



A XI-a Conferință Națională multidisciplinară – cu participare internațională,
"Profesorul Dorin PAVEL – fondatorul hidroenergeticii românești",
SEBEȘ, 2011

IMPORTANȚA ECO-ENERGETICĂ A CELULEI DE COMBUSTIE CU HIDROGEN

Cristina DEAC, Alexandrina ZUZA, Ioan BIRIȘ

ECO-ENERGETICAL EFFICIENCY OF HYDROGEN FUEL CELL

This paper presents the importance and perspective of hydrogen as an energy carrier, now when hydrogen fuel cells can be an option for reducing the emissions from the transportation sector. It is also described the operating mode of a hydrogen fuel cell and most importantly, there are emphasized the recent achievements regarding the key candidate materials for hydrogen storage, which is an essential factor in the commercialization of hydrogen fuel cell vehicles.

Keywords: pollution, fuel cell, hydrogen storage materials, storage

Cuvinte cheie: poluare, celula de combustie, hidrogen, stocare, materiale de stocare

1. Importanța și perspectivele hidrogenului ca vector energetic

În prezent numeroși oameni de știință consideră că hidrogenul va fi combustibilul secolului al XXI-lea. Poluarea aerului generată în principal de arderea combustibililor pe bază de carbon este cauza fenomenului alarmant al încălzirii globale, precum și cea a problemelor grave de sănătate publică produse de emisiile vehiculelor cu motor termic. Hidrogenul reprezintă un combustibil curat, care prin ardere produce numai apă și de aceea constituie opțiunea majoră pentru reducerea emisiilor produse de autovehicule. Drept combustibil folosit

în transporturi, acesta prezintă proprietăți speciale și anume viteză de ardere rapidă, cifră octanică eficientă, nu este toxic și nu are potențial de formare a ozonului. La ora actuală opțiunile de producere a hidrogenului sunt bazate în principal pe electroliza apei și pe reformarea catalitică a gazelor naturale și a cărbunilor [1].

Hidrogenul este cel mai abundent element din univers; mai mult de 90 % din toți atomii sunt de hidrogen. O proprietate atomică relevantă pentru lichefierea moleculelor de hidrogen o reprezintă mișcarea de spin¹. Para-hidrogenul are un nivel energetic mai scăzut decât cel orto, așadar în timpul lichefierii hidrogenului o energie suplimentară trebuie să fie consumată pentru a transforma hidrogenul din orto-hidrogen în para-hidrogen. Hidrogenul formează compuși chimici (hidruri) cu aproape toate elementele. Deoarece are abilitatea de a forma lanțuri lungi și complexe, combinațiile cu carbon joacă un rol important în viața organică. Hidrogenul este un purtător semnificativ de energie și are o importanță strategică în urmărirea unui nivel scăzut de emisii, și a unui sistem energetic mai curat și mai durabil [2].

În contextul dezvoltării durabile trecerea la o eră energetică a hidrogenului este necesară și justificabilă cel puțin din următoarele motive, [3]:

- rezervele actuale de combustibili fosili sunt pe cale de epuizare, sunt repartizate geografic neuniform, devin tot mai scumpe și constituie principala sursă de poluare care amenință planeta;
- cantitatea de hidrogen conținută în diferite combinații (apă, biomasă, alte substanțe) este practic inepuizabilă, iar cercetările recente privind costurile energetice și costurile cu depoluarea încurajează producerea și conversia acestuia;
- disponibilitatea uniformă a hidrogenului poate asigura independența energetică a tuturor țărilor;
- resursele financiare și intelectuale alocate azi aprovizionării cu energie și protecției mediului vor putea fi destinate îmbunătățirii calității vieții.

2. Automobile pe bază de celule de combustie cu hidrogen

Există două opțiuni pentru vehiculele alimentate cu hidrogen. Primul este *vehiculul cu ardere internă pe bază de hidrogen*. Aceasta este, în esență, o mașină convențională modificată pentru a funcționa

¹ Dacă mișcarea de spin a doi protoni de hidrogen are loc în același sens atunci molecula se numește orto-hidrogen, iar dacă mișcările de spin sunt opuse atunci molecula se numește para-hidrogen.

cu hidrogen. Se folosește un rezervor cu hidrogen comprimat în loc de un rezervor de combustibil lichid. Un exemplu în acest sens este BMW Hydrogen 7, care rulează atât pe benzină cât și hidrogen.

Limitarea majoră la acest moment este temperatura foarte scăzută la care hidrogenul poate să fie depozitat. Cel mai mare avantaj este că vehiculele convenționale pot fi utilizate cu modificări minore.

A doua opțiune este *vehicul electric pe hidrogen*. Acesta utilizează o celulă de combustie pe bază de hidrogen pentru a produce energia electrică necesară acționării unui motor electric. Avantajele acestei variante sunt micșorarea greutateii vehiculului în comparație cu cel alimentat cu baterii și construcția mai simplă decât unui vehicul cu combustie internă.

Vehiculele pe bază de hidrogen au două dezavantaje în acest moment:

- lipsa infrastructurii pentru realimentarea cu hidrogen, deși rețeaua de distribuția actuală a combustibililor fosili ar putea fi complementată;
- stocarea de hidrogen necesită temperaturi foarte scăzute [3].

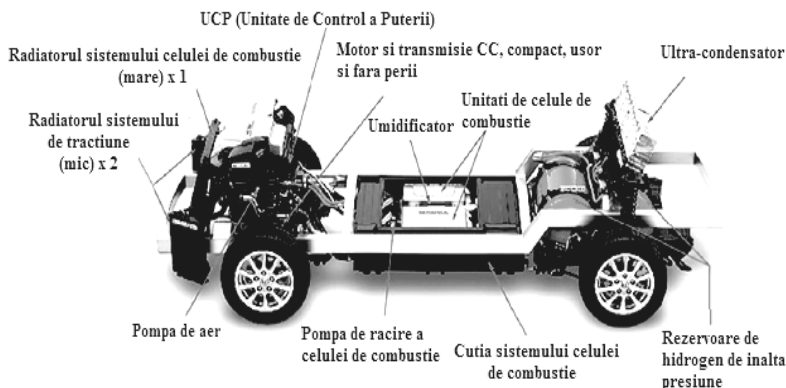


Fig. 1 Construcția unui automobil pe bază de celulă de combustie cu hidrogen (Honda FCX PowerTerrain)

3. Principiul celulei de combustie cu hidrogen

O celulă de combustie cu hidrogen este un dispozitiv electrochimic alcătuit dintr-un anod și un catod, incluzând un electrolit

între acestea. Anodul primește hidrogen gazos, iar la catod este furnizat oxigen sau aer. Hidrogenul este disociat la anod pentru a genera protoni liberi și electroni. Protonii trec prin electrolit la catod și reacționează cu oxigenul și electronii de la catod pentru a forma apă (figura 2) [4]. În pila de combustie hidrogen-oxigen, procesul de electroliză al apei este inversat; în locul descompunerii apei în hidrogen și oxigen cu ajutorul curentului electric, apa este sintetizată spontan din aceste elemente, cu eliberare de energie electrică și de căldură [5].

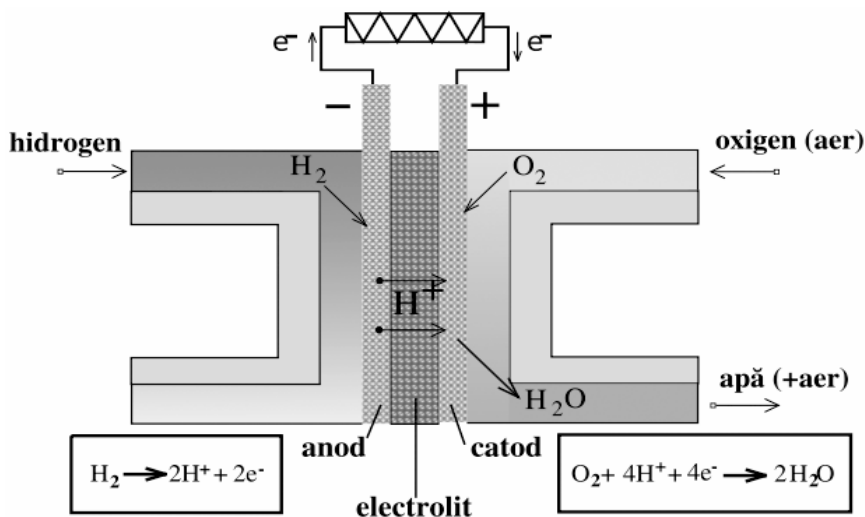


Fig. 2 Principiul de funcționare a pilei de combustie cu hidrogen

Procesele cinetice ireversibile asociate unei pile de combustie constau într-o serie de reacții de oxido-reducere.

Conversia hidrogenului în energie electrică și termică are loc fără combustie, procesul fiind eficient, ecologic și silențios. În timpul funcționării, electrozii nu suferă nici o modificare structurală, ei servind doar ca suport pentru reacție. Fenomenul de oxidare și reducere catalitică are loc în regim trifazic (gaz-lichid-solid) la suprafața catalizatorului conform reacției globale:



Mecanismul reacțiilor de oxido-reducere din pila de combustie depinde de natura electrolitului utilizat.

4. Randamentul celulelor de combustie

Randamentul de conversie al pilelor de combustie este superior turbogeneratoarelor din centralele electrice actuale deoarece entalpia de reacție este convertită direct în energie electrică, fiind eliminate procesele intermediare de ardere, de producere a aburului, de destindere a aburului în turbină și de acționare mecanică a generatorului electric.

Valoarea teoretică a randamentului izoterm (η_{iz}) al pilei de combustie este:

$$\eta_{iz} = \frac{W_{max}}{\Delta H} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T \cdot \Delta S}{\Delta H} \quad (2)$$

unde: W_{max} este energia electrică maximă, ΔG - variația energiei libere, ΔH - variația entalpiei, ΔS – variația entropiei în reacția electrochimică, iar T este temperatura absolută a mediului de reacție.

Randamentul izotermic al reacțiilor care au loc în pilele de combustie poate atinge, în mod teoretic, 80 %, depășind cu mult randamentul teoretic al ciclului Carnot de 30 ÷ 50 %.

Randamentul electric (η_{el}) al pilelor de combustie se obține prin raportarea energiei electrice obținute (W_{el}) la entalpia de reacție [7]:

$$\eta_{el} = \frac{W_{el}}{\Delta H} = \frac{W_{el}}{W_{max}} = \frac{E}{E_{max} \cdot \eta_{iz}} \quad (3)$$

unde E este tensiunea electromotoare în sarcină.

Practic, datorită polarizării interne a pilei, se obțin randamente de conversie de 50-60 % care sunt destul de mari, față de alte procedee tehnice de conversie (vezi figura 3).

Energia termică rezultată complementar, poate fi folosită ca atare sau transformată în energie electrică, folosind un sistem clasic, cu turbină.

Un astfel de ansamblu pila de combustie + turbina+generator poate oferi randamente electrice totale apropiate de 80 %.

5. Realizări recente

Unul dintre elementele cheie pentru comercializarea celulelor de combustie cu hidrogen în vederea utilizării acestora în transporturi

este identificarea de mijloace eficiente și rentabile pentru stocarea hidrogenului la bord. Stocarea hidrogenului pe bază de materiale de absorbție este, probabil, singura abordare viabilă în raport de performanță și de cost.

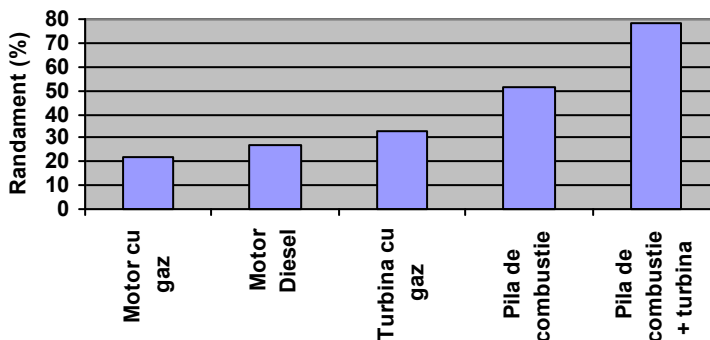


Fig. 3 Comparație între randamentul de conversie electrică al pilor de combustie și al altor sisteme de conversie energetică

În prezent cercetătorii sunt preocupați de mărirea capacității termodinamice și cinetice de depozitare a hidrogenului, dezvoltând noi materiale de stocare a hidrogenului [8], [9].

Cele patru categorii cheie de materiale de absorbție viabile sunt: hidrurile metalice convenționale, hidrurile complexe, sorbenții și hidrurile chimice.

Hidrurile metalice convenționale dispun de capacități mari volumetrice, cinetică și termodinamică favorabilă, eficiență ridicată, și sunt reversibile la bordul vehiculului. Cu toate acestea, capacitățile masice pentru această clasă sunt în practică destul de mici fără o cale clară de ameliorare, după mai multe decenii de studiu.

Hidrurile complexe au de obicei capacități ridicate atât masice cât și volumetrice, iar potențialul de a fi reversibile la bord se datorează identificării unui număr de materiale cu termodinamică favorabilă. Provocarea primară asociată cu această clasă de materiale este capacitatea de absorbție/desorbție slabă a hidrogenului.

Sorbenții au capacități masice ridicate, sunt reversibili la bord și cu o cinetică favorabilă. Există două tipuri de sorbenți eficienți pentru stocarea de hidrogen: materiale pe bază de carbon și cadre metalo-organice. Sorbenții pe bază de carbon, sintetizați din precursori organici diferiți, pot fi structurați într-o varietate de forme, inclusiv: nanotuburi de

carbon, fibre, fullerene, și atomi de carbon activat. Această diversitate structurală și sintetică permite reglarea compoziției, suprafeței, dimensiunii porilor și a formei, pentru absorbția pentru absorbția hidrogenului.

Atât sorbenții de carbon cât și cadrele metal-organice sunt bazate pe materiale atractive pentru stocare de hidrogen, deoarece acestea sunt puțin costisitoare, sunt ușoare (capacitate masică de stocare mare), reversibile și posedă o cinetică favorabilă.

Capacitatea volumetrică modestă și necesitatea de temperaturi criogenice rămân în prezent dezavantajele principale ale acestei categorii de materiale.

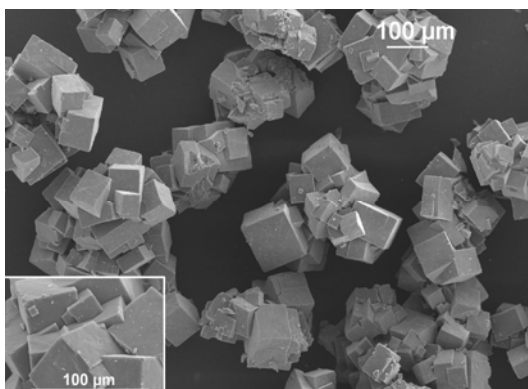


Fig. 3 Cadre metal-organice (sorbent pe bază de carbon), cu suprafața specifică și microporozitate ridicată.

Sursa: Institutul de Cercetare a Metalelor Max Planck, Stuttgart

Hidrurile chimice dispun și ele de capacități mari de stocare de hidrogen atât în volum cât și în masă. Două bariere critice asociate de obicei cu această clasă de materiale sunt: ireversibilitatea și ineficiența energetică. În timp ce unele materiale din hidruri chimice (reacții) au o cinetică rezonabilă și sunt neutre din punct de vedere termic sau chiar endotermice, altele pot fi excesiv de exotermice și necesită un management termic semnificativ [6].

6. Concluzii

■ O serie de progrese au fost realizate în ultimul deceniu în domeniul conversiei și stocării hidrogenului, în vederea utilizării la

scară industrială a vehiculelor pe bază de celulă de combustie cu hidrogen.

- Lipsa poluării și randamentul de conversie ridicat al pilei de combustie cu hidrogen deschid calea multor aplicații, domeniul vehiculelor de transport fiind în prezent cel mai avansat.

- Stocarea hidrogenului rămâne o problemă de optimizat.

- Materiale noi se descoperă continuu. Cu toate acestea, încă nu se cunoaște materialul care are toate atributele necesare pentru un sistem de stocare viabil. Descoperirea acestui material rămâne o provocare extraordinară și oferă oportunități interesante pentru comunitatea de cercetare a materialelor.

BIBLIOGRAFIE

[1] Balat, M., *Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems*, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 33, seria 15, August 2008, pag. 4013.

[2] Hirscher, M., *Handbook of Hydrogen Storage: New for Future Energy Storage*, Wiley-VCH, Germany, 2010, pag. 1-2, 35.

[3] Williams, T., *Sustainable transport and the impact on the built environment : Future trends and directions*, In: 3rd CIB International Conference on Smart and Sustainable Built Environments, 15-19 June 2009, Aula Congress Centre, Delft, pag. 6.

[4] * * * US Patent 2011/0014535, Choi, T., et al, *Method to improve reliability of a fuel cell system using low performance cell*, 20 Ianuarie 2011.

[5] * * * US Department of Energy, *Hydrogen Fuel Cell Factsheet*, 2006, pag. 2.

[6] Yang, J., et al, *High capacity hydrogen storage materials: attributes for automotive applications and techniques for materials discovery*, Chemical Society Reviews, vol. 39, 2010, pag. 672-673.

[7] Gaskins, D., et al, *Hydrogen Fuel Cell*, CH111: Principles of Chemistry, 2007, pag. 61-62.

[8] Li, H.W., et al, *Recent Progress in Metal Borohydrides for Hydrogen Storage*, Energies, vol. 4, 2011, pag. 200.

[9] Wang, Y., et al, *A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research*, Applied Energy, Vol. 88, seria 4, Septembrie 2010, pag. 985.

Șef lucr.Dr.Ing. Cristina DEAC

Universitatea Tehnică din Cluj Napoca, membru AGIR

Masterand, licențiat șt.med. Alexandrina ZUZA

Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca

Prof.Dr.Ing. Ioan BIRIȘ

Universitatea Tehnică din Cluj Napoca, membru AGIR