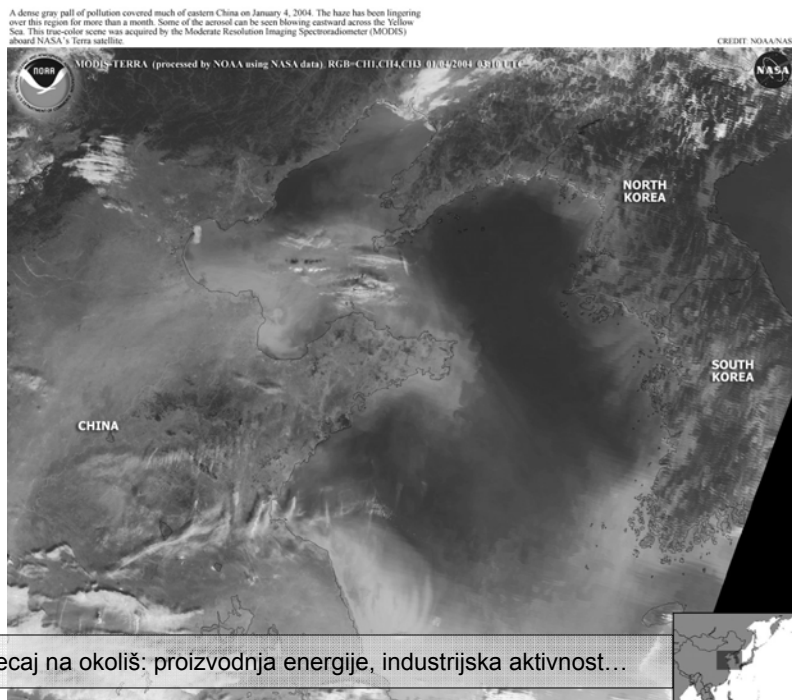


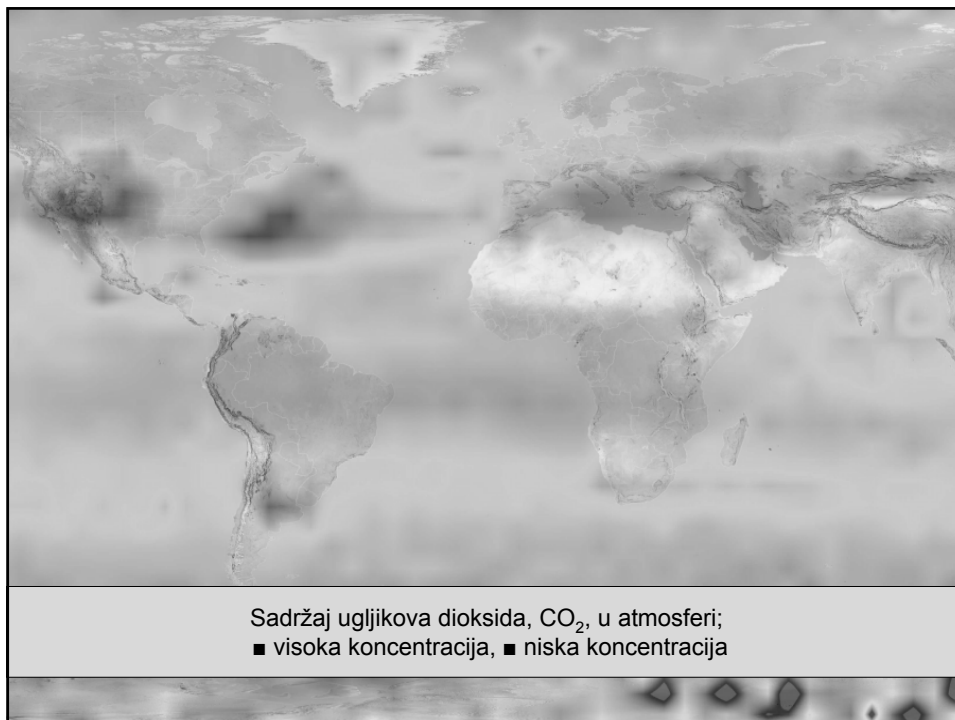


Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

VODIKOVA ENERGIJA I EKONOMIJA

Dr. sc. Ante Jukić, red. prof.
Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju / ajukic@fkit.hr

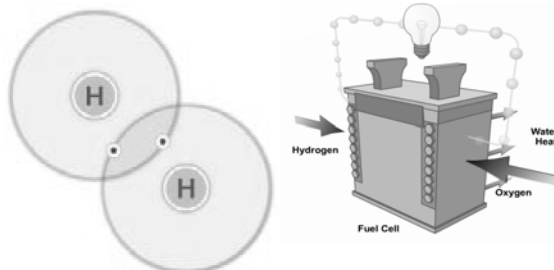




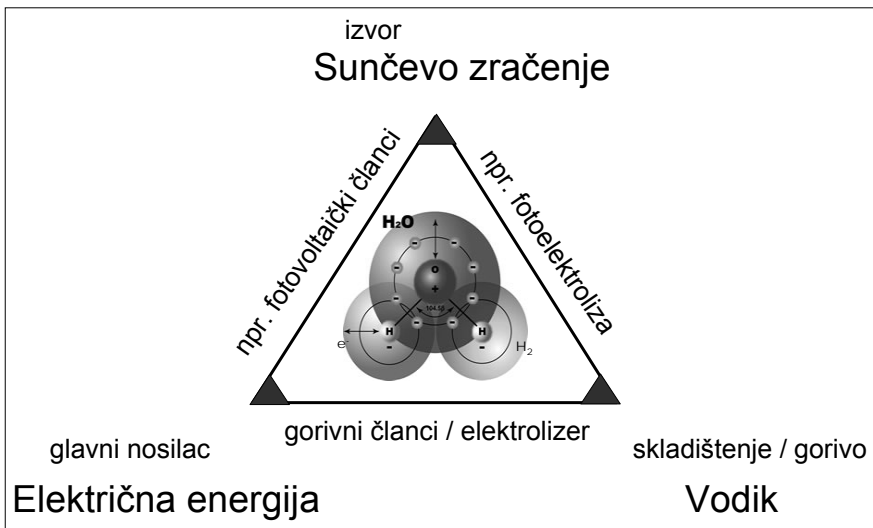
Zadnjih godina, zbog potencijala da umanje štetne utjecaje na okoliš kao i geopolitičke posljedice uporabe fosilnih goriva, razmatraju se vodik kao energent i gorivo budućnosti, te gorivni članci kao moguća i vjerojatna zamjena motorima s unutarnjim izgaranjem.

Gospodarstvo temeljeno na vodiku podrazumijeva i uključuje tehnologije:

- proizvodnja vodika
- skladištenje i prijevoz vodika
- upotreba vodika.

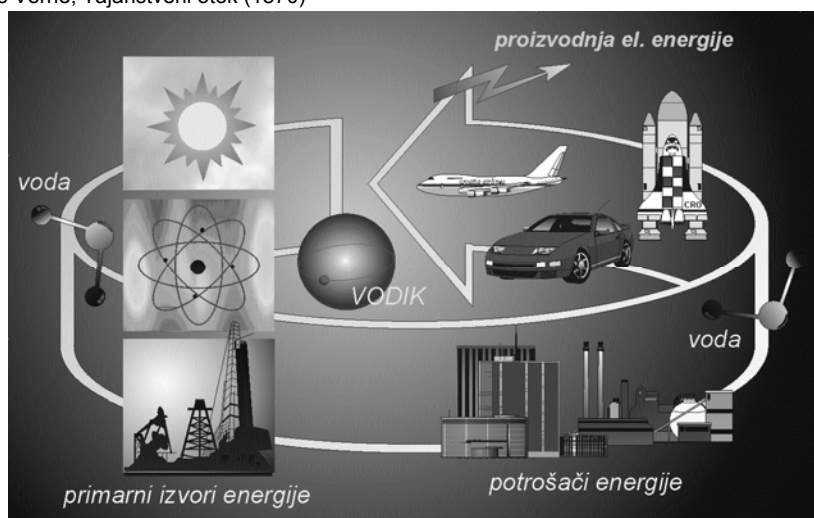


Mogući i poželjni “energijski trokut” budućnosti



“Voda, razložena na svoje osnovne sastojke postat će mocna i ukrotiva sila. Da, vjerujem da će se voda jednog dana koristiti kao gorivo, da će njezini sastojci vodik i kisik predstavljati neiscrpan izvor topline i svjetla i to mnogo snažniji od ugljena... Vjerujem da će se jednom, kad se iscrpe nalazišta ugljena, svijet grijati vodom. Voda će postati ugljen budućnosti.”

Jules Verne, Tajanstveni otok (1870)



Proizvodnja vodika (45 mil. t / 500 mil. Sm³ / 300 mlrd. US\$)

1. Toplinski procesi (proizvodnja amonijaka, rafinerije nafte / ~ 80 %)
2. Elektrolitički procesi (industrija ulja i masti)
3. Fotolitički procesi (fotobiološki, fotoelektrokemijski)

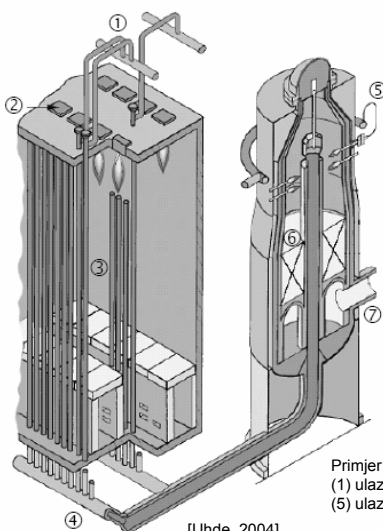
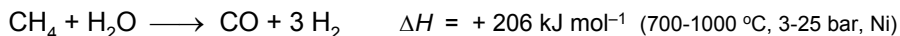
TOPLINSKI PROCESI PROIZVODNJE VODIKA

- Parno reformiranje (metan, prirodni plin, UNP, benzin, bioetanol) (>50 % H₂)
- Djelomična oksidacija (plinska ulja, teške frakcije CH)
 $C_7H_8 + 3\frac{1}{2} O_2 \rightarrow 4 H_2 + 7 CO \quad \Delta H < 0$
- Uplinjavanje (teške frakcije CH, ugljen, biomasa)
 $C_6H_{12}O_6 + O_2 + H_2O \rightarrow H_2 + CO + CO_2 + \dots$
- Visokotemperaturno cijepanje vode (Zn/ZnO, H₂SO₄/I₂ ciklusi)



Parno reformiranje

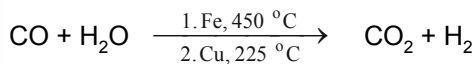
Dobivanje vodika (sinteznog plina) endotermnom reakcijom metana s vodom:



Smjesa metana i vodene pare (u molnom omjeru 3,6/1) predgrijava se izmjenjivačem topline s izlaznim dimnim plinom do 400 °C, zatim zagrijava u cijevnom reaktoru s Ni-katalizatorom pri 800 °C; postiže se konverzija od oko 90 %; sekundarni reformer: konverzija CH₄ > 99,5 %.

Oksidacija ugljikova monoksida

- dobivanje dodatne količine vodika:
(engl. "water-gas shift reaction")



$$\Delta H = - 41,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Primjer radialne sekcije primarnog reformera i sekundarnog reformera:
(1) ulazni sabirnik, (2) plamenici, (3) reakcijske cijevi, (4) izlazni sabirnik,
(5) ulaz procesnog zraka, (6) sloj katalizatora, (7) izlaz plina

[Uhde, 2004]

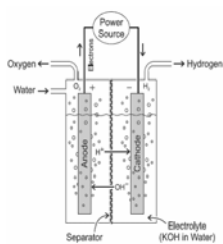
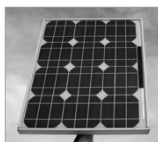
ELEKTROLITIČKI PROCESI

PROIZVODNJA VODIKA ELEKTROLIZOM VODE

Katodna reakcija (+): $2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 (\text{g}) + 2 \text{OH}^- (\text{aq})$

Anodna reakcija (-): $4 \text{OH}^- (\text{aq}) \rightarrow \text{O}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 4 \text{e}^-$

$$E^0 = -1,23 \text{ V}$$



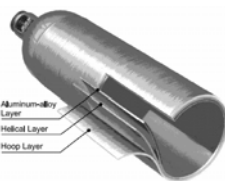
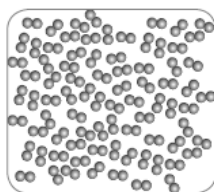
Elektrolit: KOH

Elektrode (elektrokatalizator): Ni

Skladištenje vodika

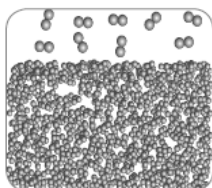
▪ Stlačeni plin

- čelični i kompozitni spremnici; 150 / 350-700 bar – razvitku



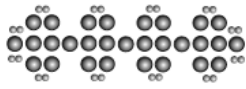
▪ Ukapljen

- kriogeni spremnici, -253 °C

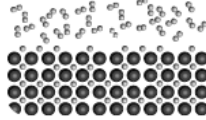


Skladištenje vodika

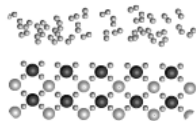
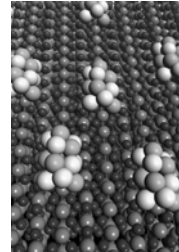
- U čvrstoj fazi / materijalu



Površinska adsorpcija



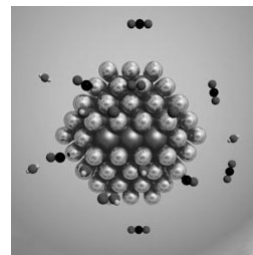
Metalni hidridi



Kompleksni hidridi



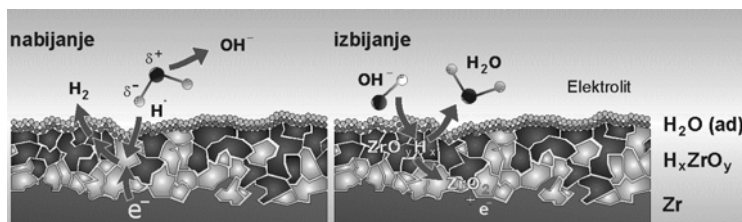
Kemijski hidridi



Vozila - ključni zahtjevi za skladištenje vodika

- Visoka gravimetrijska i volumetrijska gustoća
(mala masa i zauzeće prostora)
- Brza kinetika punjenja i pražnjenja
- Prikladna termodinamika
(toplina adsorpcije i desorpcije vodika)
- Dugi uporabni vijek i izdržljivost u broju ciklusa punjenja i pražnjenja
- Otpornost na nečistoće
- Mala cijena sustava i niski radni troškovi
- Minimalne energetske potrebe i utjecaj na okoliš
- Sigurnost

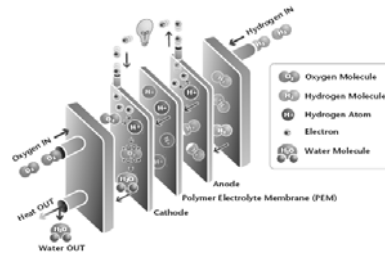
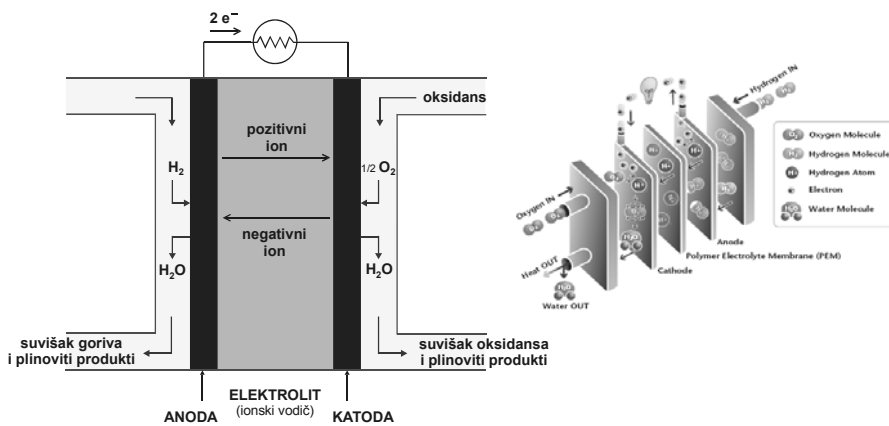
Po sadržaju energije: 1 kg H₂ = 1 galon (3,8 L) benzina;
450 km = 5 – 13 kg H₂, ovisno o vrsti osobnog vozila



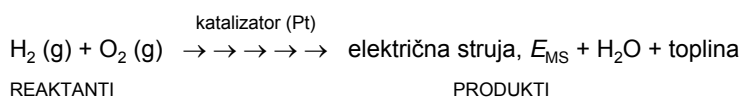
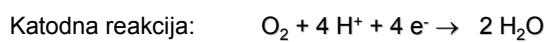
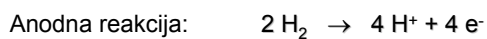
UPOTREBA VODIKA

GORIVNI ČLANAK

- elektrokemijski uređaj za izravnu pretvorbu kemijske u električnu energiju
- "elektrokemijski motor"



Gorivni članak VODIK - KISIK



POVIJEST GORIVNOG ČLANKA

1800. Britanski znanstvenici W. Nicholson i A. Carlisle opisali postupak elektrolitičke razgradnje vode na kisik i vodik.

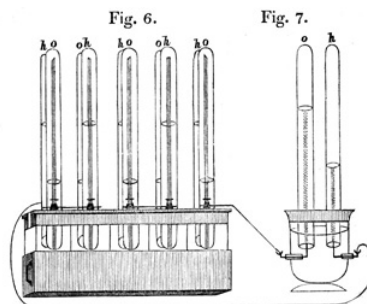
1838. William R. Grove otkrio da postavljenjem jednog kraja dviju Pt elektroda u sulfatnu kiselinu, i drugih krajeva elektroda, odvojeno, u spremnik kisika i vodika, protiče stalna električna struja između elektroda.

Spremnici plinova sadržavali su i vodu, a zamjetio je da protokom struje razina vode u spremnicima raste.

Spajanjem nekoliko parova ovih elektroda u serijski krug, napravio je prvi gorivni članak, kojega je nazvao "plinska baterija" (engl. "gas battery").



William Robert Grove
(1811 -1896)



Groveova "plinska baterija" – prvi gorivni članak.

W. Grove:
"On the Gas Voltaic Battery",
*Philosophical Magazine and Journal
of Science* (1843), str. 272.

PREDNOSTI GORIVNIH ČLANAKA

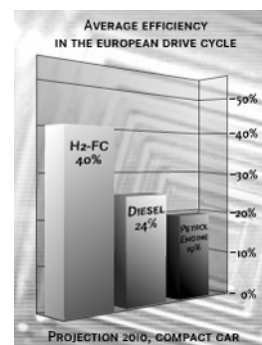
- povoljni za okoliš (produkt oksidacije uglavnom voda), ako je gorivo dobiveno uporabom obnovljivih izvora E , ili manje štetni, zbog visoke učinkovitosti pretvorbe energije, oko 50 %, = f (jakosti struje)

- vozila sudjeluju sa 50 % u nastajanju gradskog smoga i uzrokuju 90 % emisije CO u SAD

- onečišćenje zraka uzrokovano vozilima ubija dvostruko više ljudi u odnosu na poginule u prometnim nesrećama

*General Motors Corporation

Mercedes-Benz Company



PREDNOSTI GORIVNIH ČLANAKA

- proizvode istosmjernu struju niskog napona i toplinu
(CHP sustavi – djelotvornost do 80 %)
- nemaju pokretnih dijelova; tihi rad (slično bateriji)
(nema gubitaka E na trenju)
- kontinuirani rad, uz stalni dotok H_2 i O_2 (slično motoru s unutarnjim izgaranjem)
- raznolikost po vrsti (tehnologiji), veličini, snazi, gorivu...
- modularni ustroj;
broj članaka = napon, aktivna površina = jakost (gustoća) struje

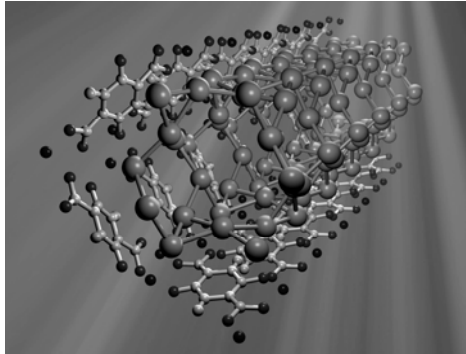
NEDOSTATCI GORIVNIH ČLANAKA (izazovi!)

- trajnost i pouzdanost (stanje, 1.000-3.000 h, željeni broj sati rada od 5.000...40.000)
- proizvodnja vodika (fosilne sirovine vs. obnovljive)
- troškovi po kW (ne samo Pt)
Predviđanja za visokovolumnu proizvodnju sustava s gorivnim člancima:
oko 300 US\$ / kW; 60% svežanj članaka, platina 63 US\$ / kW (21 % od ukupne cijene);
postignuto 1.000 US\$ / kW (ICE, benzin: 20-50 US\$ / kW).
- elektrokatalizator, polimerna membrana, upravljanje vodom
- razgradnja i korozija materijala (niske i visoke temperature, pH)
(željeno područje radnih temperatura: -40...140 °C)
- veličina i masa
- bolji od hibridnih tehnologija ?
- bolji od EV* tehnologija ?

*EV – electric vehicle, HEV – hybrid EV

NEDOSTATCI GORIVNIH ČLANAKA (izazovi!)

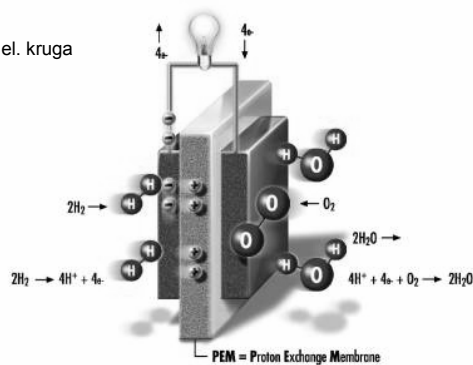
- pokretanje procesa – "hladni start"
(posebice za visokotemperaturne gorivne članke)
- skladištenje vodika
(visokotlačni spremnici; čvrstofazno / kriogeno skladištenje, kemijskim reformiranjem prirodnog plina)

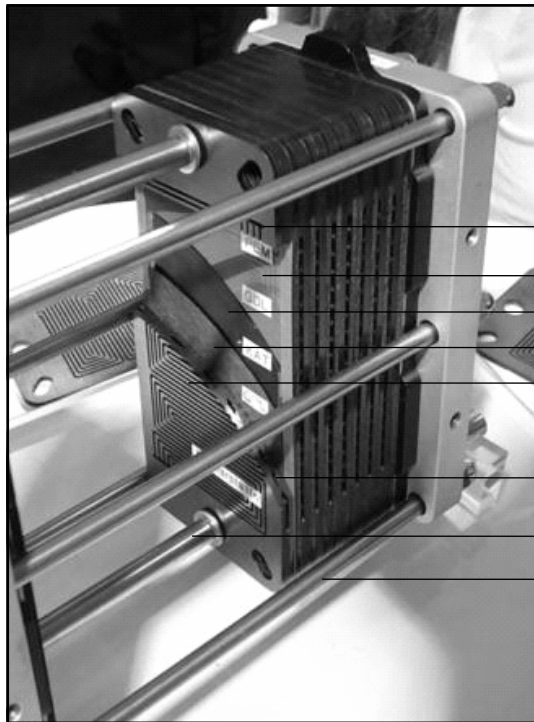


Y. Liu, H. Kabbour, C.M. Brown, D.A. Neumann and C.C. Ahn.
Increasing the density of adsorbed hydrogen with coordinatively
unsaturated metal centers in metal-organic frameworks. Langmuir,
ASAP Article 10.1021/la703864a.
Published March 27, 2008.

USTROJ GORIVNIH ČLANAKA ČLANAK – SVEŽANJ – POMOĆNI SUSTAVI

anoda (oksidacija)
katoda (redukcija)
elektrolit (ionska vodljivost)
katalizator
+
komponente za zatvaranje el. kruga
i mehaničku podršku

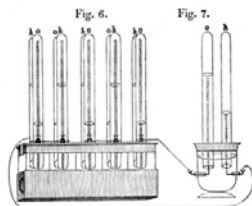




Svežanj gorivnih članaka
u presjeku
(Izložbeni uzorak tvrtke 3M)

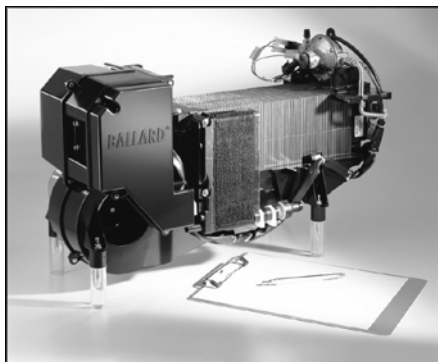
- Kolektorski kanal
- Polimerna membrana
- Katalizator
- Porozni difuzijski sloj
- Bipolarna ploča s kanalima za reaktant
- Kanali za rashladno sredstvo
- Vijak za centriranje pri montaži
- Vijak za stezanje svežnja

Elektrokemijski motori - gorivni članci



Groveova "plinska baterija" – prvi gorivni članak.

W. Grove:
"On the Gas Voltaic Battery",
Philosophical Magazine and Journal of Science (1843), str. 272.



Nexa™

Rated net power: 1200 W, 46 A, 26 V
 Operating lifetime: 1500 h
 Weight: 13 kg
 Emission: max. 0.87 liters H₂O per hour
 Supply H₂ pressure: 10 to 250 PSIG
 Consumption: ≤ 18.5 SLPM
 (standardna litra po minuti)

VRSTE GORIVNIH ČLANAKA

Najčešća podjela – prema elektrolitu:

protonski vodljiv, ionski vodljiv, čvrsti, kapljeviti...

zatim prema području radnih temperatura i tlakova,
(niskotemperaturne, $T < 200$ °C; visokotemperaturne, $T > 400$ °C)

proizvodnji, obradi i vrsti goriva...

Glavne vrste gorivnih članaka prema elektrolitu:

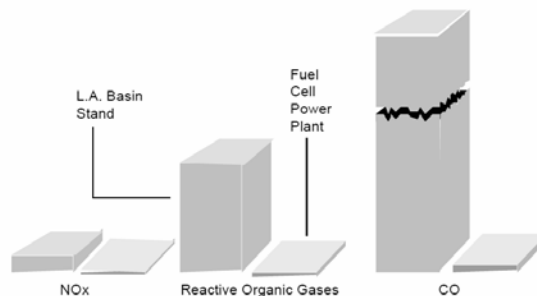
1. s polimernim elektrolitom (PEFC, polymer electrolyte fuel cell)
2. alkalni (AFC, alkaline fuel cell)
3. s fosforom kiselinom (PAFC, phosphoric acid fuel cell)
4. s rastaljenim karbonatom (MCFC, molten carbonate fuel cell)
5. s čvrstofaznim oksidom (SOFC, solid oxide fuel cell)

Izbor elektrolita određuje i područje radnih temperatura, a time, uz uporabno vrijeme (trajnost), i fizikalno-kemijska te toplinsko-mehanička svojstva materijala upotrebljenih za izradu članka, kao i vrstu goriva.

	Gorivni članak s protonski vodljivom membranom (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) PEMFC	Gorivni članak s čvrstofaznim oksidom (Solid Oxide Fuel Cell) SOFC
Radna temperatura (°C)	90	1000
Djelotvornost	45 %	40 %
Anodna reakcija	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + \frac{1}{2}O_2^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
Katodna reakcija	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2^{2-}$
Vodljivi ion	H^+	O_2^{2-}
Katodni plin	O_2 / zrak	zrak
Elektrokatalizator	Pt	Ni / perovskiti
Gorivo	H_2	H_2 / CH_4
Gustoća snage	300 mW / cm ³	240 mW / cm ³
Elektrokemijski izazovi	elektrokataliza kisika, upravljanje vodom	visoka temperatura, skupi slojeviti materijali
Primjena	vozila	proizvodnja električne energije

UPORABA GORIVNIH ČLANAKA

- temelji se na visokoj učinkovitosti pretvrbe kemijske u električnu energiju i vrlo malom utjecaju na okoliš
 - učinkovitost današnjih postrojenja s FC: 30-55 % na temelju LHV goriva; hibridni sustavi, > 70 %
 - proizvodnja električne energije;
- stacionarna, decentralizirana, za prenosive i uređaje izvan mreže, pomoćna / dodatna (engl. auxiliary power unit, APU)



Emisije PAFC energetskog postrojenja u odnosu na najstrožije zahtjeve u SAD;
PAFC: < 1 ppm NO_x, 4 ppm CO, < 1 ppm reaktivnih organskih plinova.

Energetski sustavi s gorivnim člancima sadrže:

- gorivne članke, u kojima se odigrava elektrokemijska reakcija
- svežnjeve, u kojima su pojedini članci modularno složeni i električki povezani kako bi dali željeni izlazni napon
- pomoćne i dodatne komponente i podsustavi nužni za rad sustava:
(engl. balance of plant, BoP)
za upravljanje topline,
vlagom,
dovodom i pripravom goriva (uključujući i proizvodnju),
električnom strujom (*dcl/ac* pretvornik),
osjetila,
upravljanje...

Stacionarna proizvodnja električne energije

- mala postojenja razmjerno velike učinkovitosti, od nekoliko stotina kW do nižih MW kapaciteta; pogodna za kogeneraciju
- gorivo uglavnom prirodni plin



Komercijalizacija PAFC

UTC Fuel Cell (& Toshiba & Ansaldo SpA)

200 kW PC-25 PAFC

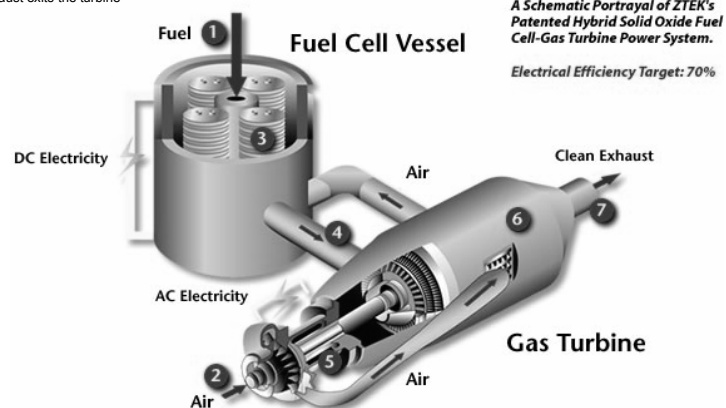
Električna energija: 400/230 V na 50 Hz

Toplinska energija: 740.000 kJ / h na 60 °C

40 % LHV_{el}, do 80 % uk., > 40000 h, 62 dBA na 9 m,

Masa: 17230 kg; dimenzije 3 m × 3 m × 5.5 m (š / v / d) / Zgrade i industrijski pogoni.

1. Natural Gas goes into the fuel processor then enters the Fuel Cell Stack
2. Air is compressed by the turbine and heated by the recuperator on its way to the Fuel Cell Stack
3. Air/Fuel mix within the Stack creates an electrochemical reaction, producing DC Electricity and heat
4. Exhaust exits the Fuel Cell Stack and passes through the gas turbine
5. Electricity is produced by a generator driven by the gas turbine
6. Hot exhaust products pass through the recuperator
7. Clean exhaust exits the turbine



Objedinjeni SOFC / mikro-turbinski sustav = troši upola manje goriva za proizvodnju iste količine elektriciteta u usporedbi sa sustavima izgaranja fosilnih goriva. Smanjuje troškove za gorivo na pola, kao i štetne emisije do preko 90 %, uključujući CO₂, koji se može izdvojiti i zbrinuti.

Distributivna proizvodnja električne energije

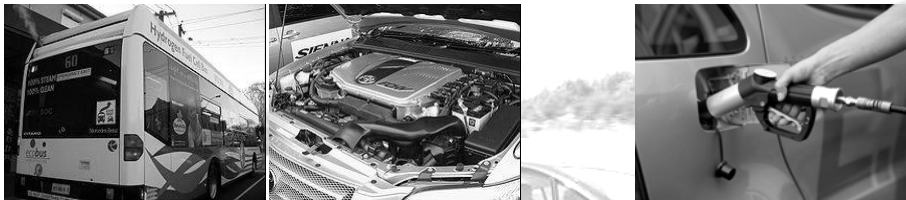
- mali modularni sustavi smješteni u blizini potrošača; < 30 MW
- fleksibilni, smanjuju vršna opterećenja, primijenjuju kogeneraciju, sigurnosni / rezervni izvori, neovisnost o mreži, manji troškovi prijenosa
- tehnologije za distributivnu proizvodnju električne energije uključuju: plinske turbine i motori, fotovoltaički članci, vjetro-turbine, gorivni članci, primijenjuju posebna goriva (biomasa) ...

Type	Size	Efficiency, %
Reciprocating Engines	50 kW – 6 MW	33 – 37
Micro turbines	10 kW – 300 kW	20 – 30
Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC)	50 kW – 1 MW	40
Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)	5 kW – 3 MW	45 – 65
Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEM)	<1 kW – 1 MW	34 – 36
Photovoltaics (PV)	1 kW – 1 MW	NA
Wind Turbines	150 kW – 500 kW	NA
Hybrid Renewable	<1 kW – 1 MW	40 – 50

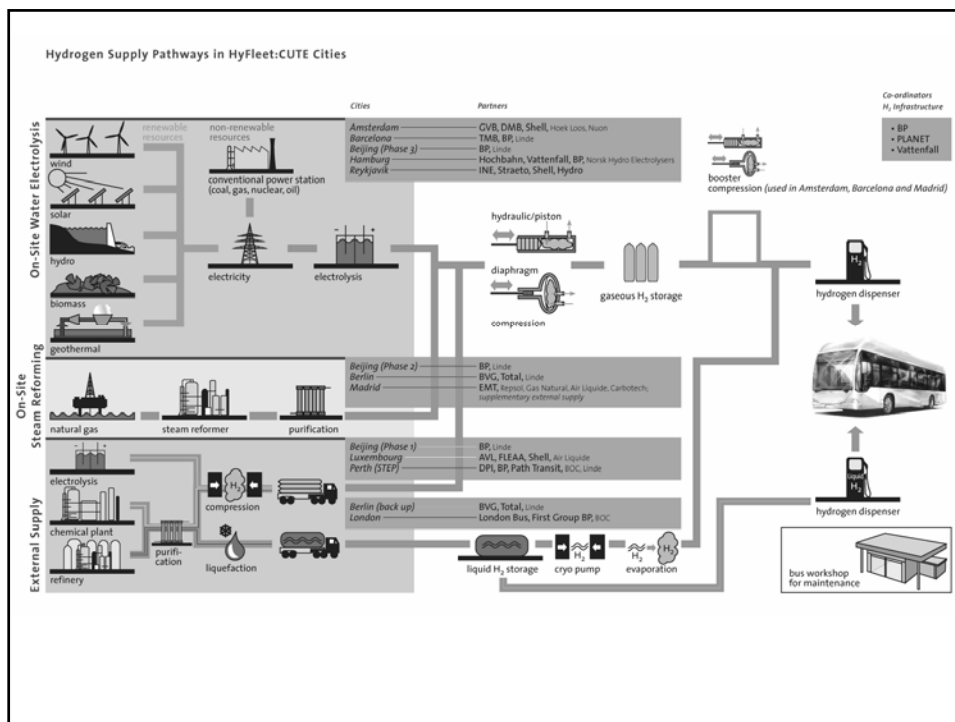
SAD: 15 GW; predvidivi svjetski rast: 20 GW / god.

Pogon vozila

- glavni pokretači razvoja potreba za smanjenjem štetnih utjecaja na okoliš i uporaba obnovljivih i alternativnih goriva (vodik, metanol, etanol, prirodni plin, drugi CH)
- manji troškovi održavanja zbog manje pokretnih dijelova
- manje zagađenje bukom
- PEMFC / Daimler-Benz, Toyota & Honda Motor Corp., GM, Volkswagen, Volvo, Chrysler, Nissan, Ford, BMW, ... / H₂, metanol, benzin



2003 USA Hydrogen Fuel Initiative ... 2005 Energy Policy Act ... 2006 Advanced Energy Initiative ... developing hydrogen fuel cells and its infrastructure technologies with the ultimate goal to produce fuel cell vehicles that are both practical and cost-effective by 2020.



TERMODINAMIKA GORIVNIH ČLANAKA Gibbsova slobodna energija

Za gorivni članak koji reverzibilno pretvara kemijsku energiju u električnu vrijedi:

$$dH = T \cdot dS - dz \cdot F \cdot E$$

Pod tim uvjetima vrijedi: - gubici su minimalni
- ostvareni električni rad je maksimalan

Maksimalni električni rad, W_{el} , dobiven u gorivnom članku pri konstantnom p i T izražava se promjena slobodne Gibbsove energije, dG : $dG = - dz \cdot F \cdot E$

Termodinamički izraz za maksimalno ostvareni rad u gorivnom članku:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

gdje su: ΔH – ukupna energija sustava
 $T \cdot \Delta S$ – dio energije koji se ne može pretvoriti u korisni rad
 ΔG – slobodna energija; energija koja se može pretvoriti u korisni rad

Gibbsova energija i Nernstov potencijal

- Oslobođeni elektroni koji sudjeluju u stvaranju električnog rada, blisko su povezani s kemijskom reakcijom koja se odvija na elektrodama.
- Tako je i ΔG usko povezan sa kemijskom energijom koja je nastala za vrijeme kemijske reakcije u gorivnom članku.



Standardna slobodna Gibbsova energija reakcije, ΔG° :

$$\Delta G^\circ = \Delta G_{prod}^\circ - \Delta G_{reakt}^\circ = c \cdot G_C^\circ + \delta \cdot G_D^\circ - \alpha \cdot G_A^\circ - \beta \cdot G_B^\circ$$

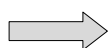
G_i° - parcijalna molarna slobodna Gibbsova energija komponente i pri određenoj temperaturi T
 - određuje se izračunavanjem toplinskih kapaciteta (C_p) svih komponenata koji sudjeluju u reakciji

Empirijski izraz:

$$C_p = f(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^2$$

Specifična entalpija komponente i , H_i :

$$H_i = H_i^\circ + \int_{298}^T C_{p_i} \cdot dT$$



$$\Delta H = \left(\sum_i n_i \cdot H_i \right)_{izlaz} - \left(\sum_i n_i \cdot H_i \right)_{ulaz}$$

Specifična entropija komponente i , S_i :

$$S_i = S_i^\circ + \int_{298}^T \frac{C_{p_i}}{T} \cdot dT$$



$$\Delta S = \left(\sum_i n_i \cdot S_i \right)_{izlaz} - \left(\sum_i n_i \cdot S_i \right)_{ulaz}$$

Slobodna Gibbsova energija reakcije, ΔG :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{f_C^c \cdot f_D^\delta}{f_A^\alpha \cdot f_B^\beta}$$



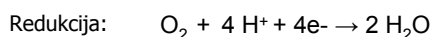
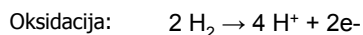
$$E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{f_C^c \cdot f_D^\delta}{f_A^\alpha \cdot f_B^\beta}$$

Nernstov potencijal

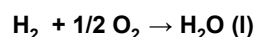
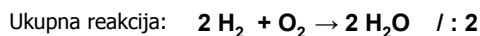
C_p , ΔH , ΔS i ΔG – vrijednosti se mogu odrediti iz termodinamičkih tablica za svaku komponentu koja sudjeluje u reakciji

Učinkovitost gorivnih članaka

Elektrokemijska reakcija:



$-\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$-\Delta G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
286	237



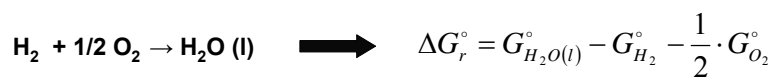
Nernstov potencijal, E – idealni potencijal otvorenog kruga – maksimalan učinak gorivnog članka

$$E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \left[\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right] + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \left[p_{\text{O}_2}^{1/2} \right]$$

Idealni standardni potencijal, E° : $E^\circ = \frac{\Delta G^\circ}{z \cdot F} = \frac{237000 \cdot (2 \text{ mol H}_2)}{4 \cdot 96,493} = 1.229 \text{ V}$

- **Idealna** učinkovitost gorivnog članka definira se kao omjer proizvedene el. energije i topline koja je nastala izgaranjem goriva (entalpija nastajanja):

$$\eta_{ideal} = \frac{W_{el}}{Q_{in}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{z \cdot F \cdot E}{\Delta H}$$



$\eta_{ideal} = \frac{237000}{286000} = 0.83 \quad \longrightarrow \quad \text{Maksimalna učinkovitost gorivnog članka iznosi 83 \%}$

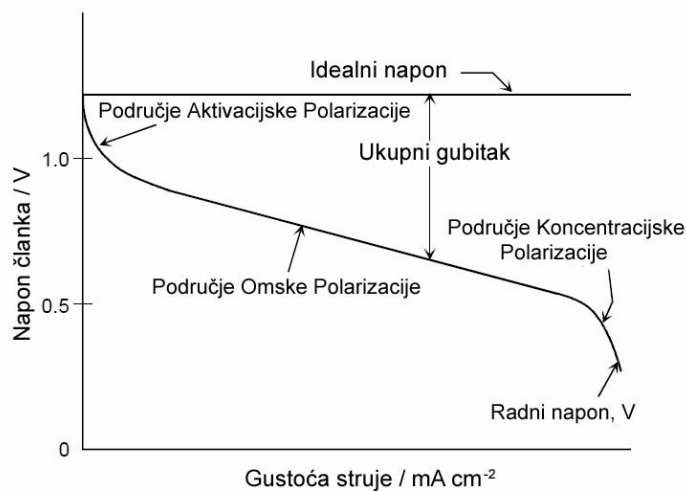
- **Stvarna** učinkovitost gorivnog članka definira se kao omjer radnog napona članka i idealnog napona članka:

$$\eta_{stvar} = \frac{W_{stvar}}{\Delta H} = \frac{E_{stvar} \cdot I}{E_{ideal} \cdot (I/0.83)} = \frac{0.83 \cdot E_{stvar}}{E_{ideal}} = 0.675 \cdot E_{clanka}$$

Stvarna učinkovitost gorivnih članaka

- omjer stvarnog napona članka pri određenoj gustoći struje i idealnog napona otvorenog kruga - mjera učinkovitosti energetske pretvorbe u gorivnom članku

▪ POLARIZACIJA



Klasifikacija gubitaka u gorivnom članku:

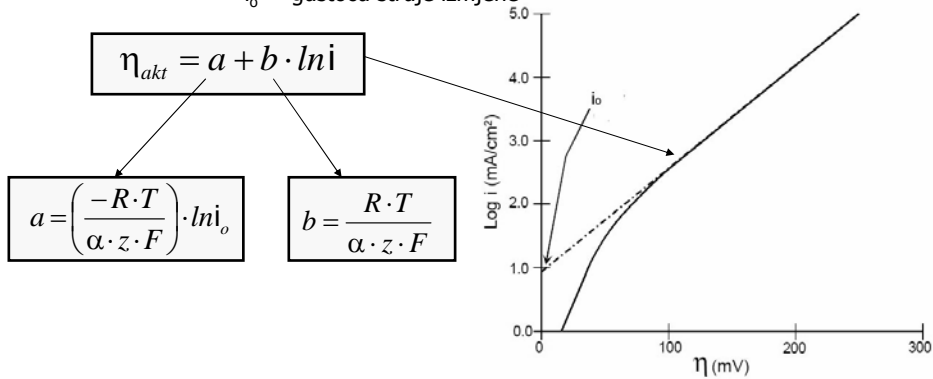
- **Aktivacijska polarizacija** – gubitak uzrokovan sporim odvijanjem elektrokemijske reakcije na površini elektroda
- uz brzinu reakcije, gubici znatno ovise o elektro-materijalu i mikrostrukтури, aktivacijskoj energiji reaktanata i djelomice o gustoći struje
- **Omska polarizacija** – gubitak uzrokovan otporom strujanja iona kroz elektrolit i elektrona kroz materijal elektroda
- omski gubitak proporcionalan je gustoći struje, a znatno ovisi o izboru materijala, geometriji i temperaturi
- **Koncentracijska polarizacija** – gubitak uzrokovan promjenom koncentracije reaktanata na površini elektrode
- gubitak znatno ovisi o gustoći struje, aktivaciji reaktanata i strukturi elektroda
- **Fuel crossover losses** – gubitak uzrokovan ostatnim komponentama koje prolaze kroz elektrolit
- takav gubitak je uglavnom mali, ali može biti izraženiji kod nisko-temperaturnih gorivnih članaka

Aktivacijska polarizacija

- Gubici uzrokovani savladavanjem aktivacijske energije kompleksnih elektrokemijskih reakcija koje se odvijaju na površini elektroda
- Aktivacijska energija kontrolira pad napona uzrokovan tim gubicima

Tafelova jednadžba: $\eta_{akt} = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \cdot \ln \frac{i}{i_0}$, vrijedi za $\eta_{akt} \geq 50 - 100$ mV

gdje su: α – koeficijent prijenosa elektrona na elektrode
 i_0 – gustoća struje izmjene



Omska polarizacija

- Gubici koji se javljaju zbog gibanja iona u elektrolitu i elektrona kroz elektrode

Omov zakon: $\eta_{om} = i \cdot R$

gdje su: i – trenutna jakost struje
 R – ukupni otpor članka:

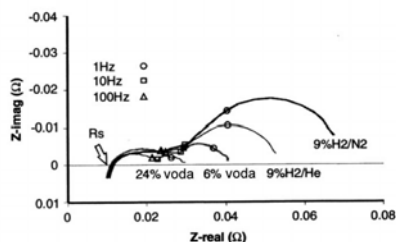
$$R = R_{elektron} + R_{ion} + R_{kontakt}$$

- ARS** (engl. *Area Specific Resistance*) / Ωcm^2 – omski otpor izražen u odnosu na aktivnu površinu gorivnog članka
- glavni parametar učinkovitosti kod visoko-temperaturnih gorivnih članaka gdje je omski otpor najdominantniji

ARS = f (geometrija članka, temperatura i procesni uvjeti, izbor i svojstva materijala)

- određuje se eksperimentalno:

- Iz linearnog dijela dijagrama $E - j$
- Impedancijska spektroskopija



Koncentracijska polarizacija

- gubitak uzrokovan promjenom koncentracije reaktanata na površini elektrode
- pri velikoj gustoći struje i maloj koncentraciji goriva i zraka znatno pridonosi ukupnom padu napona u gorivnom članku

Za plinovitu fazu, gdje je prijenos mase kontroliran difuzijom vrijedi **I. FICKOV ZAKON**:

$$i = \frac{z \cdot F \cdot D \cdot (C_B - C_S)}{\delta}$$

gdje su: D – koeficijent difuzije
 C_B – koncentracija u masi
 C_S – koncentracija na površini
 δ – debljina graničnog sloja

Granična struja, i_L za $C_S = 0$: $i_L = \frac{z \cdot F \cdot D \cdot C_B}{\delta}$

Nernstova jednadžba:

Za $i = 0$

$$E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln C_B$$

Za $i > 0$

$$E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln C_S$$

Razlika potencijala (ΔE):

$$\Delta E = \eta_{konc} = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{C_S}{C_B}$$

Koncentracijska polarizacija

$$\eta_{konc} = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right)$$

Kumulativni utjecaj gubitaka

- kumulativni utjecaj gubitaka za određeni gorivni članak pri određenim procesnim uvjetima može se izraziti kao **POLARIZACIJA**

Ukupna polarizacija elektroda

Za ANODU: $\eta_{anode} = \eta_{akt, a} + \eta_{konc, a}$ Za KATODU: $\eta_{katode} = \eta_{akt, k} + \eta_{konc, k}$

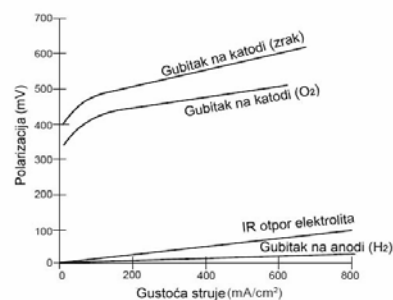
Pomak potencijala elektrode ($E_{elektrode}$) prema novoj vrijednosti ($V_{elektrode}$) zbog utjecaja polarizacije:

Za ANODU: $V_{anode} = E_{anode} + |\eta_{anode}|$ Za KATODU: $V_{katode} = E_{katode} - |\eta_{katode}|$

$$V_{elektrode} = E_{elektrode} \pm |\eta_{elektrode}|$$

Utjecaj anode i katode na polarizaciju (pr. PAFC)

Referentna točka (nulta polarizacija) – H_2



Ukupni napon gorivnog članka

- ukupni napon gorivnog članka određuje potencijal anode i katode te iznos omske polarizacije:

$$V_{clanka} = V_{katode} - V_{anode} - i \cdot R$$



$$V_{clanka} = \Delta E_e - |\eta_{katode}| - |\eta_{anode}| - i \cdot R$$

gdje je : $\Delta E_e = E_{katode} - E_{anode}$

- Povećanjem jakosti struje dolazi do smanjenja ukupnog napona gorivnog članka

Glavni cilj konstruktora gorivnih članaka:

$$V_{clanka} \sim \Delta E_e$$

Moguće modifikacije:

- Izvedba članka - struktura elektroda
 - elektro-katalizator
 - elektrolit
 - debljina komponenta
- Procesni uvjeti - tlak
 - temperatura
 - sastav plina - nečistoće

Utjecaj reaktanata i sastava plina

- Znatan utjecaj na rad gorivnog članka
- Kod nisko-temperaturnih gorivnih članaka – H₂ kao gorivo
Iskoristivost goriva (U_f):

$$U_f = \frac{H_{2,ul} - H_{2,izl}}{H_{2,ul}} = \frac{H_{2,potros}}{H_{2,ul}}$$

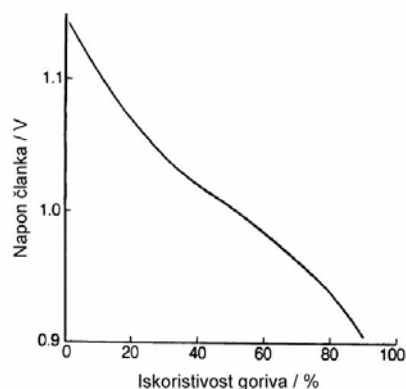
- Kod visoko temperaturnih gorivnih članaka – CO kao gorivo (pr. MCFC)
Iskoristivost goriva (U_f):

$$U_f = \frac{H_{2,potros}}{H_{2,ul} + CO_{ul}}$$

$$E = E^{\circ} + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{X_{H_2} \cdot X_{O_2}^{1/2} \cdot X_{CO_2,katode} \cdot p^{1/2}}{X_{H_2O,anode} \cdot X_{CO_2,anode}}$$

gdje su:

X_i – molni udio plina i na izlazu iz članka
p – ukupni tlak članka



▪ Temperatura i tlak

Utjecaj temperature:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta S}{z \cdot F}$$

- Brzina reakcije na elektrodama – Arrheniusov zakon
 - što je veća aktivacijska energija to je veći utjecaj temperature na brzinu reakcije
- Omska polarizacija – utjecaj temperature na otpor gorivnog članka ovisi o materijalu
 - kod metala, otpor raste, a kod ionski vodljive keramike otpor se smanjuje s porastom temperature
- Procesi prijenosa mase ne ovise znatno o temperaturnim promjenama

Utjecaj tlaka:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = \frac{-\Delta V}{z \cdot F}$$

- S povećanjem radnog tlaka gorivnog članka, povećavaju se i parcijalni tlakovi reaktanata, plinska topljivost i brzina prijenosa mase
- Povećava se ukupna učinkovitost sustava
- Pozitivni učinci većeg radnog tlaka moraju biti usklađeni s problemima materijala kao i povećanom potrošnjom energije, stvaranjem metana i većim skladištenjem karboniziranog taloga



Hvala na pažnji !