

Алюмо-водородные источники тока для портативных электронных устройств

Евгений Школьников (Москва)

Источники тока ограничивают во времени использование портативных электронных устройств. Расширение функциональных возможностей смартфонов и планшетных компьютеров обычно влечёт за собой рост энергопотребления. Удобство пользования мобильными устройствами существенно зависит от энергоёмкости аккумуляторных батарей. Характерное время работы смартфона без подзарядки 1...2 дня, ноутбука – 4...8 часов. В современном мире, где время получения и обработки информации ценится всё дороже, становятся востребованными более энергоёмкие источники питания для поддержания непрерывной и автономной работы устройств в течение более длительного времени.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие литий-ионных и других распространённых типов батарей близко подошло к теоретическому пределу энергоёмкости. К тому же цена литий-ионных батарей довольно высока. В связи с этим активно прорабатываются в качестве источников питания для портативной электроники энергоустановки на основе топливных элементов (ТЭ). Предполагается, что уже в ближайшем будущем источники питания на основе ТЭ смогут увеличить, по сравнению с современными аккумуляторными батареями, длительность автономной работы телефонов и компьютеров в 2...3 раза.

Одной из основных проблем создания компактных портативных систем на основе ТЭ является адекватность механизма снабжения топливом и выбор топлива: метанол, водород из интерметаллидных или металлогидридных накопителей, водород, полученный реформингом метанола. Развивается направление получения водорода гидролизом лёгких металлов (алюминий, магний) или водородсодержащих соединений – гидри-

дов алюминия и магния, боргидрида натрия. Разрабатываются также системы, использующие прямое окисление этанола или боргидрида натрия.

Каждая из схем имеет свои преимущества и недостатки. Интерметаллиды и металлогидриды обеспечивают относительно безопасное хранение водорода в связанном состоянии, однако их массогабаритные характеристики (массовая сорбционная ёмкость по водороду 1...3%), ресурс, стоимость и зависимость десорбционных характеристик от внешних условий наравне с требуемой инфраструктурой перезарядки заставляют искать альтернативу. Топливные элементы с прямым окислением метанола являются самыми разработанными на сегодняшний день портативными системами, но токсичность метанола является неблагоприятным фактором для их применения. Реформинг метанола (и этанола) требует наличия в системе мощного периферийного устройства и специальных схем теплообмена. Часть вырабатываемой мощности будет идти на разогрев топливного процессора, что для требуемого диапазона мощностей (0,1...5 Вт) неприемлемо. Развитие ТЭ с прямым окислением этанола и боргидрида натрия сдерживается отсутствием эффективных электрокатализаторов. Кроме того, в отличие от доступного этанола и относительно дешёвого, но ядовитого метанола, боргидрид натрия является достаточно дорогим и обычно используется в специальных системах.

Алюминий является одним из самых энергоёмких химических элементов. Способ использования энергии алю-

миния, описываемый в данной работе, состоит из двух стадий. Первая – восстановление водорода из воды при помощи алюминия. Вторая – окисление полученного водорода в водородно-воздушных топливных элементах с получением электрической энергии. По совокупности факторов именно этот способ представляется наиболее перспективным, в первую очередь, для портативных источников тока.

Принципы создания портативных источников тока

Для зарядки мобильных телефонов разработаны прототипы источников тока мощностью 2 Вт и находятся в стадии разработки – 5 Вт. Принцип действия источников тока основан на использовании водородно-воздушных топливных элементов (ВВТЭ). Источником водорода является реакция активированного алюминия с водой (1), которая осуществляется в алюмо-водном микрогенераторе водорода (АМГВ):



Выделяющийся водород поступает в топливные элементы (см. рис. 1). Выходное напряжение повышается и стабилизируется DC/DC-преобразователем.

Концепция разработки портативных источников тока основывается на следующих положениях [1–8]:

- наиболее экологически безопасными являются ВВТЭ с источником водорода «on demand» (по требованию) из воды восстановлением лёгкими металлами;
- восстановление водорода из воды организуется в АМГВ, встроенном в источник тока и соизмеримом с остальными компонентами устройства;
- основным элементом АМГВ является безопасный при хранении, легко сменяемый и дешёвый картридж, содержащий необходимое количество алюминия и воды;
- картридж должен иметь минимальный объём, быть надёжным и простым в эксплуатации;

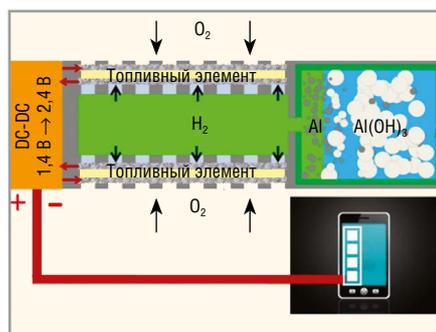


Рис. 1. Схема работы источника питания

- производство необходимого количества водорода должно осуществляться, главным образом, в момент его потребления и являться безопасным для здоровья человека процессом по используемым исходным реагентам и продуктам реакции;
- для портативных источников тока оптимально использование ВВТЭ с твёрдым полимерным электролитом, что позволяет добиться компактности устройства и удобства его эксплуатации (нет необходимости в поддержании высокой температуры или использовании жидких электролитов, как в случае твердооксидных, фосфорнокислых или щелочных ТЭ);
- дизайн устройства должен предусматривать возможность естественной конвекции воздушных электродов топливного элемента, чтобы не было необходимости в использовании вентиляторов или насосов («свободнодышащие катоды»);
- габариты и общее число ВВТЭ должно определяться мощностью потребителя и минимально необходимым напряжением, обеспе-

чивающим высокий КПД его преобразования;

- согласование суммарного напряжения ТЭ с потребителем производится с помощью компактного электронного преобразователя напряжения (DC/DC-преобразователя).

Из уравнения реакции (1) следует, что массовая доля водорода относительно массы смеси алюминия и воды составляет 3,7%. Если суммарная масса реагентов (масса алюминия и воды) равна M_p , то масса получаемого водорода составит $M_p \times 0,037$. Водород при окислении даёт 120 МДж/кг (LHV, низшая теплота сгорания). КПД ТЭ, преобразующего энергию окисления водорода в электрическую энергию, около 40% (относительно LHV).

Если обозначим массу всего устройства M_y , массу деталей генератора водорода M_r , а массу ТЭ $M_{тэ}$ ($M_y = M_p + M_r + M_{тэ}$), то максимальная удельная энергоёмкость системы «алюминий – водород – топливный элемент» составит:

$$\begin{aligned} & (0,037M_p \times 0,4 \times 120) / M_y = \\ & = 1,776 \text{ МДж/кг} \times M_p / M_y = \\ & = 493 \text{ Вт}\cdot\text{ч/кг} \times M_p / M_y. \end{aligned}$$

В предельном случае, когда масса реагентов, запасённых в устройстве, много больше массы топливного элемента и деталей генератора, удельная энергоёмкость стремится к 493 Вт·ч/кг. Энергоёмкость литий-ионных батарей составляет 110...180 Вт·ч/кг. Очевидно, что предлагаемая схема источников тока потенциально имеет преимущество по энергоёмкости перед существующими аккумуляторами. По сравнению с источниками тока на метанольных и боргидридных ТЭ, алюмо-водородная схема представляется более безопасной для гражданского применения.

РАЗРАБОТКА ПРОТОТИПОВ АМГВ И ИСТОЧНИКОВ ТОКА

МГВ представляет собой устройство, состоящее из картриджа и ответной части, закреплённой на стеке топливных элементов. Картридж состоит из контейнера с водой и контейнера с водород-генерирующим веществом (активированным алюминием), помещённых в герметичный корпус (см. рис. 2). Корпус герметизирован плёнкой, снимаемой перед использова-

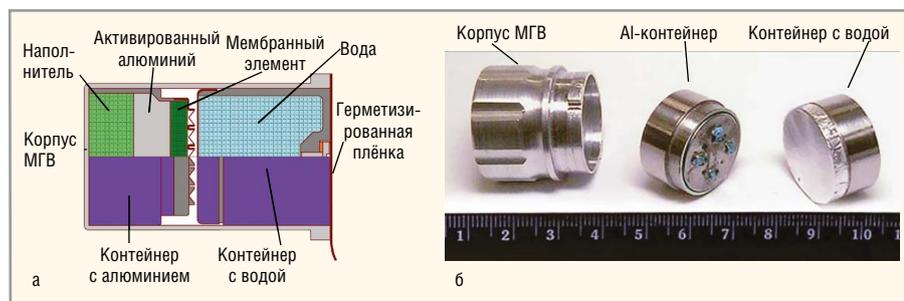


Рис. 2. Устройство алюмо-водного картриджа: а – схема, б – составные части

нием картриджа. Вода находится в специальных влаговпитывающих материалах, расположенных в контейнере. Активированный алюминий находится в виде порошка. Обе части разделены мембранным элементом, имеющим заданную пористую структуру. На пути выхода водорода расположены водоудерживающие сепараторы для удерживания конденсата, уносимого из картриджа вместе с водородом.

В режиме хранения контейнеры с реагентами разделены специальной влагонепроницаемой перегородкой во избежание контакта алюминия с водой или её парами. При установке картриджа в источник тока контейнер с водой вдавливается внутрь картриджа, перегородка разрывается, и вода начинает поступать к реагенту с определённой скоростью, которая и определяет производительность АМГВ. Скорость поступления воды определяется разностью потенциалов массопереноса (в простейшем случае, разностью капиллярных давлений) пористых сред в обеих частях картриджа. Она зависит от давления сжатия, длины пути воды, пористой структуры и площади открытой поверхности мембраны (площади контакта), температуры и других факторов. После приведения в контакт воды и реагента начинается реакция окисления алюминия, и выделяется водород.

Номинальная скорость выделения водорода задаётся конструктивно (площадью контакта, введением влагопроводящих компонентов и другими элементами конструкции). Однако первоначальная скорость образования водорода всегда оказывается выше номинальной за счёт первой порции воды, попадающей в активную массу при сжатии. Образующийся при этом водород с повышенным давлением обеспечивает первичную продувку водородом ВВТЭ, необходимую для удаления воздуха из рабочих полостей при запуске источника тока.

За счёт мембранного элемента в АМГВ реализована способность к авторегулированию. При отсутствии потребления водорода его давление в алюминиевом контейнере повышается и выдавливает из него воду. Вода сохраняется в порах мембранного элемента, но перестаёт поступать к алюминию за счёт капиллярных сил. Причём, в случае мембраны с большим давлением точки пузырька, водород не проходит через мембрану насквозь в контейнер с водой и остаётся запёртым в зоне реакции. По мере истощения остатков воды в активной зоне реакция останавливается и рост давления водорода прекращается.

Важнейшими выходными характеристиками АМГВ являются его номинальная производительность и энергоёмкость. Производительность АМГВ задаётся требуемой мощностью источника тока и должна быть на уровне 11...15 мл/Вт·мин, в зависимости от напряжения и КПД топливного элемента. Энергоёмкость МГВ регулируется количеством закладываемого в картридж алюминия и составляет 1,3...1,8 Вт·ч/г алюминия, т.е. также зависит от эффективности работы ТЭ. Например, для зарядки полностью разряженного аккумулятора мобильного телефона требуется 3...4 Вт·ч, т.е. картридж должен содержать 2...3 г Al.

Производительность АМГВ (скорость выделения водорода) в ходе работы показана на рисунке 3. В картридж закладывалось 1 г активированного алюминия и 4 мл дистиллированной воды. В начале реакции скорость возрастает, что связано с поступлением первой порции воды в зону реакции. Затем наблюдается равномерная скорость выделения водорода в течение двух часов (в среднем 15 мл/мин), что достаточно для питания ВВТЭ мощностью 1 Вт. Постоянная скорость выделения водорода обеспечивается специальным мембранным элементом, имеющим пористую структуру и пропускающим воду с определённой скоростью.

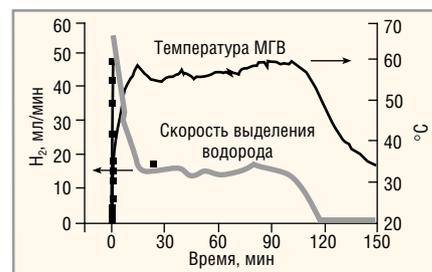


Рис. 3. Изменение параметров источника питания в процессе работы

По стехиометрии реакции (1) на 1 г алюминия требуется 2 г воды. Однако реально часть воды расходуется не на реакцию, а впитывается в продукты реакции, задерживается в пористых материалах, испаряется вместе с отходящим водородом. Поэтому требуется закладывать большее количество воды, чем по стехиометрии. Экспериментально было установлено, что в принятой конструкции на 1 г алюминия требуется 4 г воды. Исследование баланса воды показало, что около 5% воды уносится с водородом, 50% идёт на реакцию и около 45% воды впитывается в продукты реакции и остаётся в пористых материалах картриджа.

На основе вышеприведённой концепции были разработаны экспериментальные образцы источников тока, включающие АМГВ и батарею ВВТЭ (см. рис. 4а). Для повышения эффективности его работы в экспериментальные образцы был введён металлгидридный буферный накопитель водорода (БНВ), который поглощает водород при его избыточном выделении из АМГВ и отдаёт его при недостатке водорода для питания ВВТЭ. При согласованности скорости производства водорода в АМГВ и его потребления в ТЭ, в буферном накопителе нет жёсткой необходимости, однако он может повысить общую эффективность устройства. В этом случае источник тока состоит из АМГВ, стека ВВТЭ, металлгидридного БНВ и DC/DC-преобразователя (см. рис. 4б). Для коммерческой реализации зарядного устройства был доработан его дизайн и изготовлена концепт-модель HandyPOWER мощностью 5 Вт, подключаемая к гаджетам через USB-разъём (см. рис. 5). Маленький корпус представляет собой запасной картридж (алюминий с водой).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований показывают перспективность концепции создания компактных источников тока ново-



Рис. 4. Источник тока на базе МГВ и ВВТЗ: а – с 7 ТЭ, б – дополненный БНВ с DC/DC-преобразователем

го поколения на основе алюмо-водных генераторов водорода и водородно-воздушных топливных элементов с твёрдым полимерным электролитом.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Sbkolnikov E.I., Vlaskin M.S., Ilyukhin A.S.* et al. 2 W Power Source Based on Air-Hydrogen PEM FCs and Water-Aluminum Hydrogen Micro-Generator. *Journal of Power Sources*. 2008. V. 185. I. 2. P. 967–972.
 2. *Шейндлин А.Е., Школьников Е.И., Пармузина А.В. и др.* Микрогенераторы водорода на основе окисления алюминия водой для портативных источников тока. *Известия РАН. Энергетика*. 2008. № 3. С. 28–35.

3. *Янилкин И.В., Школьников Е.И., Клямкин С.Н. и др.* Комбинированная система питания топливных элементов на основе алюмо-водного генератора и металлгидридного накопителя водорода. *Известия РАН. Энергетика*. 2010. № 1. С. 85–95.
 4. *Школьников Е.И., Жук А.З., Бульчѐв Б.М. и др.* Окисление алюминия водой для эффективного производства электроэнергии. Москва: Наука. 2012. С. 173.
 5. *Ilyukhina A.V., Ilyukhin A.S., Sbkolnikov E.I.* Hydrogen generation from water by means of activated aluminum. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. I. 21. P. 16382–16387.



Рис. 5. Концепт-модель источника тока HandyPOWER мощностью 5 Вт; маленький корпус – запасной картридж (алюминий с водой)

6. Патент РФ № 69681. Школьников Е.И., Пармузина А.В., Григоренко А.В., Янушко С.А., Тарасова С.А. Генератор водорода для автономного источника питания топливных элементов. 2008.
 7. Патент РФ № 72360. Школьников Е.И., Бульчѐв Б.М., Кравченко О.В., Пармузина А.В., Григоренко А.В., Янушко С.А., Тарасова С.А. Генератор водорода для автономного источника питания на топливных элементах. 2008.
 8. Патент РФ № 87573. Школьников Е.И., Янилкин И.В., Бульчѐв Б.М., Клямкин С.Н., Кравченко О.В., Пармузина А.В., Влашкин М.С. Генератор водорода для автономного источника питания на топливных элементах. 2009. ©