

## ГОРИВА ЗА ГОРИВНИ КЛЕТКИ

Илиян Славов<sup>1</sup>, Галина Петкова<sup>1</sup>, Миглена Славова<sup>1,2</sup>  
[ilianslavov73@gmail.com](mailto:ilianslavov73@gmail.com), [gpetkova@vtu.bg](mailto:gpetkova@vtu.bg), [m Slavova@vtu.bg](mailto:m Slavova@vtu.bg)

1. *Висше транспортно училище „Тодор Каблешков”*  
гр. София, ул. Гео Милев 158,
2. *Институт по електрохимия и енергийни системи – БАН,*  
гр. София, ул. Акад. Георги Бончев, бл.10, БЪЛГАРИЯ

**Ключови думи:** горива за горивни клетки, водород, амоняк, метанол

**Резюме:** Водородът е добър енергиен вектор, тъй като използването му в горивни клетки води до образуване на един единствен отпаден продукт - вода. Въпреки това съхранението на водород остава голямо предизвикателство, което ограничава приложението на горивните клетки, както в електрически превозни средства, така и за стационарно електрозахранване. Алтернативно, водородът може да се съхранява в някои леки химични съединения, като амоняк, метанол, етанол и др. Всички те могат да се използват като горива за горивни клетки, като амонякът е с най-добър потенциал.

Амонякът е отличен материал за съхранение на водород, тъй като не съдържа въглерод и следователно няма емисии на  $CO_2$ , когато се използва като гориво. Много по-енергийно ефективно и много по-евтино е да се произвежда, съхранява и доставя водород под формата на  $NH_3$ , отколкото като компресиран и/или течнен водород. Съществува изградена инфраструктура за амоняк, докато за водорода тепърва трябва да се изградят нови газстанции, което е свързано с големи инвестиции. Освен това, комбинацията от производство на амоняк, използвайки възобновяема енергия и следващото му използване за производство на енергия ще формират ключови части от икономиката в бъдеще.

### КАКВО СА ГОРИВНИТЕ КЛЕТКИ?

Горивните клетки са устройства, в които химическата енергия се преобразува директно в електрическа. В анодната им част водородът се разделя на електрони и водородни катиони. Електроните преминават по външната верига, осигурявайки електричество, и достигат до катодния участък, където се свързват с кислорода от въздуха, образувайки кислородни аниони. Свързването на водородните катиони с кислородните аниони води до образуването на единствения отпаден продукт – вода. При този процес се отделя и голямо количество топлина, но въпреки това в горивните клетки нищо не гори, а наименованието им идва от факта, че използват гориво [1].

Въпреки, че в същността на процесите, протичащи в горивните клетки, участват водород и кислород, има различни видове горива, които са изследвани за приложение в горивни клетки, като в **таблица 1** е направено сравнение на различни свързани с енергията свойства на различните видове горива [2]. Възможността за използване на

различни видове горива в устройства с горивни клетки налага съобразяване на различни параметри, като налягане, температура и др., свързани с ефективността и безопасността на реакторите, отделящи водорода от съответното гориво [3, 4].

**Таблица 1. Характеристики на различни горива, използвани в горивни клетки.**

Гориво	H <sub>2</sub> плътност (kg H <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> )	Обемна плътност (kg/L)	Максимална топлина на изгаряне (MJ/kg)	Базова енергийна плътност (MJ/L)	Реформирана енергийна плътност (MJ/L)	Максимален коефициент на компресия
Водород	70	0.07	141.9	9.9	9.9	–
Амоняк	136	0.76	22.5	15.3	13.6	50:1
Метанол	98	0.79	22.7	17.9	10.2	19:1
Етанол	102	0.78	29.7	23.4	9.1	19:1

### **ВОДОРОДЪТ КАТО ГОРИВО ЗА ГОРИВНИ КЛЕТКИ:**

Водородът, с химична формула H<sub>2</sub>, е най-известното гориво за горивни клетки. Горивните клетки привлякоха първо вниманието на транспортния сектор, поради характеристиките на водорода като гориво: газ, с най-ниското молекулно тегло; едно от най-разпространените вещества на земята; нетоксичен и без мирис. Въпреки това, един от основните проблеми е безопасността - в присъствието на кислород е лесно запалим. Освен това, водородът има температура на кипене 252,87°C, т.е. компресирането и съхранението му е предизвикателство. В системите с водородни горивни клетки, като превозни средства или стационарни генератори на електроенергия, са необходими или криогенни техники за втечняване на произведения водород, или високи налягания за съхраняване на достатъчни количества водород, тъй като плътността на водорода при атмосферно налягане е само 0,08209 kg/m<sup>3</sup>. Тази стойност е по-ниска от плътността на въздуха при стандартни условия - 1,2 kg/m<sup>3</sup>. При налягане от 100 бара и температура 25°C плътността на водорода е 7,8 kg/m<sup>3</sup>. При високи налягания, например 800 бара, плътността на водорода се увеличава до 42,9 kg/m<sup>3</sup> при 25°C. Следователно, ако газообразният водород се компресира до налягане от 800 бара, 0,0429 kg гориво може да се съхранява в резервоар, с обем 1 L. Въпреки че водородът е с ниска обемна плътност, той осигурява най-подходящите характеристики за горивните клетки: висок потенциал на отворена верига и висока мощност, като различните видове водородни горивни клетки осигуряват различно количество енергия от 1m<sup>3</sup> гориво. Например, горивните клетки с полимерен електролит - най-разпространения тип в момента, както и фосфорно-киселите горивни клетки осигуряват потенциал на отворена верига приблизително 1,1 V, като теоретичният потенциал е 1,2 V. Твърдооксидните и алкалните горивни клетки осигуряват почти 1,0 V. Въпреки това, горивните клетки с полимерен електролит осигуряват значително по-висока плътност на мощността - 5kW/m<sup>3</sup>, следвани от горивните клетки с карбонатна стопилка - 2,6kW/m<sup>3</sup>. Твърдооксидните и фосфорно-киселите горивни клетки обикновено са с плътност на мощността съответно 1,9 и 1,5kW/m<sup>3</sup>. Тези резултати се дължи на усилията, положени през последните години, за разработване на иновативни, рентабилни и високоефективни горивни клетки с полимерен електролит. Въпреки това, характеристиките и при други видове горивни клетки се подобряват.

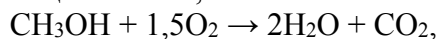
### **АЛКОХОЛИТЕ КАТО ГОРИВО ЗА ГОРИВНИ КЛЕТКИ:**

Нисшите алкохоли, метанол, етанол и пропанол, се използва директно като гориво в горивни клетки. Метанолът е с по-ниска цена от етанола, но етанолът е с по-ниска токсичност, както и по-голяма енергийна плътност. Тези горива се използват основно в двигатели с вътрешно горене, но се проучва и използването им в горивни клетки.

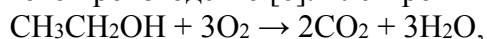
Метиловият алкохол, или метанолът, с химична формула  $\text{CH}_3\text{OH}$ , е тестван като алтернативно гориво в горивни клетки, директно използващи метанол. Основното предимство на метанола като заместител на водорода е неговата по-висока обемна плътност и по-голяма безопасност, което го прави по-лесен за транспортиране и съхранение. Ефективността на водородните горивни клетки обаче все още е по-висока от тази на горивни клетки. Директно използващи алкохоли. Това е една от причините метанолът да се използва само като среда за съхранение на водород. Водородът може да се съхранява химически под формата на смес водород/метанол и когато е необходимо, метанолът може да се сепарира, за да се получи необходимото количество водород.

В горивните клетки, директно използващи метанол входящото гориво обикновено е воден разтвор на метанол. Концентрацията на разтвора може да варира. Съществуващите горивни клетки от този вид са ограничени до приложения, при които са необходими не много високи мощности, дължащи се на ограниченията в потенциалите. Прилагат се в устройства с ниска консумация на енергия, като малки преносими електрически устройства, като камери или лаптопи. Вече са разработени и комерсиализирани зарядни устройства базирани на горивни клетки, директно използващи метанол. Използват се и във военни машини и оборудване поради почти безшумната им работа. Въпреки че тяхната изходна мощност не е толкова висока в сравнение с водородните горивни клетки, количеството енергия, съхранявано в единица обем метанол е по-високо от енергията, съхранявано в същия обем водород, поради ниската обемна плътност на водорода.

Работата на горивна клетка директно използваща метанол е подобна на тази на водородните горивни клетки по отношение на електрохимичните реакции, протичащи във водородна горивна клетка. Основната разлика е свързана с дисоциацията или превръщането на метанола във водород, който след това се подава към горивната клетка за генериране на енергия. Общата реакция на горивната клетка директно използваща метанол, е:



Етилов алкохол, или етанол, с химична формула  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , се използва в специално разработени горивни клетки, директно използващи етанол, вместо водород. Това води до относително висока енергийна плътност от  $8\text{kWh/kg}$ . Този вид горивните клетки използват конвенционалните мембранни с полимерен електролит, но образуването на  $\text{CO}_2$ , както и ниската скорост на електрохимично окисление на етанола създават проблеми. Горивните клетки с алкален електролит осигуряват по-добри характеристики: електрохимичното окисление на метанол води до по-благоприятно поляризационно поведение. Освен това, горивните клетки с алкален електролит дават възможност за използване на по-евтини катализатори от неблагородни метали. Разработени са и хибридни алкални и киселинни горивни клетки, използващи етанол, които обикновено използват електролити с катионообменна. Етанолът е по-перспективното гориво, в сравнение с метанола, заради по-ниската си токсичност и мащабното производство [6]. Електрохимичната реакция е:



като образуването на  $\text{CO}_2$  на анода се сериозен недостатък на този вид горивни клетки. Присъствието на големи количества  $\text{H}_2\text{O}$ -молекулите в етанола може да доведат до значително влошаване на характеристиките на горивните клетки. Въпреки че хидратацията на клетъчната мембрана е от съществено значение, прекомерната абсорбция на вода от мембраната е нежелателна и води до възникване на феномена на наводняване, наблюдаван при натрупване на вода около електродите. Това значително увеличава съпротивлението на клетките и намалява електрохимичната активност. Тъй

като водата е електропроводима, може да възникне и късо съединение, ако през мембраната протича вода между електродите. Прекомерната абсорбция на вода от полимерния материал води до разширяването на мембраната и проблеми със стабилността на клетката. Разширяването води и до допълнително понижаване на производителността на горивните клетки, т.е. необходимо е и разработването на ефективни системи за управление на водата.

### **АЛКАНИТЕ КАТО ГОРИВО ЗА ГОРИВНИ КЛЕТКИ:**

Алканите са семейство въглеводороди с обща формула  $C_nH_{2n+2}$ , използвани широко в различни индустриални и търговски приложения. Природният газ, който е широко използван в двигатели с вътрешно горене, съдържа голямо количество метан - първия член на това семейство съединения, с химична формула  $CH_4$ . През последните години нисшите алкани се изследват и като потенциални горива за горивни клетки.

Метанът е едно от най-важните въглеводородни горива, тъй като е наличен в голямо количество и може безопасно да се съхранява в газохранилища [7, 8]. В химическата промишленост природният газ се използва широко за производство на водород, въпреки че води до значителни количества въглеродни емисии. Метанът може да се използва директно като гориво във високотемпературни твърдооксидни горивни клетки за производство на електроенергия. Няколко са предимствата на производството на електроенергия чрез електрохимично преобразуване на природен газ с горивни клетки: над 60% ефективност; по-малко емисии на  $CO_2$ , който не съдържа примеси от други химични съединения, затрудняващи улавянето му. Освен това, горивните клетки работят с висока ефективност дори при ниски натоварвания и минимален шум, поради липсата на движещи се части [9].

### **АМОНЯКЪТ КАТО ГОРИВО ЗА ГОРИВНИ КЛЕТКИ:**

Както се вижда в таблица 1, амонякът има най-висока  $H_2$ -плътност на единица обем -  $136 \text{ kgH}_2/\text{m}^3$ , по-висока дори от тази на чистия водород -  $70 \text{ kgH}_2/\text{m}^3$ . Амонякът има и други предимства, като висока обемна плътност. Базовата енергийна плътност на амоняка не е с най-висока стойност, сравнено с останалите горива, но въпреки това реформираната енергийна плътност е с най-висока стойност. Благодарение на тези си характеристики, амонякът се счита за обещаващо алтернативно гориво. Това включва конкурентна енергийна плътност от  $4 \text{ kWh/kg}$ , осигуряваща значително предимство за използване като гориво за производство на електроенергия, включително за транспорт. Освен това, амонякът лесно се втечнява при атмосферно налягане поради температурата си на кипене, която е  $33,4^\circ\text{C}$ . Амонякът се счита за гориво, което може да осигури решения на предизвикателствата, свързани с водорода, възпрепятстващи развитието на водородната икономика. Амонякът има относително високо съдържание на водород - 17,7т. %.

**Таблица 2 Физичните свойства на амоняк и водород**

	Енергийна плътност (MJ/L)	Тегловен % $H_2$	Налягане (MPa)	Температура ( $^\circ\text{C}$ )	Плътност (g/L)
$H_2$ газ	0.9	100	10	25	7.7
$H_2$ течен	8.6	100	0.1	-253	71.3
$NH_3$ течен	12.9	17.7	1	25	603

В таблица 2 са представени физичните свойства на амоняка и водорода. Вижда се, че при стайна температура водородът има значително по-ниско енергийно съдържание на единица обем, въпреки че е под налягане от 10 MPa. Повишаване на плътността на водорода се постига чрез втечняването му. Течният водород е предпочитан за транспортиране и съхраняване, поради много по-голямата му обемна

плътност. Въпреки това, при атмосферно налягане са необходими много ниски температури от  $\approx 253^{\circ}\text{C}$ , за да се постигне втечняване то му. Амонякът има значително по-високи обемна и енергийна плътност в сравнение както с газообразния, така и с течния водород. Тъй като се свързва с желани характеристики като по-ниска запалимост, безвъглеродна природа, рентабилност и т.н., амонякът се счита за едно от най-обещаващите чисти горива в прилагането на водородната икономика. Освен това, като един от най-широко произвежданите химикали в световен мащаб, производството на амоняк включва добре установена индустриална инфраструктура, която може да осигури стабилно снабдяване [10].

Заедно с производството на електроенергия, амонякът, подобно на водорода, може да се използва и в системи за съхранение на енергия. Когато е наличен излишък от енергия, той може да се използва за синтезиране на амоняк и когато е необходима енергия, синтезираният амоняк може да се използва за генериране на електроенергия. Следователно по този начин амонякът действа като средство за съхранение на енергия. В допълнение към това, всяка молекула амоняк включва три водородни атома. По този начин може да се използва и като химическо средство за съхранение на водород.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ:**

Водородът е добър енергиен вектор, тъй като използването му в горивни клетки води до образуване на един единствен отпаден продукт - вода. Въпреки това съхранението на водород остава голямо предизвикателство, което ограничава приложението на горивните клетки, както в електрически превозни средства, така и за стационарно електрозахранване на фамилни и обществени сгради, автоматизирани складове [11] и др. Алтернативно, водородът може да се съхранява в някои леки химични съединения, като амоняк, метан, метанол, етанол и др. Амонякът е отличен материал за съхранение на водород, тъй като не съдържа въглерод и следователно няма емисии на  $\text{CO}_2$ , когато се използва като гориво. Безопасността обаче се счита за основен недостатък на използването на амоняк като гориво. Той е токсичен, но се открива от хората в концентрации от само 1 ppm. Безводният амоняк е по-лек от въздуха, след което има тенденция да се разпръсне в атмосферата.  $\text{NH}_3$  би бил толкова безопасен, колкото и използването на бензин като транспортно гориво. В сравнение с водорода, амонякът се транспортира по-лесно. Много по-енергийно ефективно и много по-евтино е да се произвежда, съхранява и доставя водород под формата на  $\text{NH}_3$ , отколкото като компресиран и/или втечнен водород. Съществува изградена инфраструктура за амоняк, докато за водорода тепърва трябва да се изградят нови газстанции, което е свързано с големи инвестиции. Освен това, комбинацията от производство на амоняк, използвайки възобновяема енергия и следващото му използване за производство на енергия ще формират ключови части от икономиката в бъдеще.

### **ЛИТЕРАТУРА:**

- [1] N. Sazali, W.N. Wan Salleh, A.S. Jamaludin, M.N. Mhd Razali, New Perspectives on Fuel Cell Technology: A Brief Review. Membranes (Basel), 10/5, 2020, 99, <https://doi.org/10.3390/membranes10050099>.
- [2] L. Carrette, KA Friedrich, U Stimming, Fuel cells - fundamentals and applications, Fuel Cells, 1/1, 2001, 5-39, [https://doi.org/10.1002/1615-6854\(200105\)1:1&t;5::AID-FUCE5&t; 3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/1615-6854(200105)1:1<&t;5::AID-FUCE5&t; 3.0.CO;2-G).
- [3] И. Ганчев, Модул за регулиране на налягането на газови инсталации, Механика, транспорт, комуникации, 10/1, 2021, 2168, ISSN 1312 – 3823.
- [4] I. Ganchev, Determination of the impact of the technological process on the performance of safety devices used in pressure facilities, SIS J, 86, 2024, 30-32,

<https://doi.org/10.5281/zenodo.13299416>.

[5] M Slavova, R Tomova, Hydrogen – most environmentally friendly fuel, Chemistry: Bulgarian Journal of Science Education, 29/2, 2020, 259-268.

[6] Б.Г. Петков, Динамичен анализ на подбивния агрегат на траверсоподобивна машина с циклично действие, Механика, транспорт, комуникации, 1, 2014, 0927, ISSN 1312 – 3823

[7] I. Ganchev, Reliability determination in the design of natural gas pressure regulating installations, Danish Sci J, 86, 2024, 75-78, <https://doi.org/10.5281/zenodo.13137397>.

[8] И. Ганчев, Изграждане на газорегулиращите пунктове за промишлени газови инсталации, работещи с природен газ, Механика, транспорт, комуникации, 20/2, 2022, 2220, ISSN 1312 – 3823.

[9] T. Baofeng, Q. Huiying, Y. Yanxia, Z. Tonghuan, L. Di, H. Shuna, Z. Fujun, S. Xin, C. Daan, C. Mojie, Effects of methane processing strategy on fuel composition, electrical and thermal efficiency of solid oxide fuel cell, Int J Hydr Energy, 46/ 52, 2021, 26537-26549, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.128>.

[10] I. Dincer, O. Siddiqui, Chapter 3 - Types of fuels, Editor(s): Ibrahim Dincer, Osamah Siddiqui, Ammonia fuel cells, Elsevier, 2020, 33-76, ISBN 9780128228258, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822825-8.00003-7>.

[11] B. Petkov, B. Krastanova – About the automated storage systems for palletes - The Eurasia Proceedings of Science, Technology, Engineering & Mathematics (EPSTEM), 1, 2017, 208-212, ISSN: 2602-3199 (Int. Conference on Technology, Engineering and Science, Antalya, Turkey).

## DIFFERENT TYPES OF FUEL CELLS

Iliyan Slavov<sup>1</sup>, Galina Petkova<sup>1</sup>, Miglena Slavova<sup>1,2</sup>  
[ilianslavov73@gmail.com](mailto:ilianslavov73@gmail.com), [gpetkova@vtu.bg](mailto:gpetkova@vtu.bg), [m Slavova@vtu.bg](mailto:m Slavova@vtu.bg)

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

2. *Institute of Electrochemistry and Energy Systems – BAS,  
10 Acad. Georgi Bonchev Str., Sofia,  
BULGARIA*

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

**Abstract:** *Hydrogen is a good energy vector, since its use in fuel cells leads to the formation of a single waste product - water. However, hydrogen storage remains a major challenge that limits the application of fuel cells, both in electric vehicles and for stationary power supply. Alternatively, hydrogen can be stored in some light chemical compounds, such as ammonia, methanol, ethanol, etc. All of these can be used as fuels for fuel cells, with ammonia having the wildest potential.*

*Ammonia is an excellent hydrogen storage material because it contains no carbon and therefore no CO<sub>2</sub> emissions when used as a fuel. It is much more energy efficient and much cheaper to produce, store and deliver hydrogen in the form of NH<sub>3</sub> than as compressed and/or liquefied hydrogen. There is an established infrastructure for ammonia, while for hydrogen new gas stations have yet to be built, which is associated with large investments. Furthermore, the combination of ammonia production using renewable energy and its subsequent use for energy production will form key parts of the economy in the future.*