_2$ ипара). Предимство е, че тази горивна клетка е нечувствителна към  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ . Издръжливостта на горивната клетка е ниска, тъй като електролитът е силно корозивен. Електродните реакции са, както следва:



**Горивни клетки, директноизползващи метанол (DMFC)** са с протонно проводящ полимерен електролит и работят със смес метанол-вода 1:1. Тези

нискотемпературни горивни клетки са компактни и съхраняват енергия с висока плътност. Електродните реакции за DMFC са, както следва:



Технологията на PEMFC е напълно приложима за DMFC. Основната разлика е течното гориво. Тъй като водата се образува на катода, а горивото, подавано на анода, изисква вода, рециклирането ѝ е много важно. Друго предизвикателство е смесването на метанола с водата, което се постига чрез използване на по-дебели, модифицирани или композитни мембрани, съставени от няколко вида полимери. Като следствие от тези проблеми ефективността на DMFC е  $\approx 30\%$  [5].

**Директни амонячни горивни клетки (DAFC)** са от тип SOFC+. На анода се подава газообразен амоняк като източник на водород, където се разлага термokatалитично и генерира протони, дифундиращи през порестия електролит. Водата се образува на катода, където протоните срещат кислорода. Достижимата ефективност на DAFC е от порядъка на SOFC+, захранван с водород, т.е.  $>55\%$ . Полурациите на системата са:



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поради високата ефективност и екологичност на горивните клетки, те се приемат като нов енергиен ресурс в практически приложения. Има осем вида комерсиални горивни клетки. Повечето видове се захранват с водород, но има и такива, използващи други горива, например амоняк и метанол могат да се използват директно, съответно в Direct Ammonia Fuel Cells (DAFCs) или Direct Methanol Fuel Cells (DMFCs). Метанът също може да се използва като гориво в твърдооксидни горивни клетки [7]. Приложенията на системите с горивни клетки са най-вече в производството на електроенергия и задвижването на транспортни средства [8] и други приложения, като битови и офисни инсталации, автоматизирани складове [9] и др. Също така може да се получи мултигенерация на електроенергия, топлина, вода и други продукти.

## ЛИТЕРАТУРА:

- [1] Петков Б.Г. - "Динамичен анализ на подбивния агрегат на траверсopодбивна машина с циклично действие", н.сп. „Механика, транспорт, комуникации” – н.сп., бр.1, 2014 г., ISSN 1312 – 3823
- [2] M Slavova, R Tomova, Hydrogen – most environmentally friendly fuel, Chemistry: Bulgarian Journal of Science Education, 29/2 (2020) 259-268.
- [3] LCarrette, KA Friedrich, UStimming, Fuelcells-fundamentalsandapplications, FuelCells,1/1(2001)5-39, [https://doi.org/10.1002/1615-6854\(200105\)1:1<AID-FUCE5>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/1615-6854(200105)1:1<AID-FUCE5>3.0.CO;2-G).
- [4] I. Dincer, C. Zamfirescu, Advanced power generation systems, Chapter4-Hydrogenandfuel cellsystems, Elsevier, 2014, 143-199, ISBN978012383605, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-383860-5.00004-3>.
- [5] M. Romagnoli, V.Testa, Perspective chapter: Methanolasafuel for direct methanol fuelcells–Principlesandperformance.Methanolfuelintransportationsectorandfuel cells.IntechOpen;2023. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.1002872>.

[6] Ibrahim Dincer, Osamah Siddiqui, Chapter3-Type soffuels, Editor(s): Ibrahim Dincer, Osamah Siddiqui, Ammonia fuelcells, Elsevier, 2020, Pages 33-76, ISBN9780128228258, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822825-8.00003-7>.

[7] д-р инж. ИванГанчев, Модул за регулиране наналягането на газовиинсталации, Научно списание наВТУ – статия №2451,бр.1, 2024г.

[8] M Slavova, Ecological transport - what is hydrail?, Mechanics Transport Communications - Academic journal, 17/3 (2019) IX14-17

[9] Boris Petkov, Boyka Krastanova – About the automated storage systems for palletes - The Eurasia Proceedings of Science, Technology, Engineering & Mathematics (EPSTEM), Volume1, Pages 208-212, ISSN: 2602-3199 (Int. Conference on Technology, Engineering and Science, Antalya, Turkey, 2017, 2017г.)

## TYPES OF FUEL CELLS

**Iliyan Slavov, Veselin Naydenov, Miglena Slavova\***

[ilianslavov73@gmail.com](mailto:ilianslavov73@gmail.com), [v\\_naydenov@vtu.bg](mailto:v_naydenov@vtu.bg), [m Slavova@vtu.bg](mailto:m Slavova@vtu.bg)

**Todor Kableshkov University of Transport  
Sofia, 158 Geo Milev Str.**

**\*Bulgarian Academy of Sciences,  
THE REPUBLIC OF BULGARIA**

**Key words:** *electrolytes for fuel cells, types of fuel cells, renewable energy*

**Abstract:** *A fuel cell performs the opposite process of electrolysis: hydrogen and oxygen interact, generating electricity and forming water, the only waste product. In fuel cells, the fuel, usually hydrogen, is fed to the anode, where it gives off electrons. They pass to the cathode through an external circuit - a current flows. Oxygen is supplied from the cathode side where it receives electrons. Depending on the type of fuel cell, water is formed from protons and oxygen ions on the anode or cathode side. Hydrogen can be produced from the water produced again using an electrolyser powered by renewable energy sources. This makes the energy obtained from fuel cells renewable and clean.*

*Due to the high efficiency and environmental friendliness of fuel cells, they are accepted as a new energy resource in practical applications. There are eight types of commercial fuel cells. Most types are powered by hydrogen, but there are also those using other fuels, for example ammonia and methanol can be used directly, in Direct Ammonia Fuel Cells (DAFCs) or Direct Methanol Fuel Cells (DMFCs) respectively. Methane can also be used as a fuel in solid oxide fuel cells.*

*Applications of fuel cell systems are mostly in power generation and vehicle propulsion. Multigeneration of electricity, heat, water and other products can also be obtained.*