

УДК 541.136

ПОРТАТИВНЫЙ ИСТОЧНИК ТОКА НА ОСНОВЕ ЩЕЛОЧНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С НЕПРЯМЫМ ОКИСЛЕНИЕМ БОРОГИДРИДА НАТРИЯ

А. В. Ладовский, Н. В. Коровин

ГОУ ВПО Московский Энергетический институт (технический университет)

E-mail: LadovskyAV@mpei.ru

Поступила в редакцию 07.05.10 г.

В данной работе описаны основные принципы, используемые при разработке портативного источника тока на основе топливных элементов с непрямым окислением борогидрида натрия, представлена принципиальная схема данного источника тока, а также описан механизм его работы. Предлагаемый источник тока обладает рядом достоинств по сравнению с существующими портативными источниками тока. Применение щелочных топливных элементов позволяет отказаться от дорогостоящего твёрдополимерного электролита, катализаторов и конструкционных материалов, что приведёт к существенному уменьшению стоимости устройства. Возможность осуществить рециркуляцию смеси водорода и водяного пара через анодные камеры батареи топливных элементов и картридж-генератор водорода позволит упростить конструкцию источника тока, а также уменьшить его массогабаритные характеристики. Проведённый расчёт удельных параметров источника тока показал, что его удельные параметры должны превышать удельные параметры литий-ионных аккумуляторов.

Ключевые слова: борогидрид натрия; щелочные топливные элементы; портативный источник тока; не прямое окисление топлива.

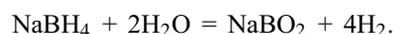
In this work the main principles used in the development of portable power source based on fuel cells with indirect oxidation of sodium borohydride are described, the general arrangement of this power source is shown, and its operating mechanism is described. The proposed power source has a number of advantages over existing portable power sources. The application of alkaline fuel cells enables to discard expensive solid-polymer electrolyte, catalysts and constructional materials that will lead to significant decrease of the power source cost. The ability to implement hydrogen and water mixture recirculation through the anode chambers of the fuel cell stack and hydrogen generator cartridge will enable to simplify the portable power source design and decrease its mass and dimension parameters. The carried out calculation of portable power source specific parameters showed that its specific parameters should exceed the parameters of lithium-ion batteries.

Key words: sodium borohydride; alkaline fuel cells; portable power source; indirect fuel oxidation.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наметилась тенденция к возрастанию энергетических потребностей портативных электронных устройств, которые получают всё более широкое распространение [1]. В качестве источников тока для таких устройств применяются никель-металлогидридные и литий-ионные аккумуляторы (ЛИА), которые имеют высокие параметры [2]. Однако аккумуляторы уже не могут обеспечить длительную непрерывную работу устройств, а их заряд требует наличия электрической сети. Решением этих проблем может стать создание портативных источников тока (ПИТ) на основе топливных элементов (ТЭ) со сменным картриджем для хранения топлива: метанола, этанола, борогидрида натрия и др. Удельные характеристики и время непрерывной работы таких ПИТ выше, чем параметры аккумуляторов. При выработке топлива осуществляется быстрая (не более минуты) замена картриджа [1]. Однако удельная мощность ПИТ при прямом окислении таких видов топлива, как метанол или этанол, невелика, а прямое окисление борогидрида натрия в ПИТ осложнено побочными процессами. Поэтому более перспективным представляется не прямое окисление топлива, при

котором из топлива получают водород, затем окисляющийся в водородо-воздушном ТЭ, что позволяет избежать использования громоздкой и тяжёлой системы хранения водорода. Наиболее перспективным топливом для ПИТ представляется борогидрид натрия NaBH_4 , достоинствами которого является высокая ёмкость по водороду, чистота получаемого водорода, лёгкость хранения и транспортировки борогидрида [3–6]. Водород образуется при взаимодействии заложенных в картридж борогидрида натрия NaBH_4 и воды [7–10]:



В настоящей работе предлагается использовать ПИТ на основе ТЭ с непрямым окислением борогидрида натрия для питания зарядного устройства (ЗУ) для ЛИА ноутбуков и других электронных аппаратов. В этом случае для заряда аккумуляторов может быть использовано модифицированное ЗУ, у которого отсутствует выпрямитель. Использование ПИТ для питания ЗУ позволит не разрабатывать сложную систему регулирования, которая была бы необходима для питания собственно электронной техники, так как потребляемая ею мощность произвольно изменяется во времени. ЗУ для ЛИА

работает в строго определённом режиме (сначала заряд при постоянном токе, затем при постоянном напряжении, при этом ток уменьшается [2]), поэтому процесс регулирования выходных параметров ПИТ существенно упрощается и может проводиться автоматически с помощью специальной системы управления. Разработка такой системы управления не входила в задачу исследования, поэтому она не описывается более подробно.

ЗУ с таким ПИТ может быть использовано в длительных автономных экспедициях (например, альпинистских) в условиях отсутствия электрической сети и позволит некоторое количество раз зарядить аккумулятор ноутбука или другой электронной техники.

КОНСТРУКЦИЯ ПИТ С НЕПРЯМЫМ ОКИСЛЕНИЕМ БОРОГИДРИДА НАТРИЯ

ПИТ на основе ТЭ с непрямым окислением борогидрида натрия должен включать в себя следующие составные части: батарею топливных элементов (БТЭ), блок картриджа-генератора водорода, включающий отсеки с топливом и водой и систему генерации водорода, и вспомогательные системы, включающие систему подготовки и подачи реагентов в БТЭ, систему отвода продуктов реакции и систему управления.

В источниках тока, описанных в работах [11–13], предполагается использовать БТЭ с твердопо-

лимерным электролитом (ТПЭ). Однако использование БТЭ с щелочным электролитом представляется нам более перспективным, благодаря возможности замены дорогостоящего ТПЭ недорогим матричным электролитом и применению относительно недорогих конструкционных материалов и катализаторов.

С целью уменьшения массы картриджа в портативном источнике тока на основе ТЭ с ТПЭ, описанном в работе [12], вода, необходимая для реакции гидролиза борогидрида натрия, не запасается в картридже, а направляется из катодных камер БТЭ. Для разделения воды и кислорода используется специальный сепаратор. Использование щелочных ТЭ позволяет упростить схему, отказавшись от сепаратора, так как вода в таких ТЭ образуется на аноде и выходит из БТЭ в смеси с водородом. Эту смесь водорода и водяного пара предлагается направить непосредственно в картридж-генератор водорода. Водяной пар будет использован в реакции гидролиза, а водород снова направится в БТЭ. Такая схема с рециркуляцией водорода и водяного пара позволит также исключить отдельный контур рециркуляции водорода, который необходим для работы любого топливного элемента.

Схема ПИТ, разработанная в соответствии с принципами, изложенными выше, показана на рис. 1.

Принцип работы данного ПИТ следующий. Запуск ПИТ осуществляет система управления 1,

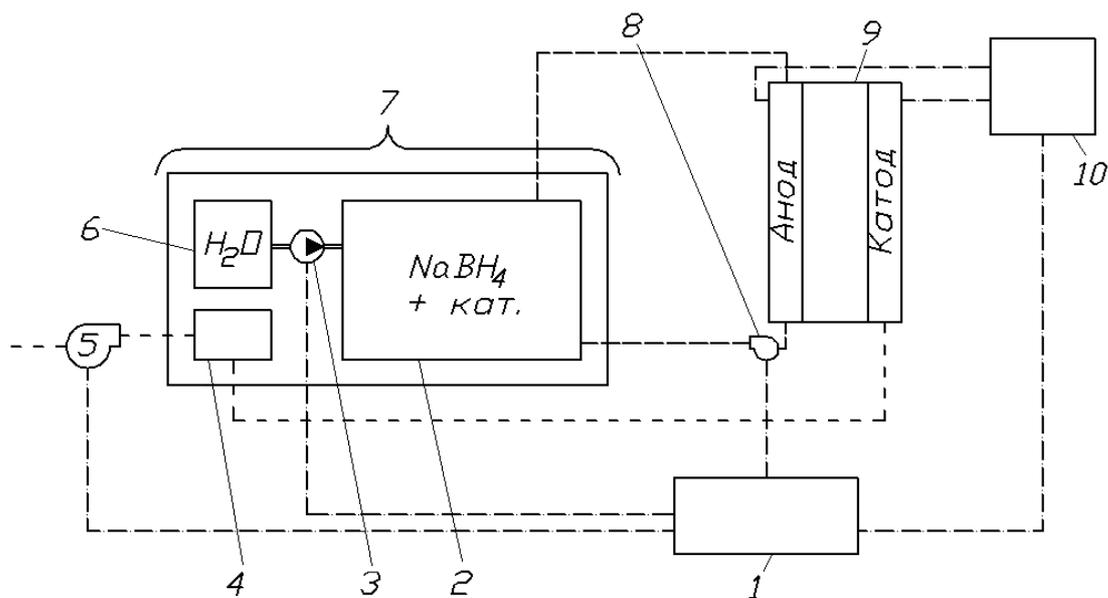


Рис. 1. Принципиальная схема ПИТ на основе топливных элементов с непрямым окислением борогидрида натрия: 1 — система управления; 2 — отсек с топливом; 3 — насос; 4 — фильтр CO_2 ; 5 — вентилятор для подачи воздуха; 6 — отсек с водой; 7 — картридж-генератор водорода; 8 — рециркуляционный вентилятор для смеси водорода и водяного пара; 9 — БТЭ с щелочным электролитом; 10 — зарядное устройство. ----- — смесь водорода и водяного пара, — воздух, ————— — вода, ————— — электрическое соединение

используя в качестве источника электроэнергии ЛИА (за счёт его остаточной ёмкости). Система управления 1 подаёт напряжение и сигнал на включение насосу 3, который начинает подачу воды из отсека для воды 6 в отсек для топлива 2, в котором борогидрид натрия находится в смеси с катализатором реакции гидролиза, рециркуляционному вентилятору 8, который осуществляет рециркуляцию воды и водяного пара через анодные камеры БТЭ 9 и отсек с топливом 2, и вентилятору для подачи воздуха 5. Непосредственно в отсеке для топлива 2 под действием катализатора начинает протекать реакция воды с топливом с образованием водорода, который под действием избыточного давления в отсеке с топливом 2 поступает в анодные камеры БТЭ 9. В БТЭ 9 с помощью вентилятора 5 также подаётся воздух, пропущенный через фильтр 4, который очищает воздух от CO₂. Фильтр 4 выполнен в одном блоке со сменным картриджем-генератором водорода 7, в котором также находятся отсеки с водой и топливом 6 и 2, и заменяется вместе с ним. В БТЭ 9 происходят реакции окисления водорода и восстановления кислорода с образованием в анодных камерах БТЭ 9 водяного пара. Смесь водорода и водяного пара с помощью рециркуляционного вентилятора 8 направляется в отсек с топливом 2, где водяной пар конденсируется и вступает в реакцию с топливом. Генерируемая БТЭ 9 электрическая энергия подаётся на зарядное устройство 10. Регулирование выходных параметров ПИТ осуществляется системой управления 1, как это уже было указано выше.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПИТ С НЕПРЯМЫМ ОКИСЛЕНИЕМ БОРОГИДРИДА НАТРИЯ

На основании предложенной схемы были проведены расчёты некоторых характеристик ПИТ на основе ТЭ с непрямим окислением борогидрида натрия. Приняли, что данное устройство будет предназначено для заряда ЛИА ноутбука среднего размера, для чего необходимо напряжение 19 В. Мощность существующих сетевых зарядных устройств для ЛИА ноутбуков составляет около 90 Вт, при этом время заряда составляет 1–1.5 часа. Мощность описываемого ПИТ предлагается ограничить на уровне 25 Вт для уменьшения размеров системы охлаждения и уменьшения стоимости ПИТ. В этом случае процесс заряда ноутбука займёт около четырёх часов. В условиях автономных экспедиций время работы ноутбука не будет превышать 1–1.5 часа в день, а поскольку именно такое время способны работать без подзарядки аккумулятора современные ноутбуки, процедуру заряда необходимо будет проводить раз в сутки. В этом

случае процесс заряда можно производить ночью, и продолжительность процесса заряда не имеет существенного значения.

Поскольку борогидридное топливо имеет высокую ёмкость по водороду, возможно проведение нескольких процедур заряда без смены картриджа. В этом случае картридж разделяется на отсеки, в каждом из которых содержится количество борогидрида натрия, необходимое для проведения одной процедуры заряда. При проведении процедуры заряда водяной пар в смеси с водородом подаётся в один из отсеков. При выработке всего топлива из данного отсека процесс подачи водорода прекращается самопроизвольно. Для проведения следующей процедуры заряда смесь водорода и водяного пара направляется в другой отсек. Разделение картриджа на отсеки позволит решить проблему прекращения подачи водорода, когда аккумулятор уже заряжен.

Исходя из этих исходных данных, были рассчитаны приблизительные масса и объём ПИТ, а также его удельная массовая и объёмная удельная энергия для различного количества процедур заряда аккумулятора, на которое рассчитан картридж ПИТ. При расчёте массы и объёма ПИТ приняли, что масса и объём всех вспомогательных систем (включая систему управления) равны массе и объёму БТЭ. Для сравнения представлены параметры ПИТ при условии отсутствия рециркуляции водяного пара через картридж и батарею топливных элементов. В этом случае вся вода, необходимая для работы батареи топливных элементов, будет запасена в картридже. Полученные результаты представлены в таблице и на рис. 2.

Приблизительные значения массы и объёма описываемого ПИТ для различного количества процедур заряда аккумулятора

Количество процедур заряда	Процедура заряда			
	с рециркуляцией воды		без рециркуляции воды	
	Масса ПИТ, г	Объём ПИТ, см ³	Масса ПИТ, г	Объём ПИТ, см ³
1	510	240	540	270
2	550	275	610	340
3	590	310	685	405
4	630	350	755	475
5	670	390	825	545
6	710	425	900	615

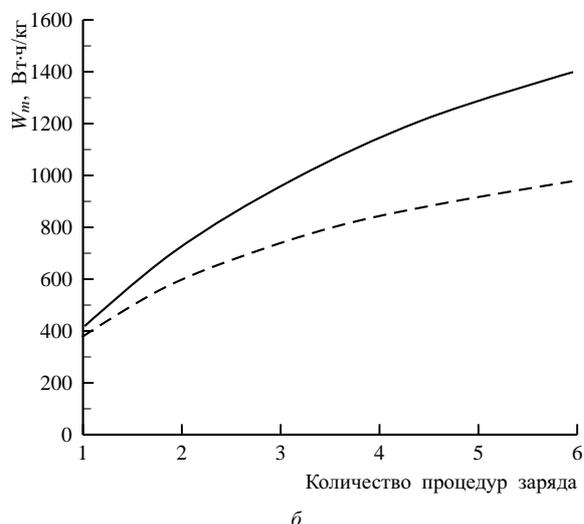
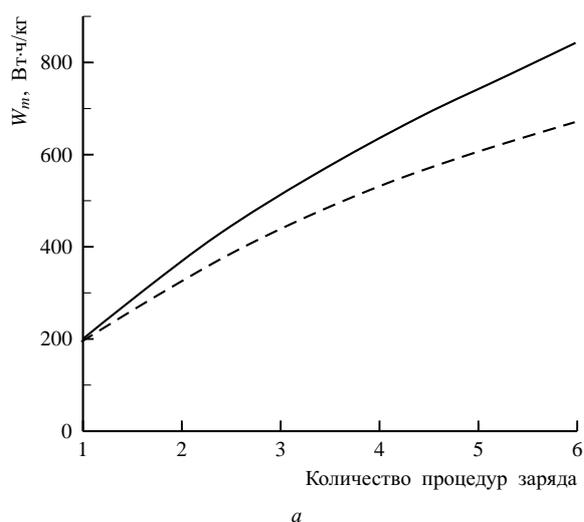


Рис. 2. Кривые зависимости массовой удельной энергии, (а) и объёмной удельной энергии, (б) от времени работы ПИТ при использовании рециркуляции водяного пара через картридж и батарею топливных элементов и при её отсутствии. — с циркуляцией, - - без циркуляции

Как видно, удельная энергия описываемого ПИТ существенно превышает удельную энергию ЛИА (100–200 Вт·ч/кг), кроме того, применение рециркуляции воды значительно увеличивает удельные параметры устройства.

Следует отметить, что ПИТ такой конструкции может применяться и для заряда других видов техники, так как для изменения выдаваемого напряжения или мощности потребуются внести минимальные изменения в конструкцию. Кроме того,

количество процедур заряда для каждого устройства может изменяться в широких пределах, так как оно определяется только размером картриджа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ПИТ на основе ЩТЭ с непрямым окислением борогидрида натрия обладает рядом достоинств по сравнению с существующими ПИТ. Применение щелочных ТЭ позволяет отказаться от дорогостоящего ТПЭ, катализаторов и конструктивных материалов, что приведёт к существенному уменьшению стоимости устройства. Возможность осуществить рециркуляцию смеси водорода и водяного пара через анодные камеры БТЭ и картридж-генератор водорода позволит упростить конструкцию ПИТ, а также уменьшить его массогабаритные характеристики. Проведённый расчёт удельных параметров ПИТ показал, что удельные параметры ПИТ должны превышать удельные параметры ЛИА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коровин Н. В. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки. М.: Изд-во Моск. энерг. ин-та, 2005.
2. Химические источники тока: Справочник / Под ред. Н. В. Коровина и А. М. Скундина. М.: Изд-во Моск. энерг. ин-та, 2003.
3. Жигац А. Ф., Стасиневич Д. Г. Химия гидридов. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1969.
4. Хайош А. Комплексные гидриды в органической химии / Пер. с нем. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1971.
5. Amendola S. C., Onnerud P., Kelley M. T., Petillo P. J., Sharp-Goldman S. L. // J. Power Sources. 1999. Vol. 84. P. 130–133.
6. Mirkin M. V., Yang H., Bard A. J. // J. Electrochem. Soc. 1992. Vol.139. № 8. P. 2212–2216.
7. Пат. РФ на полезную модель 75897, МПК Н 01 М 8/06. Источник тока на основе топливных элементов с непрямым окислением топлива.
8. Pat. 2587563 Canada. МКИ В01J 7/00; В01J 7/02; В01J 8/02; С10J 3/00. Hydrogen generator cartridge.
9. Pat. 2597139 Canada. МКИ С10J 3/20. Hydrogen generating fuel cell cartridges.
10. Pat. 6,534,033 US. МКИ В01J 37/00; В01J 37/16; В01J 37/34; В01J 23/46; В01J 31/06; В01J 31/08; С01В 3/06; С01В 3/00; С01В 003/02. System for hydrogen generation. Amendola S., et al. 18.03.2003
11. Пат. 2304327 РФ, МПК Н 01 М 16/00, 8/04. Источник питания на основе топливных элементов.
12. Pat. 6,989,206 US. МКИ Н01М 8/02; Н01М 8/08. Water recycling in fuel cell systems.
13. Pat. 20080274384 US. МКИ Н01М8/06; С01В3/06; Н01М8/04; Н01М8/04. Self-regulating hydrogen generator for use with a fuel cell