



Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Sveučilište u Zagrebu

Diplomski studij **PRIMIJENJENA KEMIJA**  
Kolegij:

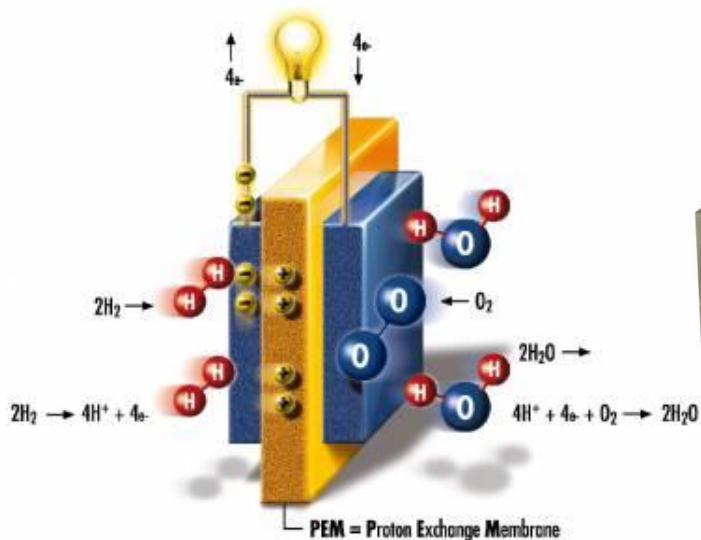
# VODIKOVA ENERGIJA I EKONOMIJA

## GORIVNI ČLANCI

- PRINCIP RADA ■ POVIJESNI RAZVOJ ■ PREDNOSTI I NEDOSTACI
- USTROJ ■ VRSTE ČLANAKA ■ UPORABA

Dr. sc. Ante Jukić, izv. prof.

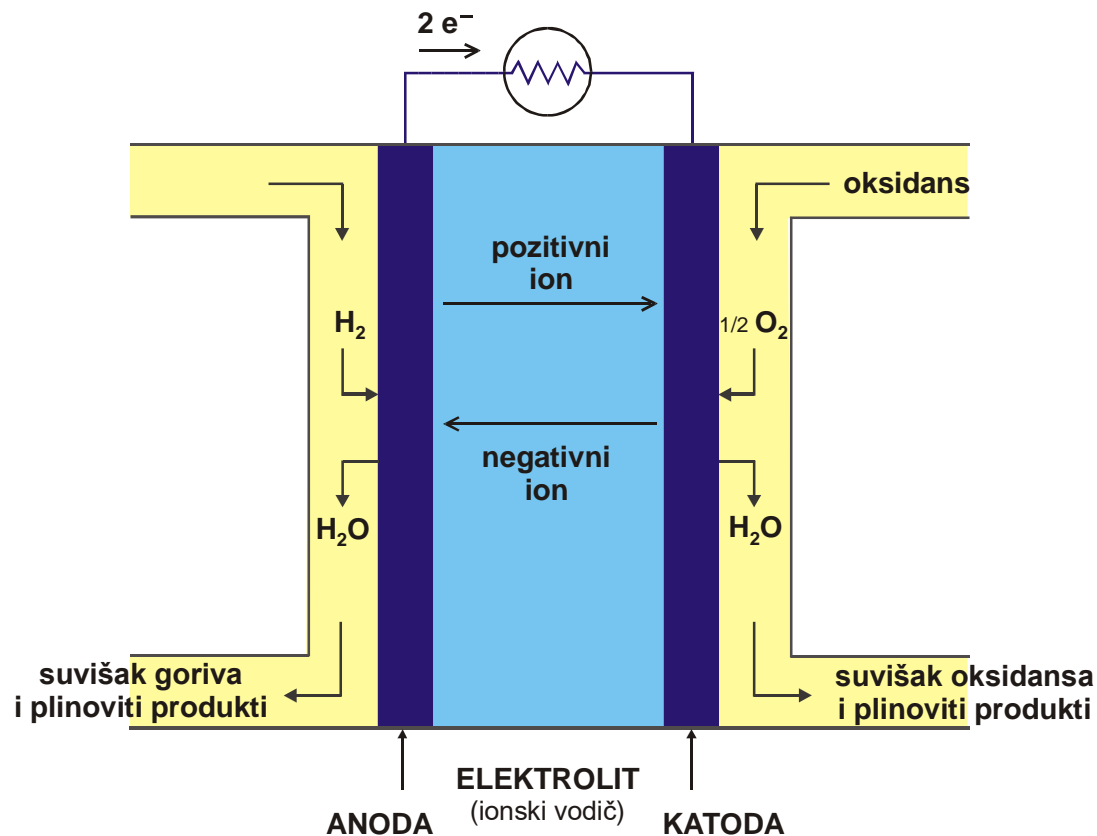
Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju / Savska cesta 16 / tel. 01-4597-128 / [ajukic@fkit.hr](mailto:ajukic@fkit.hr)



Akadska godina: 2009-2010

# 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.

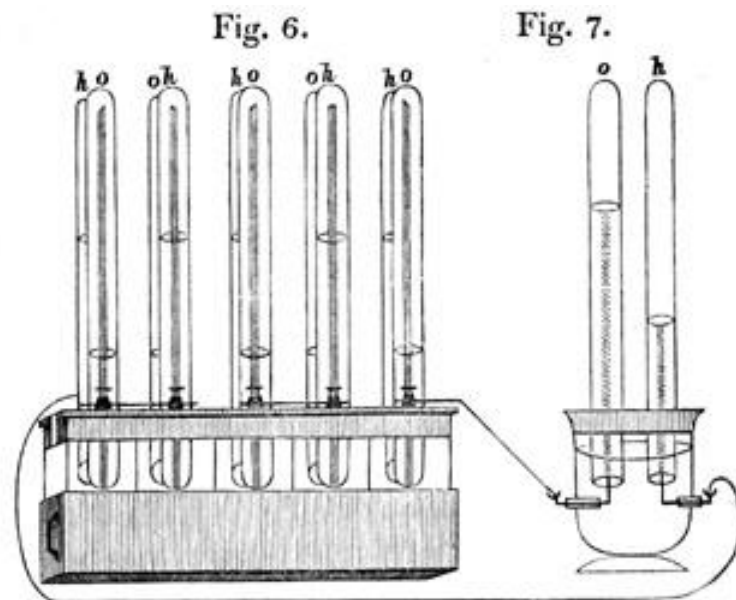
**1838.** William R. Grove otkrio da postavljenjem jednog kraja dviju Pt elektroda u sulfatnu kiselinu, i drugih krajeva elektroda, odvojeno, u spremnik kisika i vodika, protiče stalna električna struja između elektroda.

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)



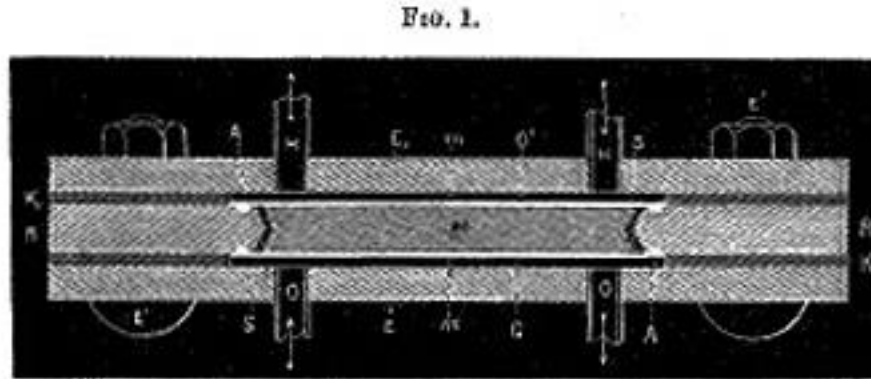
Groveova "**plinska baterija**"  
– **prvi gorivni članak.**

W. Grove:

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

## Povijest gorivnog članka

1889. L. Mond i C. Langer opisali vodik / kisik gorivni članak kojim se dobivala struja od  $6,5 \text{ mA} / \text{cm}^2$  pri  $0,73 \text{ V}$  uporabom šupljikavih Pt elektroda.



**Gorivni članak Ludwiga Monda i Carla Langerera, 1889.**  
(Transactions of the American Electrochemical Society, 1905.)

Opisali poteškoće upotrebljavanja kapljevitog elektrolita:

"we have only succeeded by using an electrolyte in a quasi-solid form, viz., soaked up by a porous non-conducting material, in a similar way as has been done in the so-called dry piles and batteries."

... "earthenware plate impregnated by dilute sulfuric acid."

## Povijest gorivnog članka

**1893.** Friedrich W. Ostwald, utemeljitelj polja fizikalne kemije, teorijski objasnio rad gorivnog članka – eksperimentalno utvrdio uloge pojedinih komponenti u članku: elektroda, elektrolita, oksidirajuće i reducirajuće vrste, kationa i aniona.



Friedrich Wilhelm Ostwald  
(1853 -1932)

Razumijevanjem odnosa između fizikalnih značajki i kemijskih reakcija članka uspostavio osnove svih kasnijih istraživanja.

F. W. Ostwald:

"The answer is contained in the fact that oxidizing agents are always substances that form negative ions or make positive ions disappear; the reverse is true of reducing agents...

Oxygen and hydrogen are nothing more than oxidizing and reducing agents."  
*Electrochemistry: History and Theory*, 1896.

## Povijest gorivnih članaka

**1939.** Francis T. Bacon napravio članak s alkalnim elektrolitom i Ni-elektrodama radnog tlaka većeg od 20 MPa.

Tijekom II. svjetskog rata radio na razvoju članaka za podmornice.

**1958.** usavršio alkalni članak (5 kW); tvrtka Pratt & Whitney licencirala ih za uporabu u svemirskom programu Apollo, vlade SAD.



Francis Thomas Bacon (1904-1992)  
i prvi praktični gorivni članak,  
zahvaljujući cijelom nizu unaprijeđenja:

- umjesto kiselinskih elektrolita upotrijebio alkalni (KOH);
- umjesto čvrstofaznih elektroda porozne "gas-diffusion electrodes";
- plinovi pod tlakom kako bi se izbjeglo "plavljenje" elektrodnih pora elektrolitom.

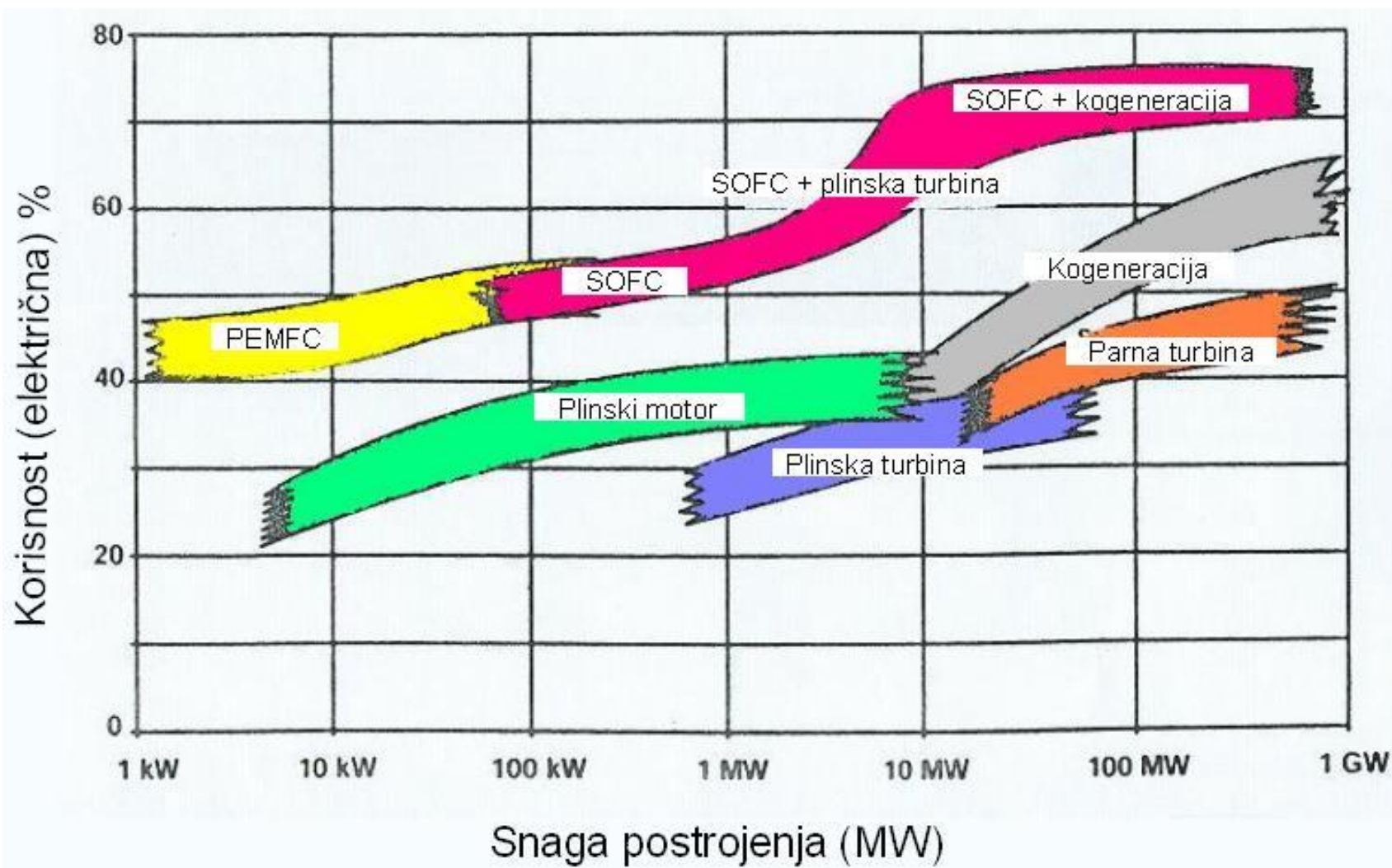
# PREDNOSTI GORIVNIH ČLANAKA

- 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

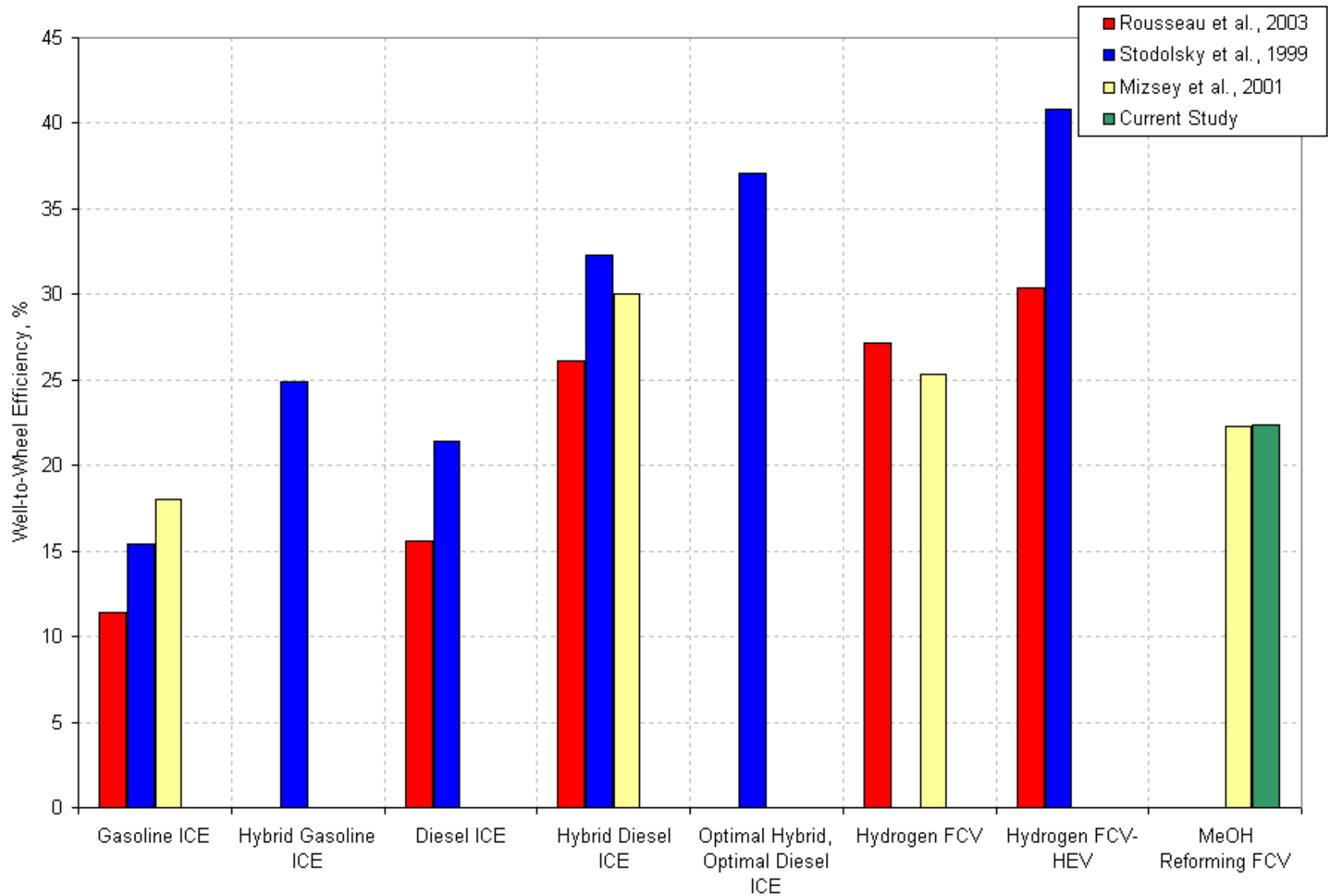


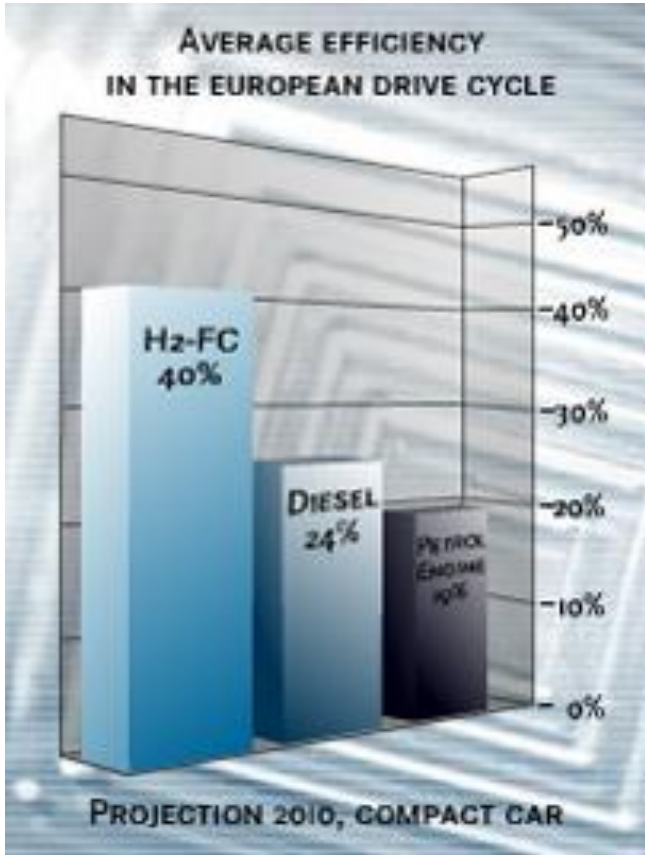
## Korisnost različitih tehničkih rješenja pretvorbe energije u električnu



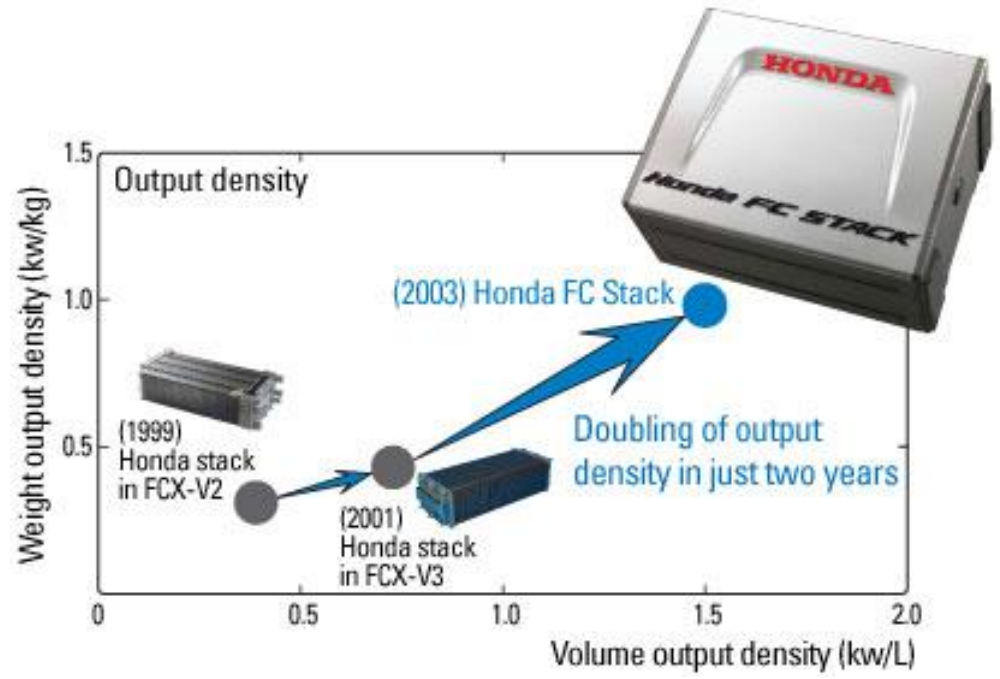
# Usporedbeni podaci za vozila

– djelotvornost "od izvora do kotača" za razne pogonske sustave

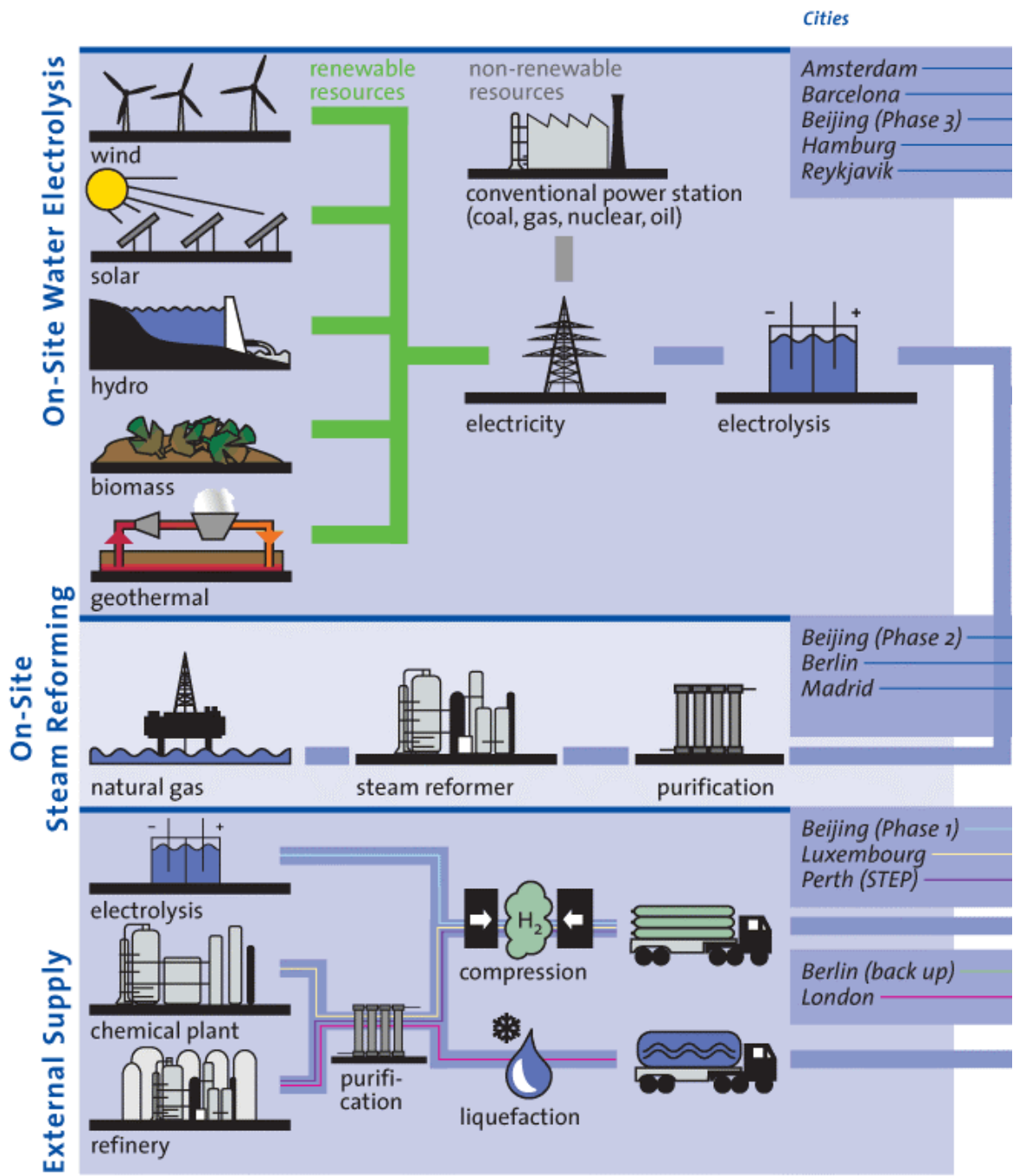




Mercedes-Benz Company



Honda Motor Company



Primarni izvori energije za proizvodnju goriva za gorivne članke

# 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

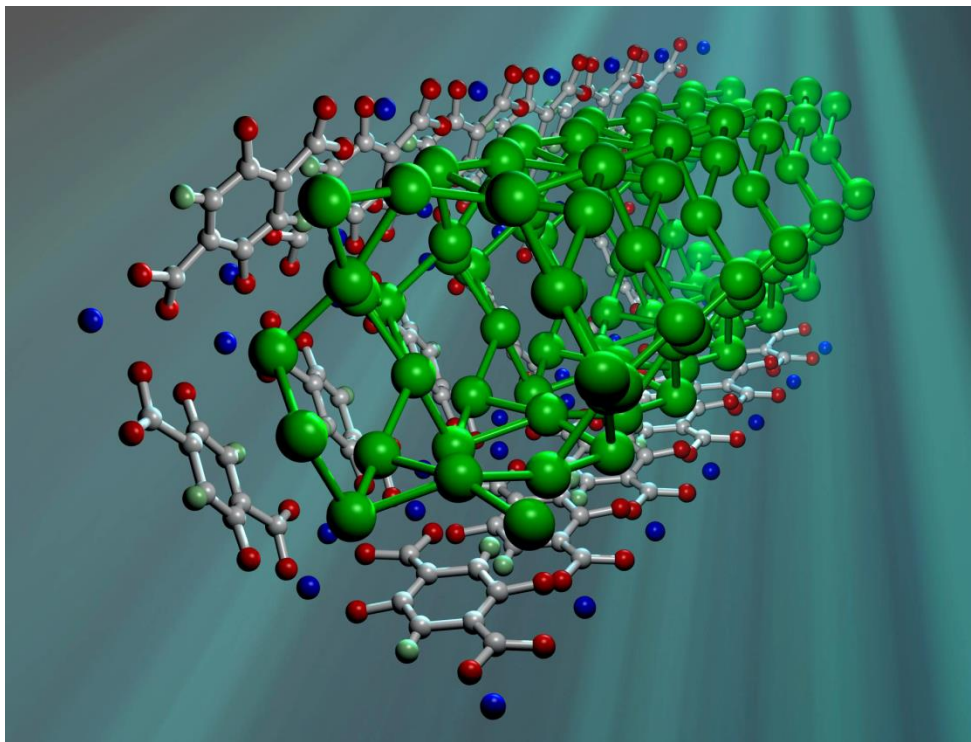
**platina:** cijena, US\$ / gram, za vrijeme od 1992 - 2005.





# NEDOSTATCI GORIVNIH ČLANAKA (izazovi!)

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



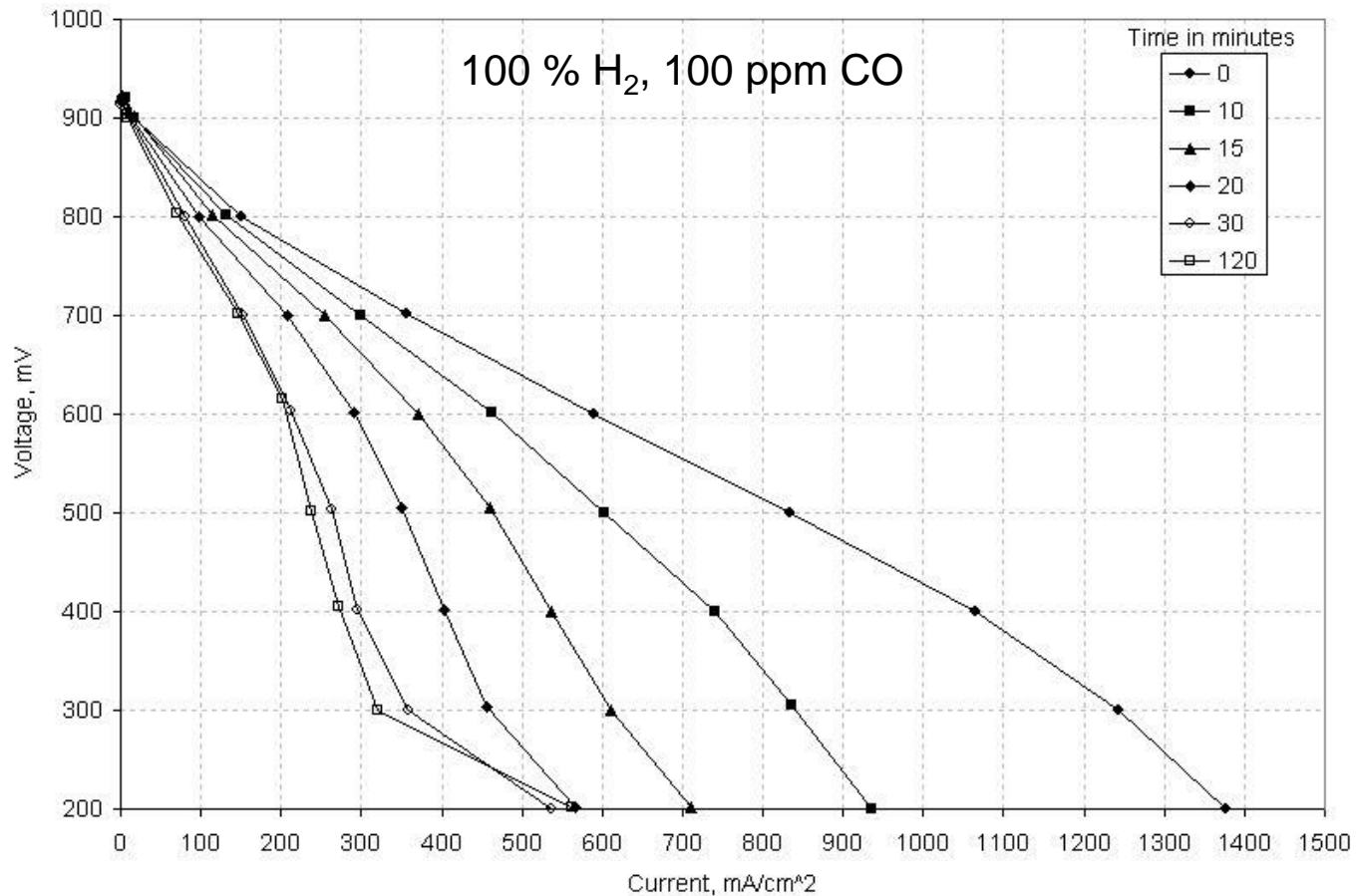
MOF-74 resembles a series of tightly packed straws comprised mostly of carbon atoms (white balls) with columns of zinc ions (blue balls) running down the walls. Heavy hydrogen molecules (green balls) adsorbed in MOF-74 pack into the tubes more densely than they would in solid form.

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.

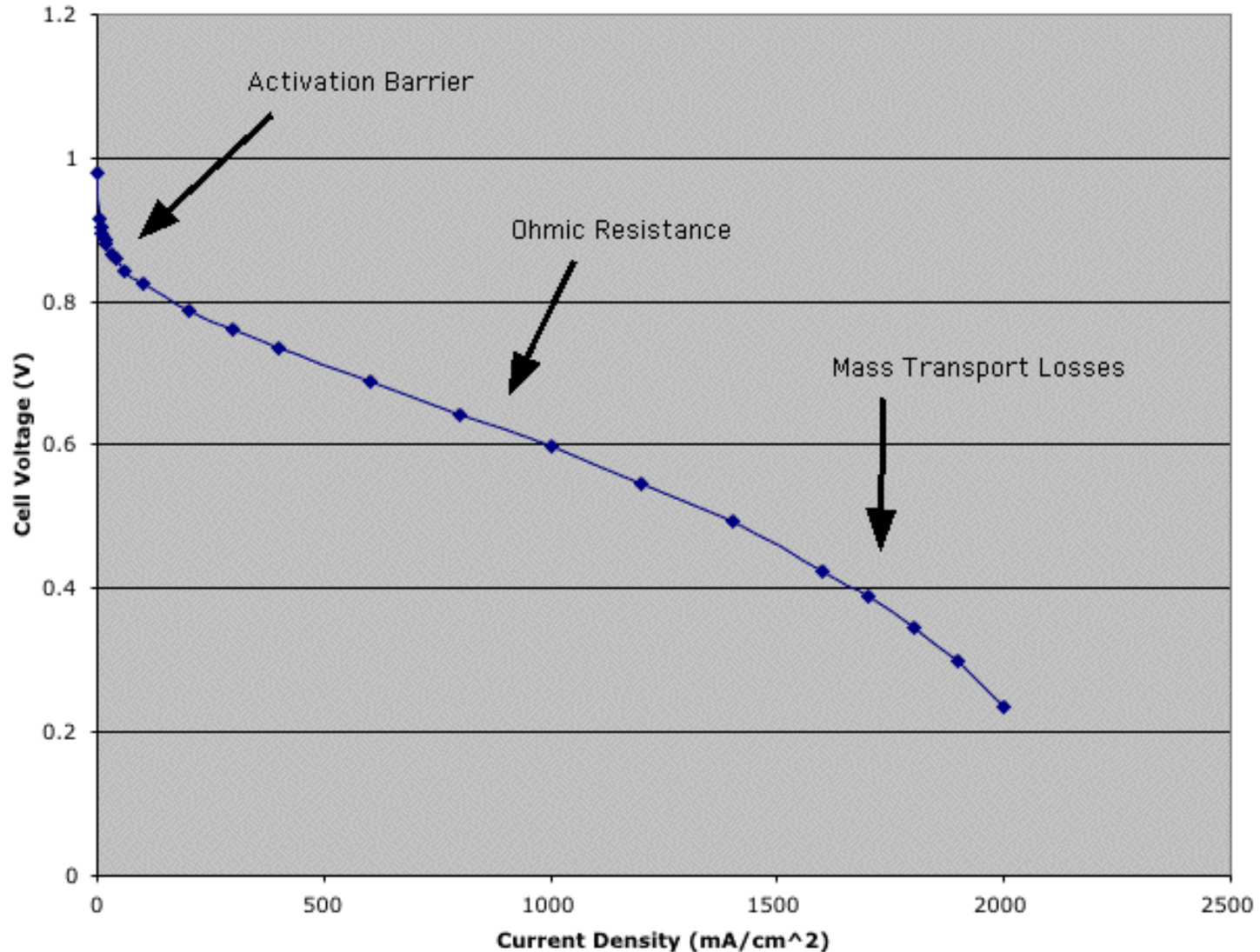


# NEDOSTATCI GORIVNIH ČLANAKA (izazovi!)

- trovanje katalizatora ugljikovim monoksidom, CO



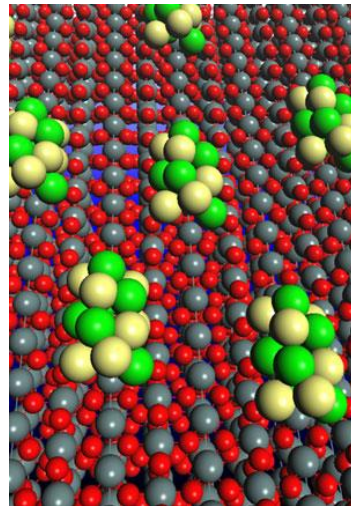
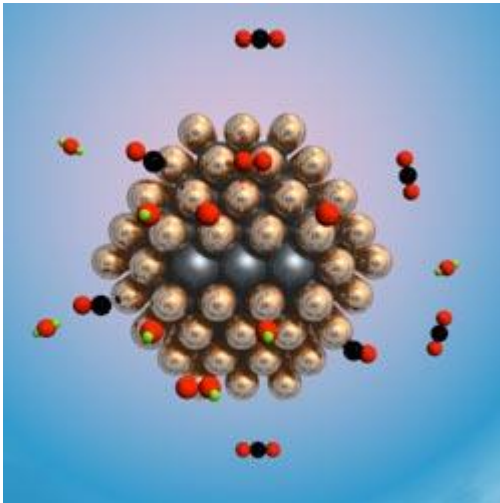
Idealni članak vodik-kisik ima potencijal otvorenog kruga,  $E = 1,229 \text{ V}$ .  
U realnim uvjetima tri su glavne vrste otpora koje smanjuju djelotvornost;  
u ovisnosti o otporu vanjskog opterećenja, mijenjaju se napon i struja članka.



Prije široke komercijalne proizvodnje gorivnih članaka potrebno je riješiti dva ključna problema:

- (1) izbor elektrodnih materijala (ograničen isključivo na plemenite metale),
- (2) trajnost i pouzdanost tehnologije.

Rješenja oba problema vezana su uz katalitičku aktivnost elektrodne površine, tj. uz mogućnost njenog obnavljanja nakon trovanja katalitičkim otrovima (nečistoćama iz goriva ili međuproduktima reakcije).

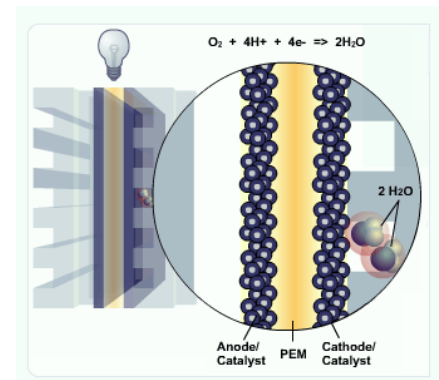
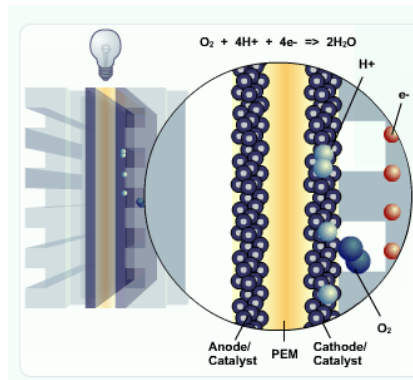
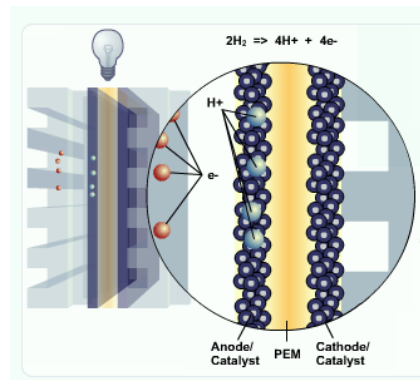
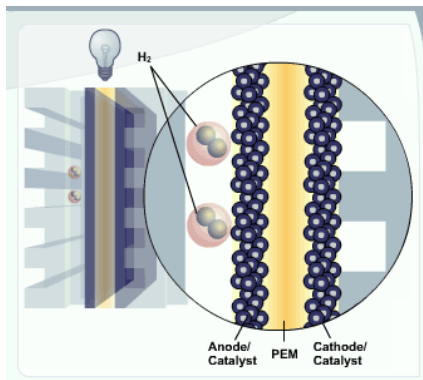


Model of a ternary electrocatalyst for ethanol oxidation consisting of platinum-rhodium clusters on a surface of tin dioxide. This catalyst can split the carbon-carbon bond and oxidize ethanol to carbon dioxide at the fuel cell anode.

UW-Madison and University of Maryland researchers developed a new type of catalyst by surrounding a nanoparticle of ruthenium with one to two layers of platinum atoms. The result is a robust room-temperature catalyst that dramatically improves a key hydrogen purification reaction and leaves more hydrogen available to make energy in the fuel cell.

## Unaprijeđenja gorivnih članaka:

1. povećanjem kontaktne površine plin / elektroda / elektrolit (uporabom poroznih elektroda, posebice nano-strukturiranih),
2. poboljšani elektrokatalizatori,
3. poboljšani i učinkovitiji elektroliti,
4. povećanje radnog tlaka i temperature,
5. odabir i/ili kemijska modifikacija goriva.



# USTROJ GORIVNIH ČLANAKA

## ČLANAK – SVEŽANJ – POMOĆNI SUSTAVI

anoda (oksidacija)

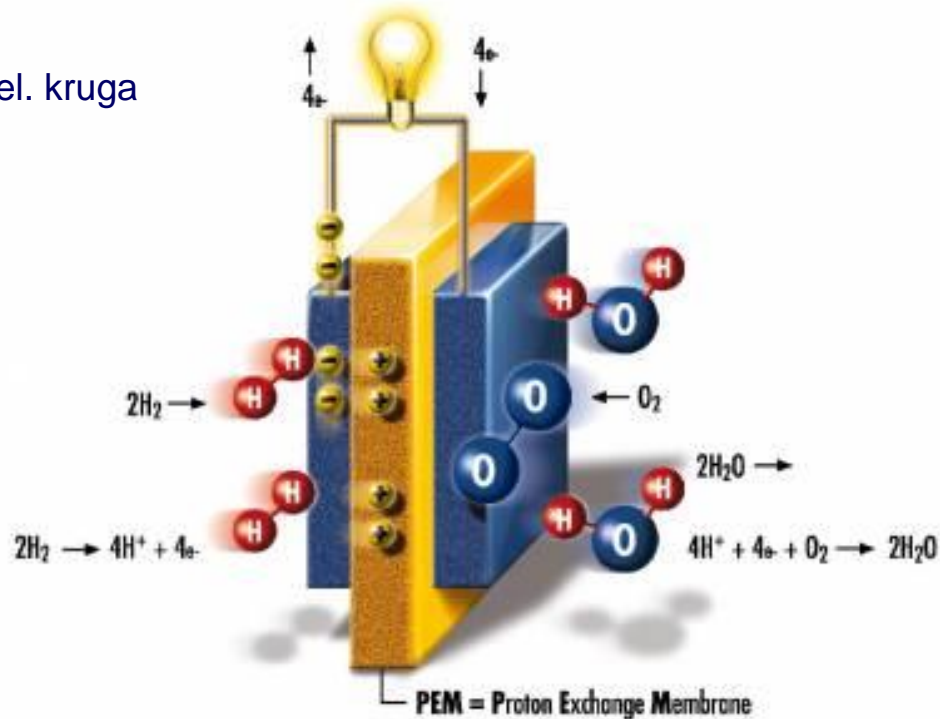
katoda (redukcija)

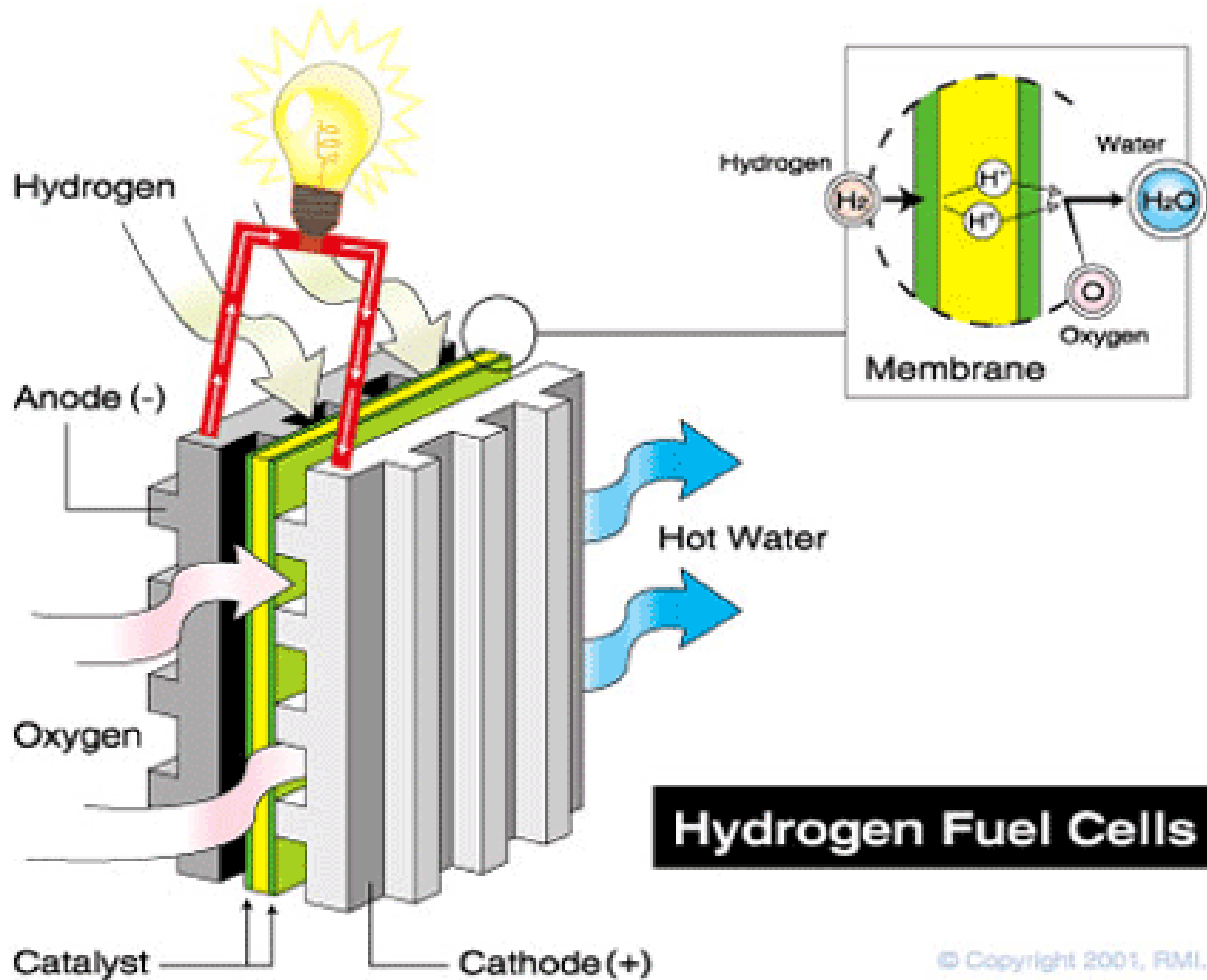
elektrolit (ionska vodljivost)

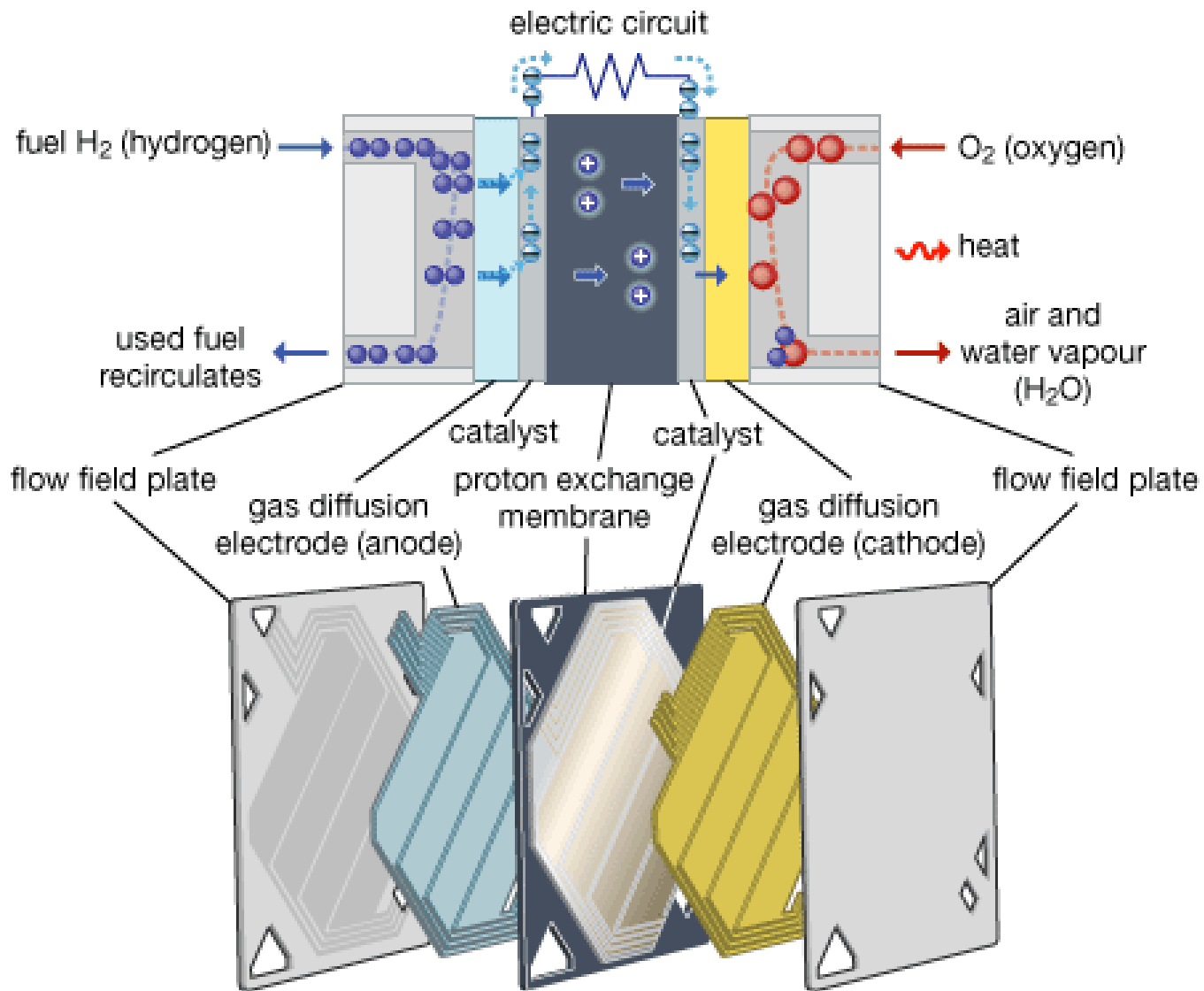
katalizator

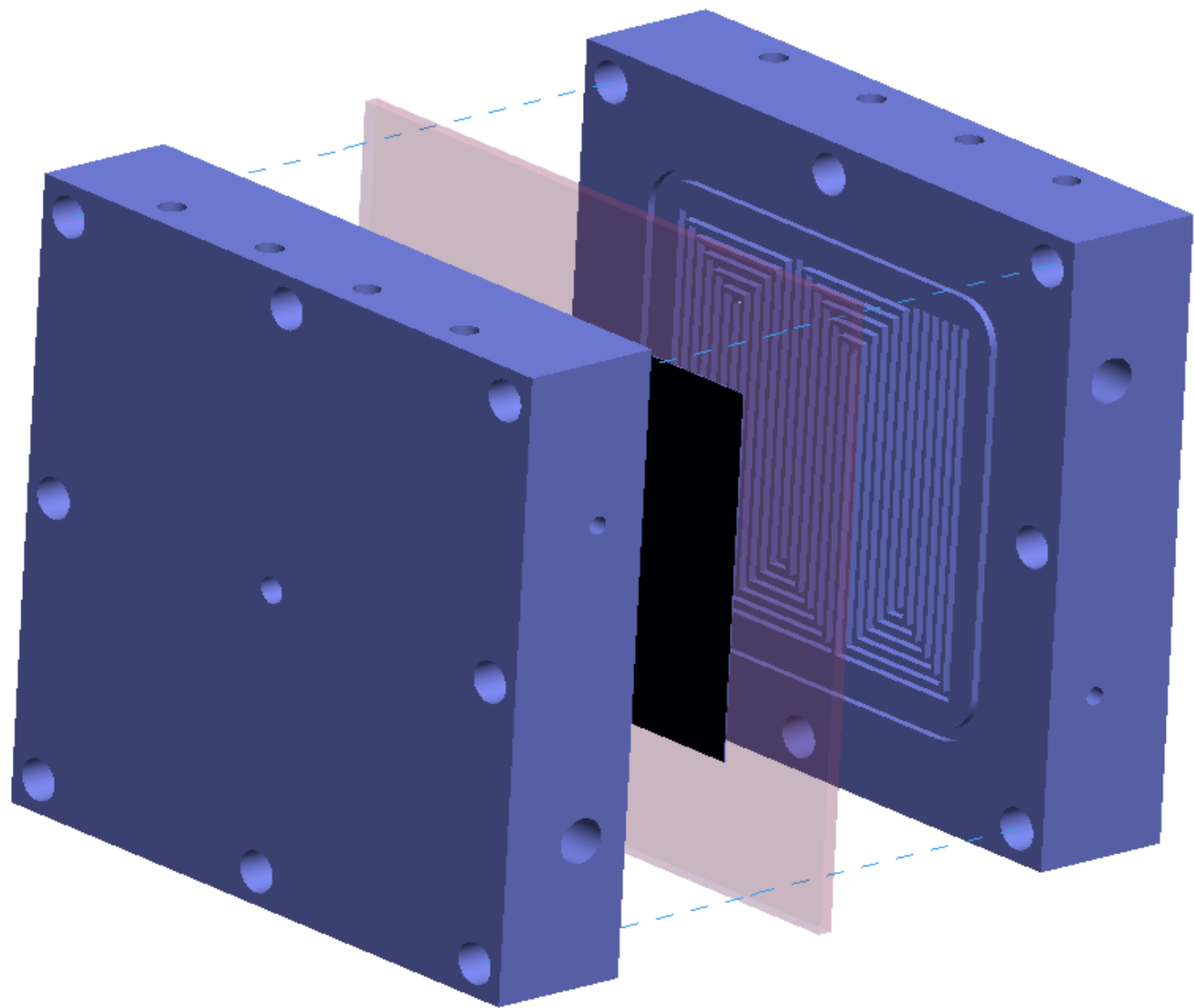
+

komponente za zatvaranje el. kruga  
i mehaničku podršku

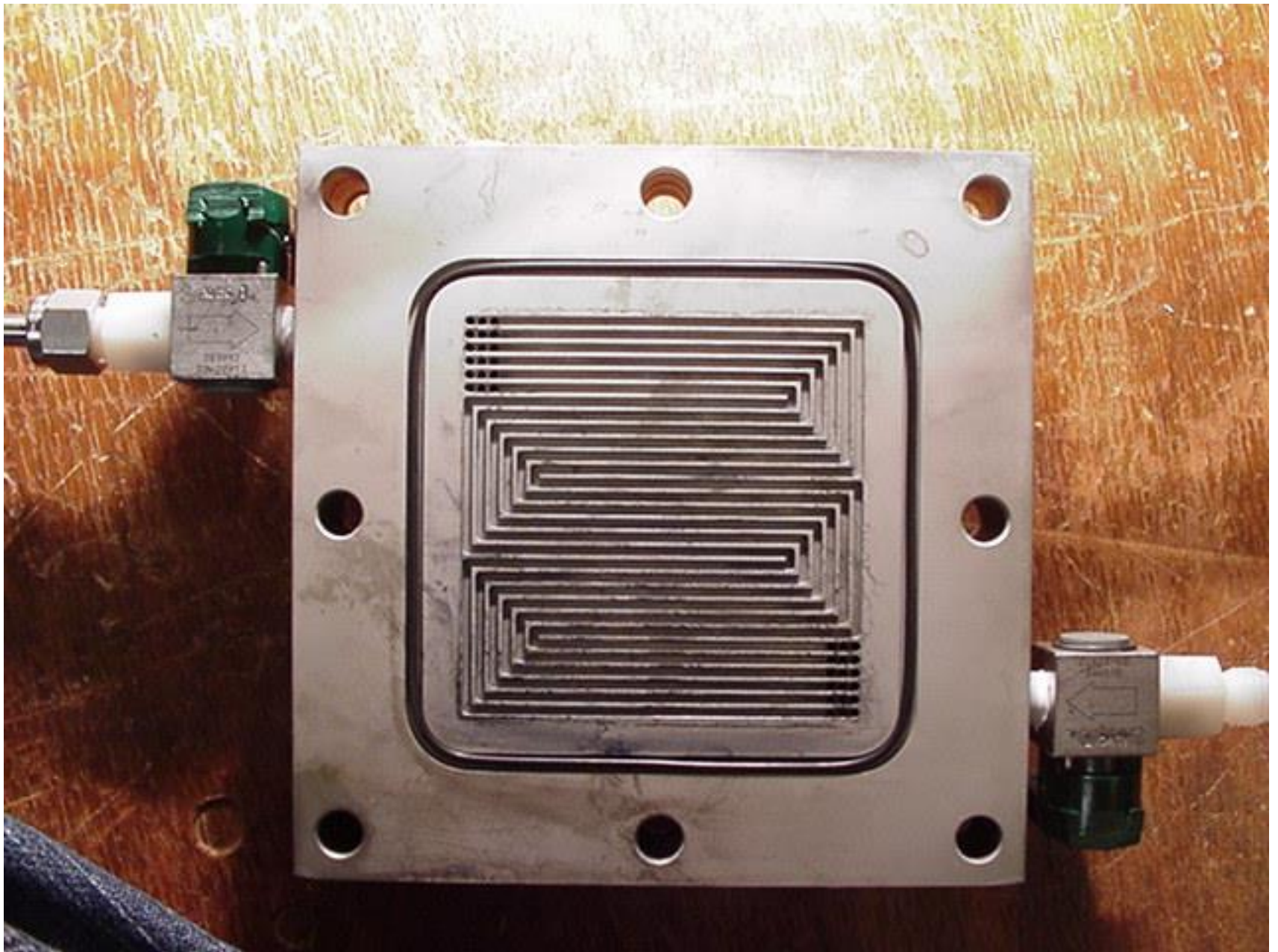




















## Svežanj gorivnih članaka u presjeku

(Izložbeni uzorak tvrtke 3M)

Kolektorski kanal

Polimerna membrana

Katalizator

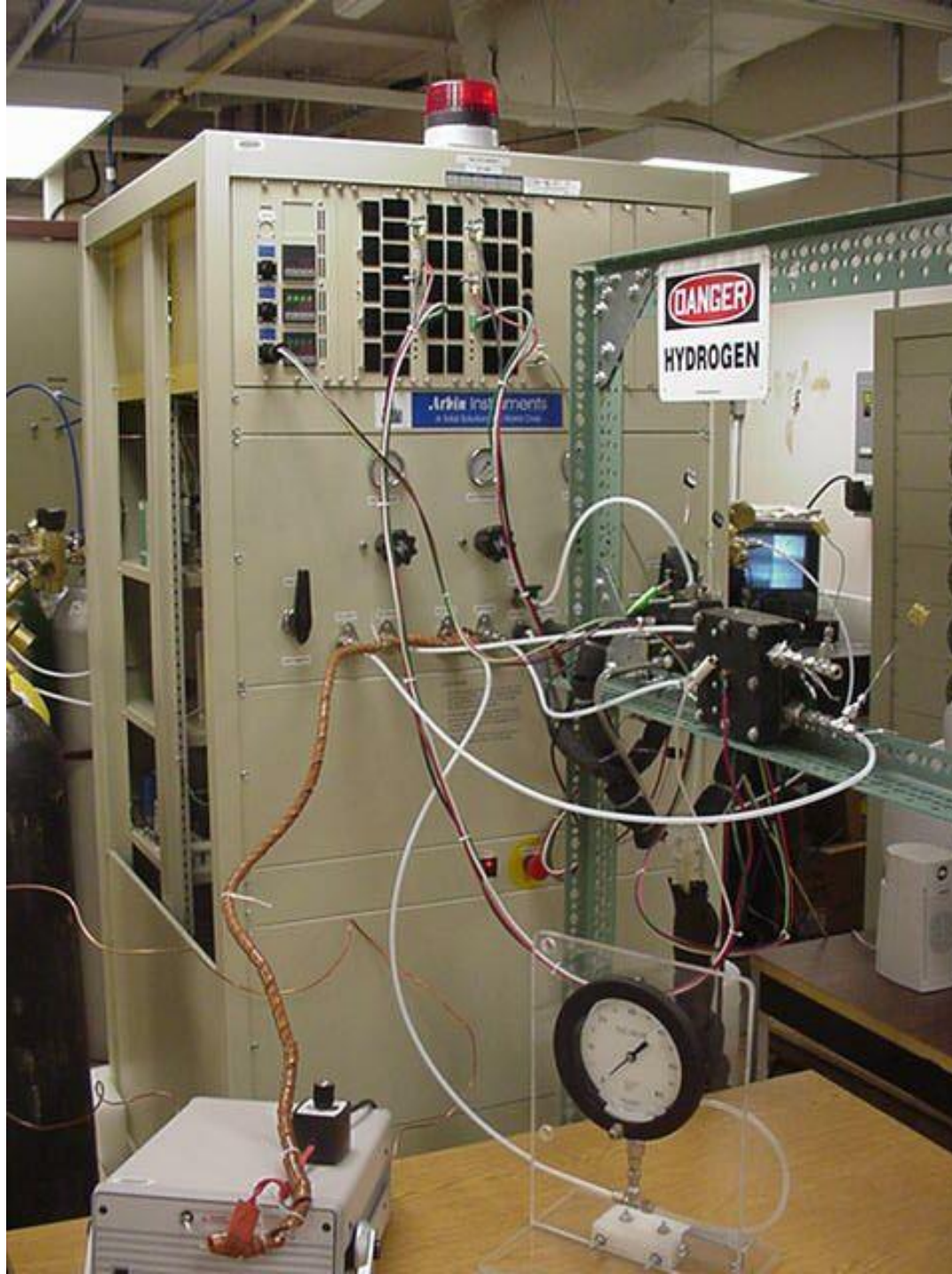
Porozni difuzijski sloj

Bipolarna ploča s kanalima za reaktant

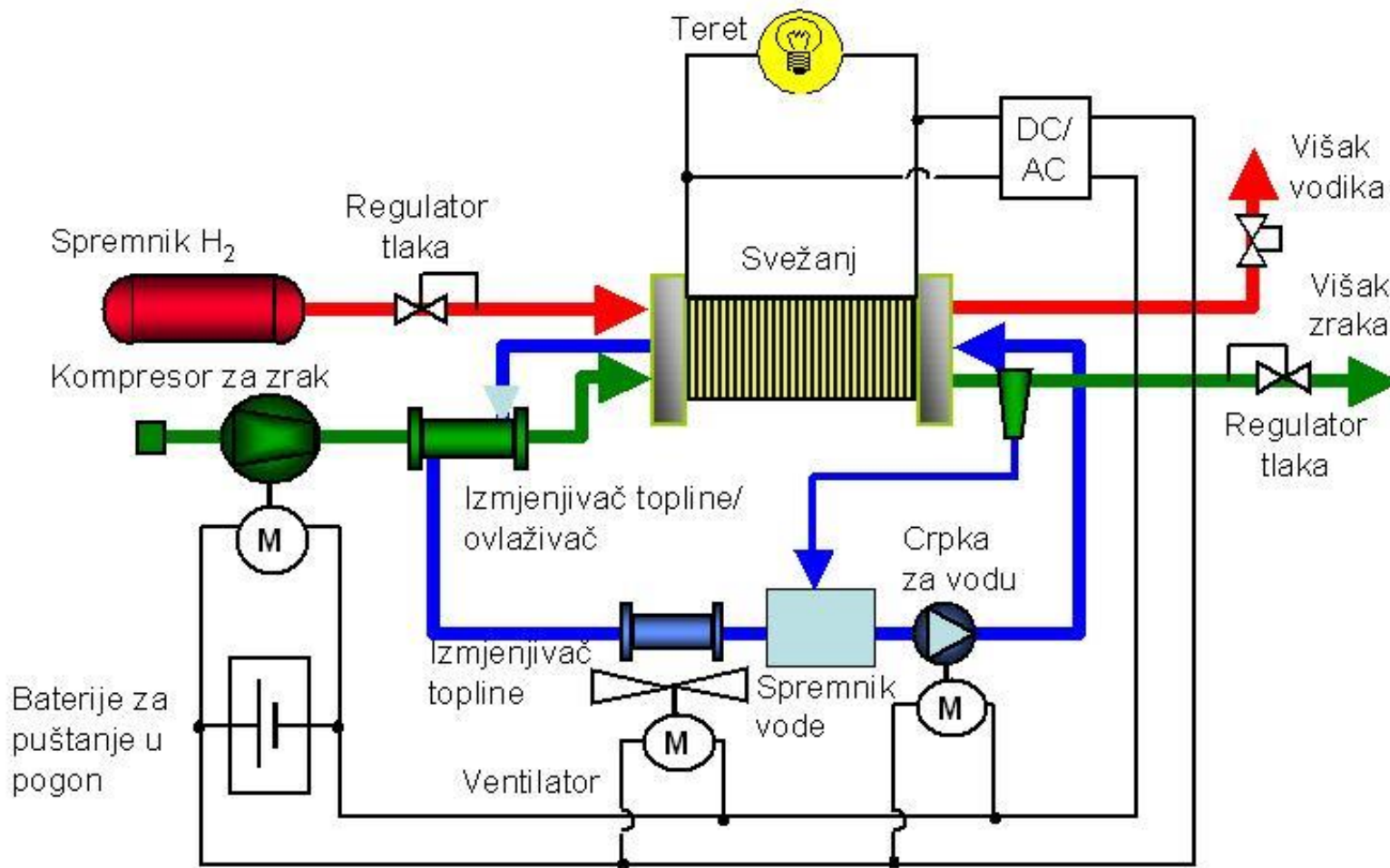
Kanali za rashladno sredstvo

Vijak za centriranje pri montaži

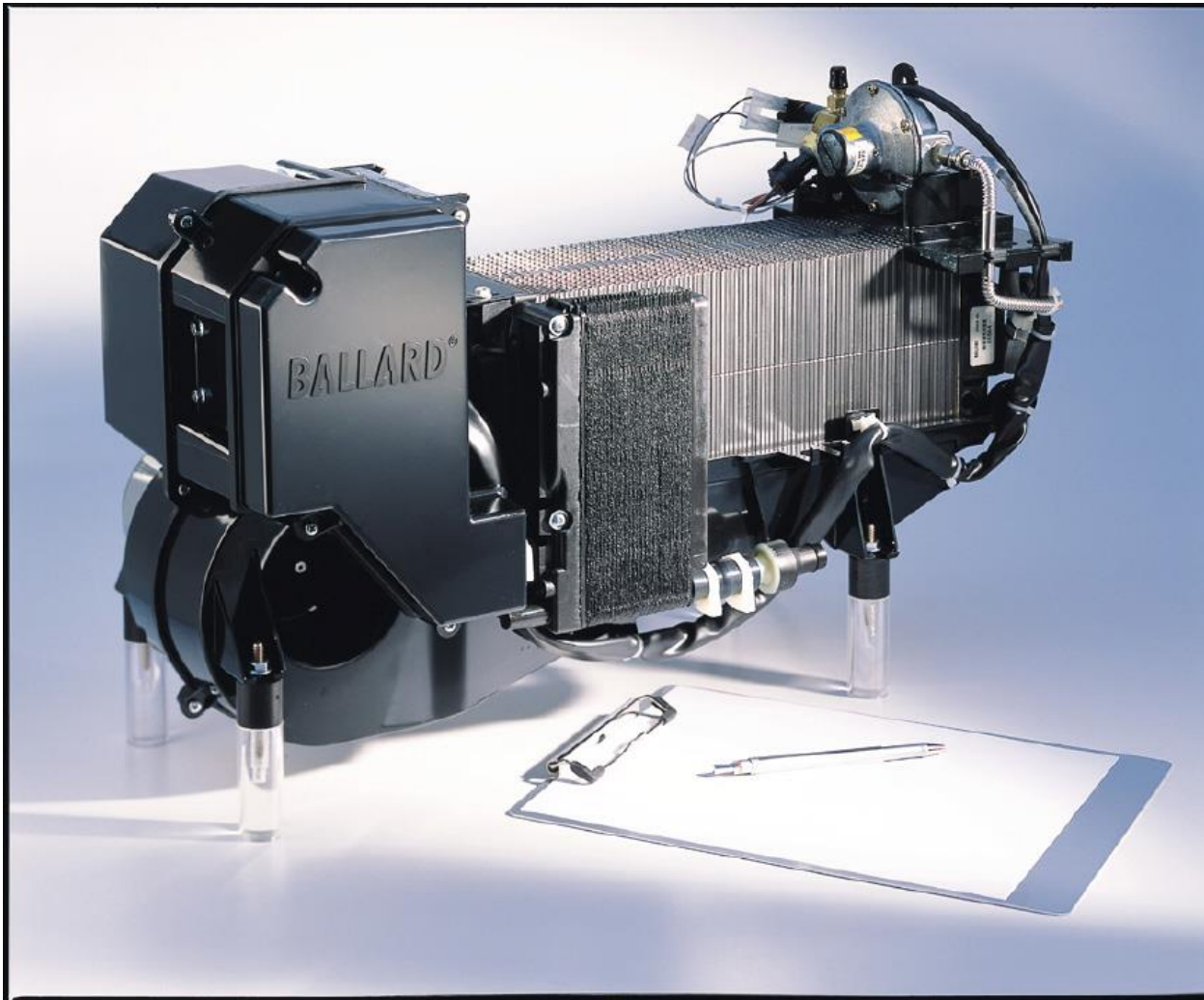
Vijak za stezanje svežnja



# Primjer sheme svežnja gorivnih članaka s podsustavima nužnim za funkcioniranje







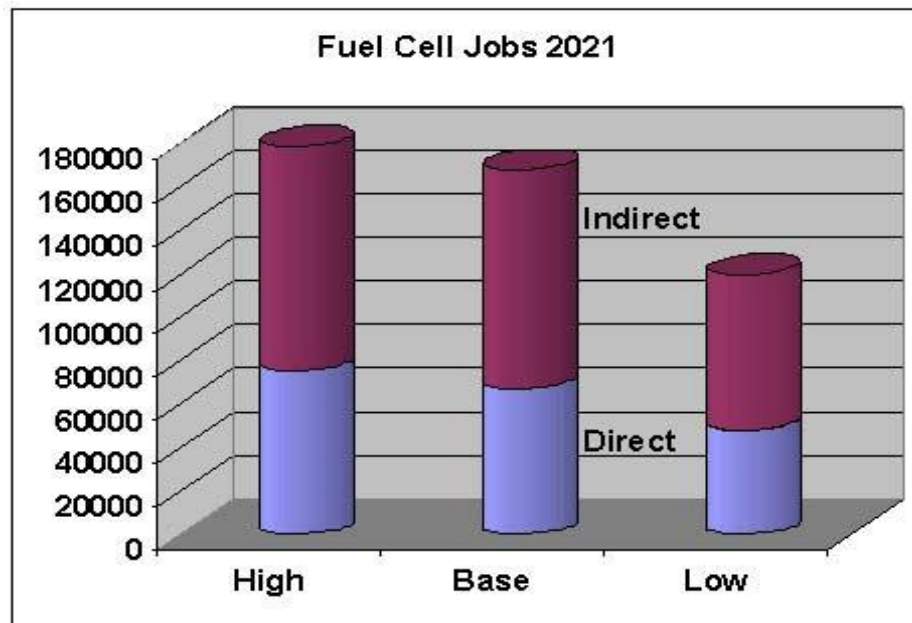
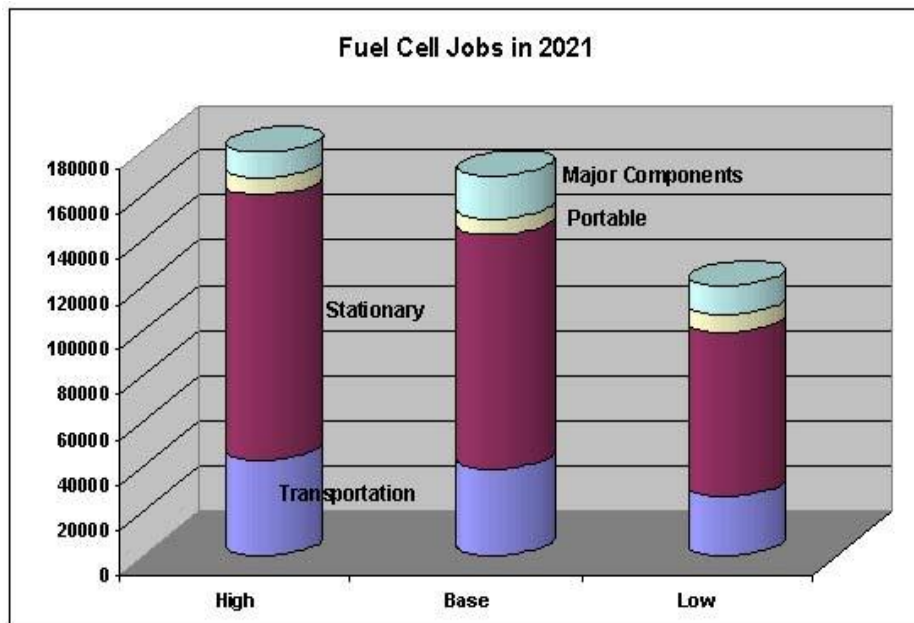
Nexa™

Rated net power:	1200 W, 46 A, 26 V
Operating lifetime:	1500 h
Weight:	13 kg
Emission:	maks. 0.87 liters H <sub>2</sub> O per hour
Supply hydrogen pressure:	10 to 250 PSIG
Consumption:	<= 18.5 SLPM ( standardna litra po minuti)





## Procjena radnih mjesta povezanih s industrijom gorivnih članaka, za 2021 g. i područje Sjeverne Amerike (SAD i Kanada)



Izvor: Fuel Cells at the Crossroads, 2002

# 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 fosfornom kiselinom (PAFC, phosphoric acid fuel cell)
4. s rastaljenim karbonatom (MCFC, molten carbonate fuel cell)
5. s čvrstofaznim oksidom (SOFC, solid oxide fuel cell)

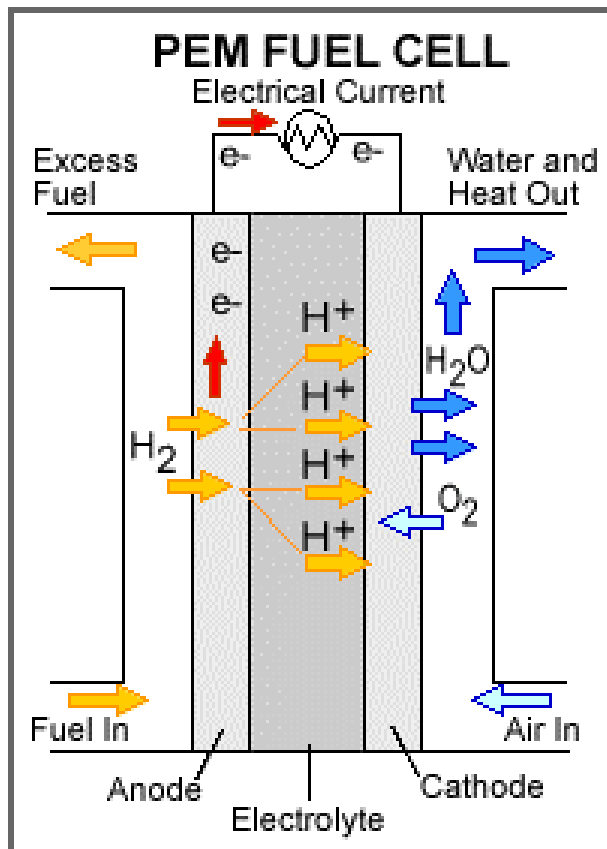
Izbor elektrolita određuje i područje radnih temperatura, a time, uz uporabno vrijeme (trajnost), i fizikalno-kemijska te toplinsko-mehanička svojstva materijala upotrebljenih za izradu članka, kao i vrstu goriva.

# GORIVNI ČLANAK S PROTONSKI VODLJIVOM POLIMERNOM MEMBRANOM – PEMFC

Proton Exchange Membrane Fuel Cell

Elektrolit – čvrstofazni polimer; elektrode – ugljične, s Pt katalizatorom

Kemijske vrste potrebne za rad: vodik, kisik iz zraka, voda (aktivira polimernu membranu)



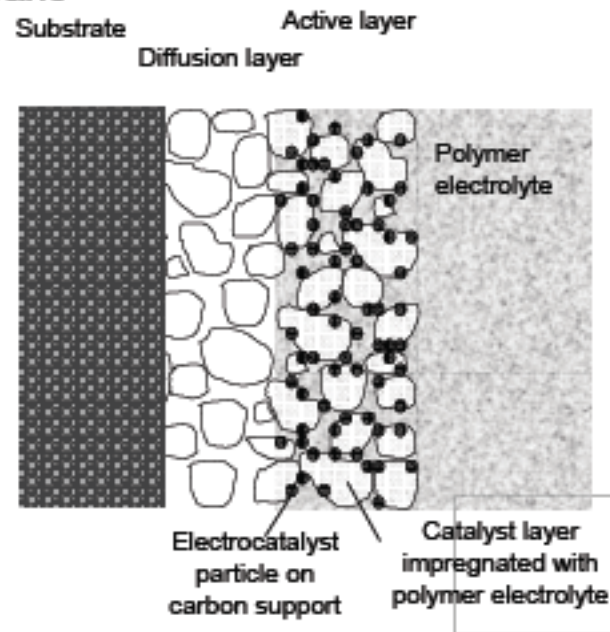
Snaga: 1 W – 250 kW

$T \sim 85 \text{ }^\circ\text{C}$

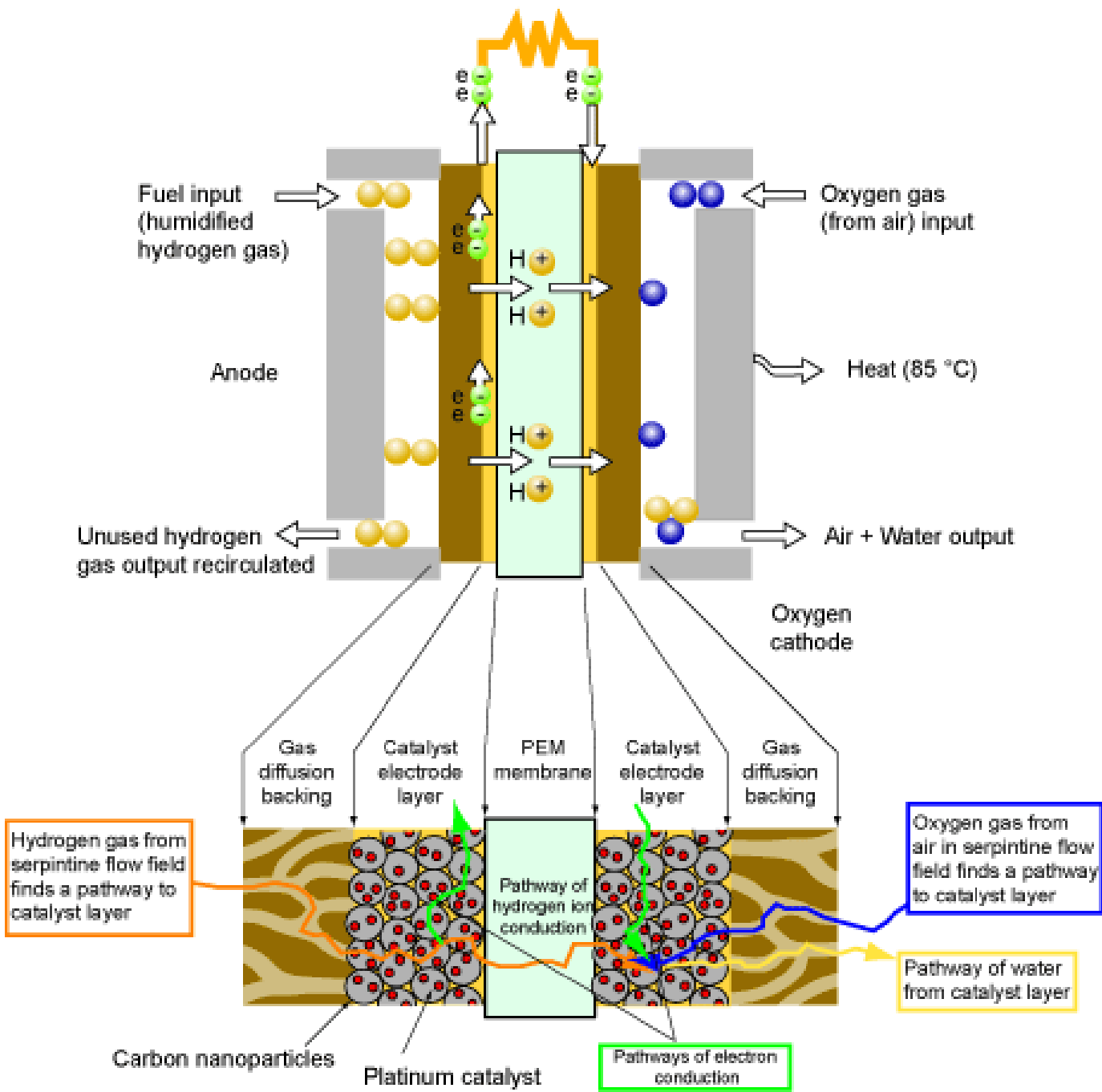
Zbog niske radne temperature  
brzo pokretanje i zaustavljanje rada;  
pogodni za kućnu uporabu, vozila  
i prijenosne uređaje  
– moguća široka uporaba.  
Zahtijeva čisti  $H_2$ .

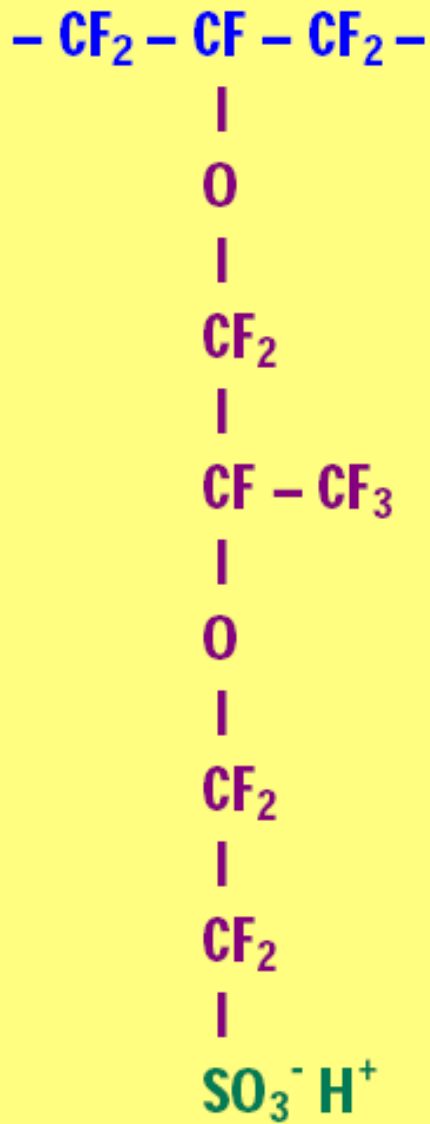
# Gas diffusion electrodes

- 3 phase contact area
  - Gas, liquid and solid
- Reaction on platinum catalyst particles (35 nm) on carbon powder
  - Reactant diffusion
  - Production of  $H^+$  and  $e^-$
  - Need to conduct protons away into membrane
  - Conduct  $e^-$  to current collector

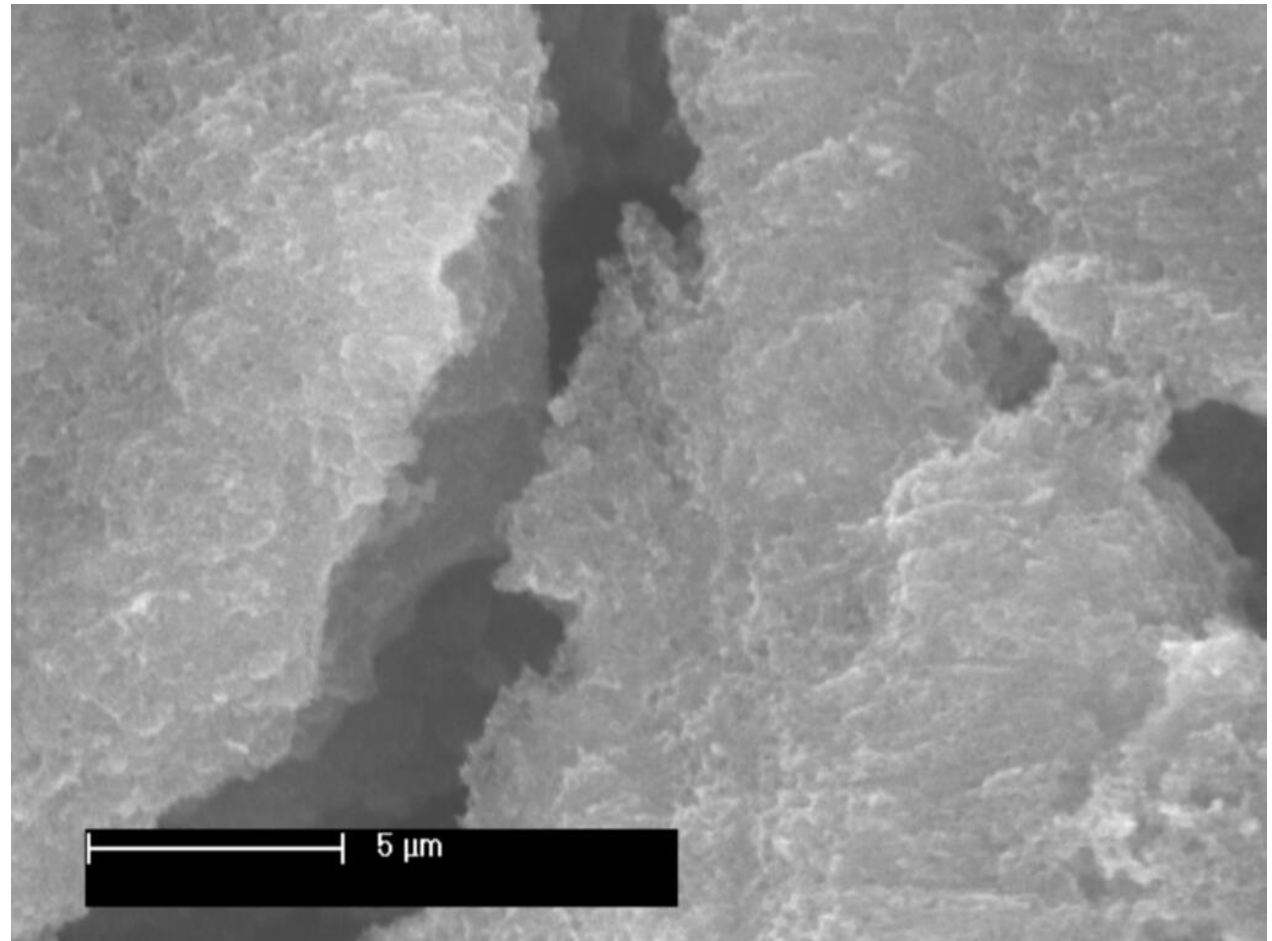


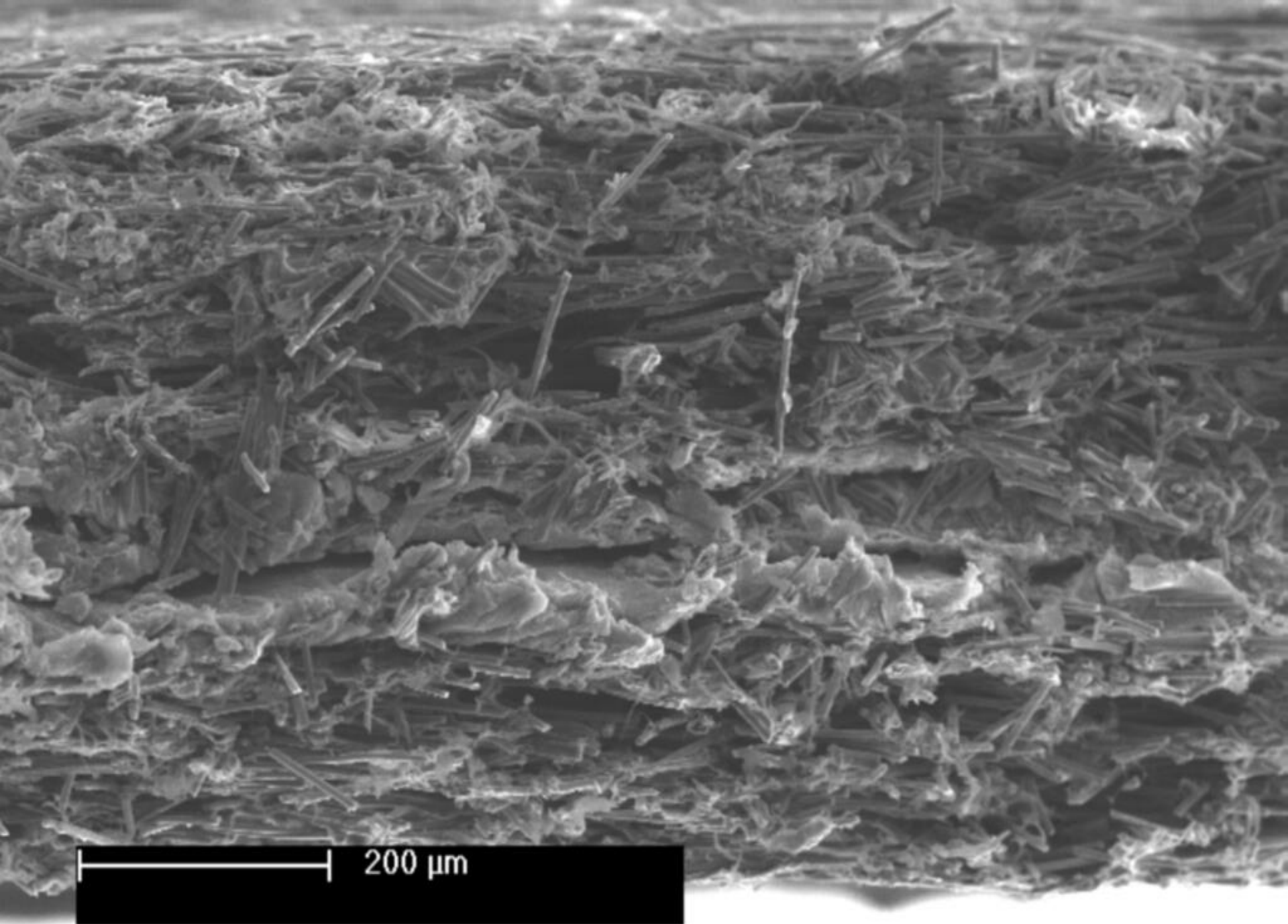
Electric Circuit  
(40% - 60% efficiency)





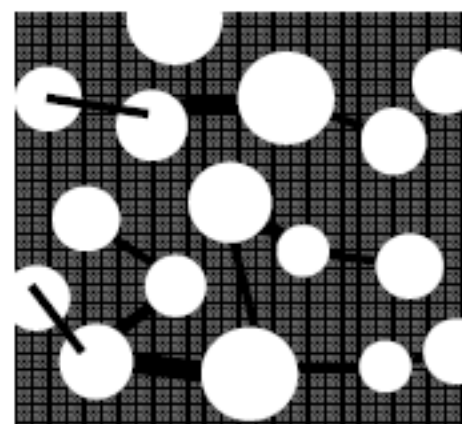
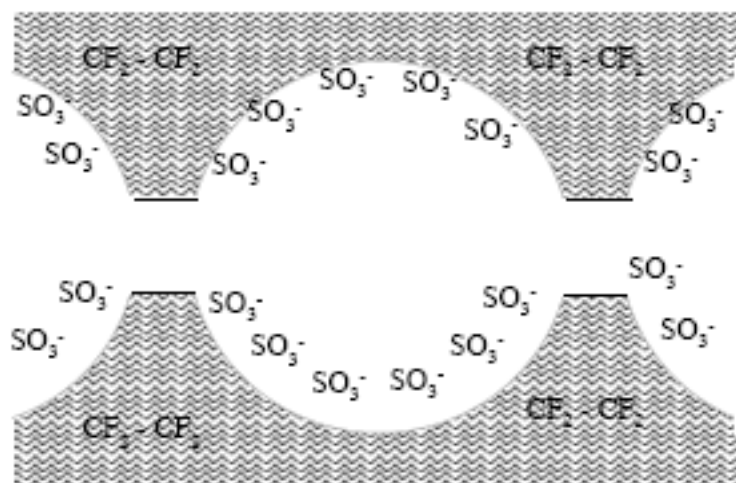
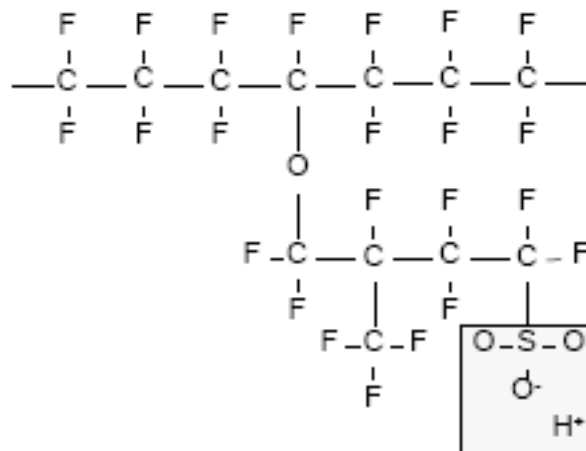
- Teflon Backbone (Hydrophobic)
- Side Chain (Hydrophilic)
- Sulfonic Group (weak, dilute acid)
- Solid Polymer Electrolyte





# Fluorinated Ionomer Membranes

- Phase separation
  - Hydrophobic
  - Hydrophilic

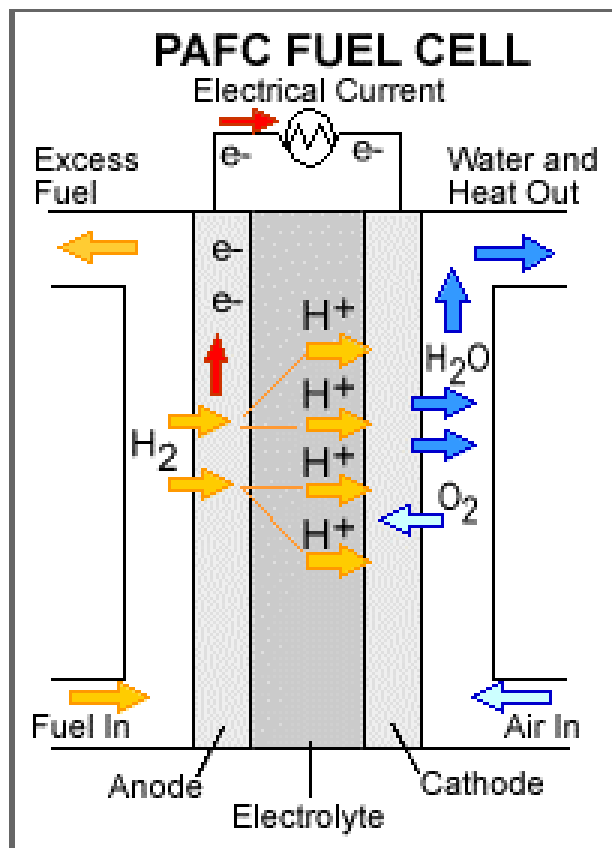




# GORIVNI ČLANAK S FOSFORNOM KISELINOM – PAFC

Phosphoric Acid Fuel Cell

Elektrolit – tekuća fosforna kiselina.



Snaga: 50 kW – 11 MW

$T \sim 150 \dots 200 \text{ } ^\circ\text{C}$

Katalizator: Pt

Otporne na CO do koncentracije od 1,5 %  
= širi raspon goriva; ako se koristi benzin  
S se mora ukloniti.

Komponente moraju biti otporne na koroziju.  
Komercijalno najrazvijenije  
(zgrade, autobusi),  
uz CHP,  $\eta$  do 80 %.

**Gorivni članak s protonski  
vodljivom membranom**

(Proton Exchange Membrane Fuel Cell)

**PEMFC**

**Gorivni članak s  
fosfornom kiselinom**

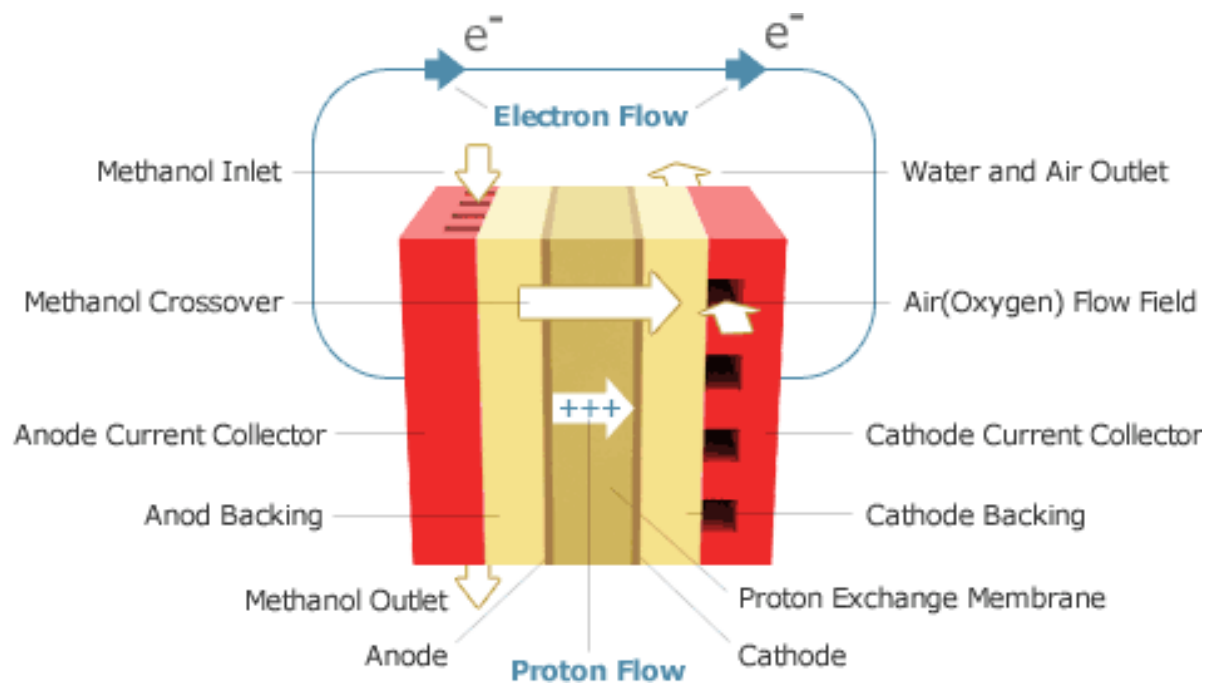
(Phosphoric Acid Fuel Cell)

**PAFC**

Radna temperatura (°C)	90	200
Djelotvornost	45 %	42 %
Anodna reakcija	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
Katodna reakcija	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
Vodljivi ion	$H^+$	$H^+$
Katodni plin	$O_2$ / zrak	zrak
Elektrokatalizator	Pt	Pt
Gorivo	$H_2$	$H_2$
Gustoća snage	300 mW / cm <sup>3</sup>	220 mW / cm <sup>3</sup>
Elektrokemijski izazovi	elektrokataliza kisika, upravljanje vodom	elektrokataliza vodika, katodna korozija
Primjena	vozila, space defense, standby power	vozila, koproizvodnja el. energije "na mjestu"

# METANOLSKI GORIVNI ČLANAK - DMFC

Direct methanol fuel cell



**Gorivni članak s protonski vodljivom membranom**  
(Proton Exchange Membrane Fuel Cell)  
**PEMFC**

**Metanolski gorivni članak**  
(Direct Methanol Fuel Cell)  
**DMFC**

Radna temperatura (°C)	90	80
Djelotvornost	45 %	25 %
Anodna reakcija	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$
Katodna reakcija	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
Vodljivi ion	$\text{H}^+$	$\text{H}^+$
Katodni plin	$\text{O}_2$ / zrak	zrak
Elektrokatalizator	Pt	Pt
Gorivo	$\text{H}_2$	$\text{CH}_3\text{OH}$
Gustoća snage	300 mW / cm <sup>3</sup>	20 mW / cm <sup>3</sup>
Elektrokemijski izazovi	elektrokataliza kisika, upravljanje vodom	elektrokataliza metanola, trovanje anode
Primjena	vozila, space defense, standby power	vozila, remote power, standby power

# ALKALNI GORIVNI ČLANAK - AFC

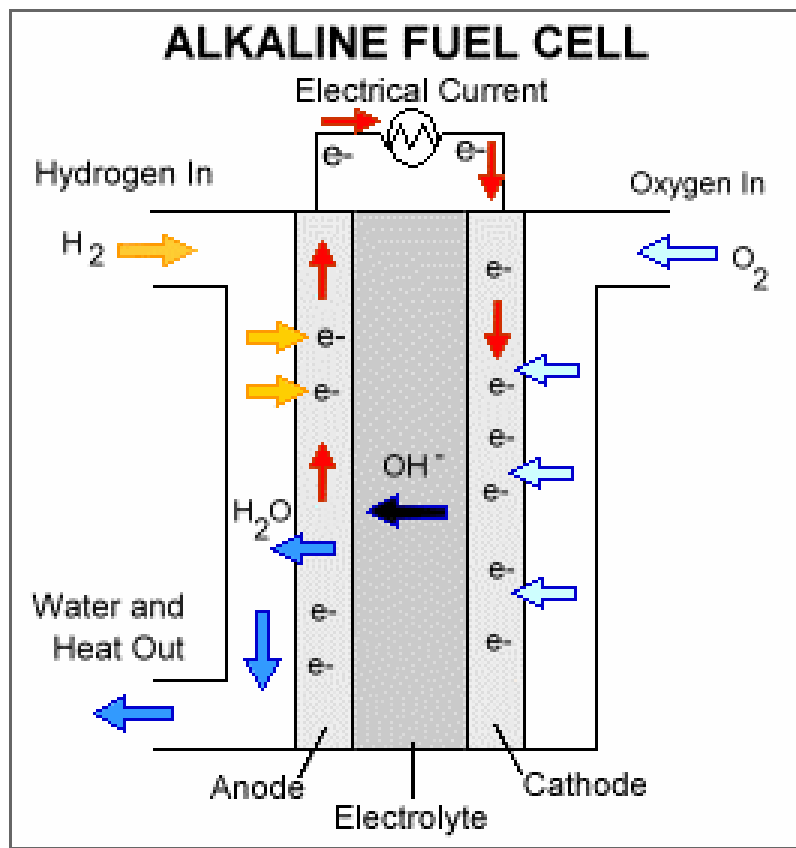
Elektrolit – u osnovi vodena otopina KOH; moguće curenje.

Podložan trovanju s CO.

Vodik i kisik pod tlakom, katalizator mogu biti i neplemeniti metali.

Radna temperatura 150-200 °C.

Upotrebljavane u NASA svemirskim programima za proizvodnju električne struje i pitke vode.



Snaga: 1 kW – 100 kW

**Gorivni članak s protonski  
vodljivom membranom**

(Proton Exchange Membrane Fuel Cell)

**PEMFC**

**Alkalni gorivni članak**

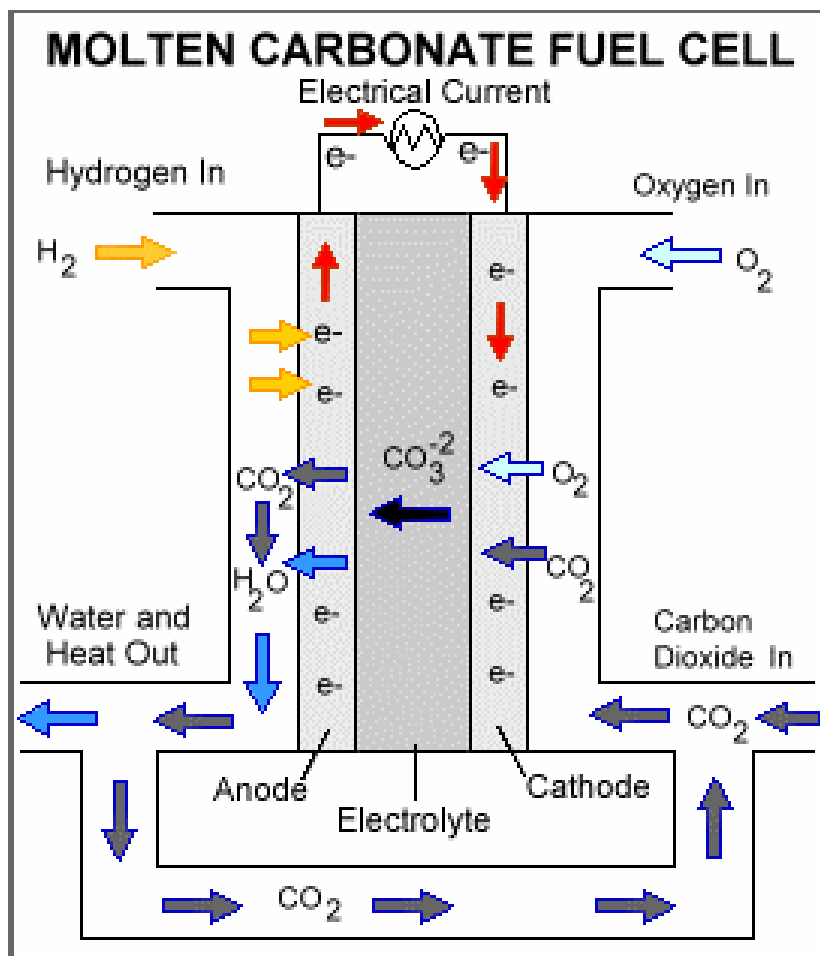
(Alkaline Fuel Cell)

**AFC**

Radna temperatura (°C)	90	80 - 200
Djelotvornost	45 %	70 %
Anodna reakcija	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$
Katodna reakcija	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$
Vodljivi ion	$H^+$	$OH^-$
Katodni plin	$O_2$ / zrak	$O_2$
Elektrokatalizator	Pt	Pt, Ni / $NiO_x$
Gorivo	$H_2$	$H_2$
Gustoća snage	300 mW / $cm^3$	4000 mW / $cm^3$
Elektrokemijski izazovi	elektrokataliza kisika, upravljanje vodom	elektrokataliza vodika, katodna korozija
Primjena	vozila, space defense, standby power	vozila, uključujući svemirska

# GORIVNI ČLANAK S RASTALJENIM KARBONATOM - MCFC

Elektrolit – talina smjese karbonatnih soli (Na, Mg) suspendirana u matrici kemijski inertne  $\text{LiAlO}_2$  keramike; katalizator Ni



Snaga: 100 kW – 100 MW

$T \sim 650 \text{ }^\circ\text{C}$

Zbog visoke radne temperature  
razmjerno otporan na trovanje s CO.  
CHP /  $\eta$  do 85 %

**Gorivni članak s protonski vodljivom membranom**

(Proton Exchange Membrane Fuel Cell)

**PEMFC****Gorivni članak s talinom karbonata**

(Molten Carbonate Fuel Cell)

**MCFC**

Radna temperatura (°C)	90	650
Djelotvornost	45 %	50 %
Anodna reakcija	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$
Katodna reakcija	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$
Vodljivi ion	$\text{H}^+$	$\text{CO}_3^{2-}$
Katodni plin	$\text{O}_2$ / zrak	zrak
Elektrokatalizator	Pt	Ni / $\text{LiNiO}_x$
Gorivo	$\text{H}_2$	$\text{H}_2$ / $\text{CH}_4$
Gustoća snage	300 mW / $\text{cm}^3$	150 mW / $\text{cm}^3$
Elektrokemijski izazovi	elektrokataliza kisika, upravljanje vodom	kisikova elektroda, katodna korozija
Primjena	vozila, space defense, standby power	(ko)proizvodnja električne energije

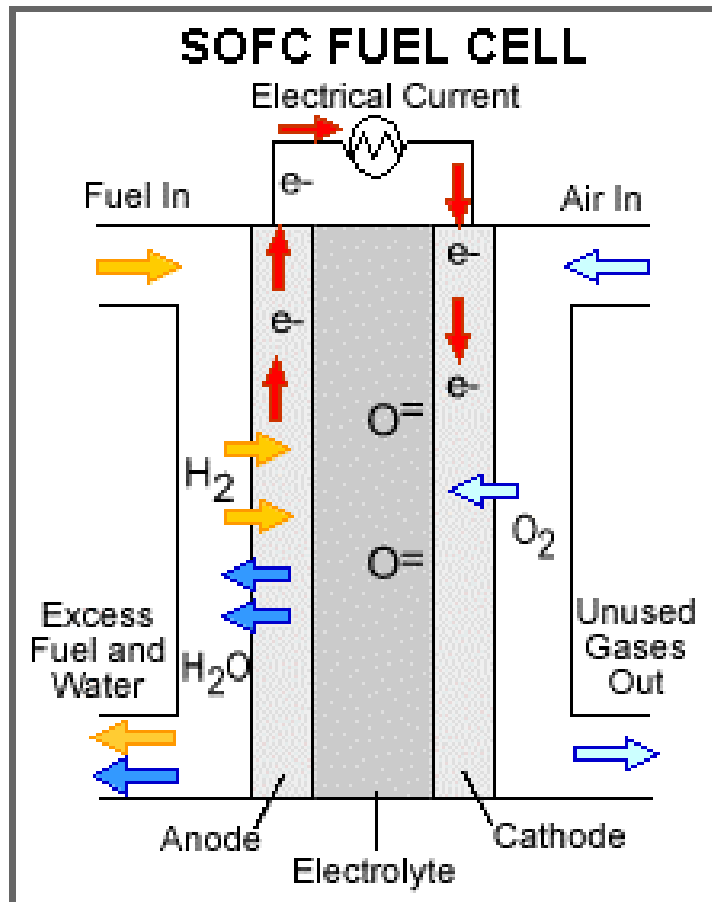


# GORIVNI ČLANAK S ČVRSTOFAZNIM OKSIDOM – SOFC

Solid Oxide Fuel Cell

Elektrolit – čvrstofazni neporozni keramički spoj (Ca/Zr-oksidi)

Anoda / Ni-Zr, katoda / Ln-manganat



Snaga: 1 kW – 20 MW

$T \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$

Zbog visoke radne temperature  
nema potrebe za procesom  
proizvodnje vodika reformiranjem;  
skupe slojevite komponente.

**Gorivni članak s protonski vodljivom membranom**

(Proton Exchange Membrane Fuel Cell)

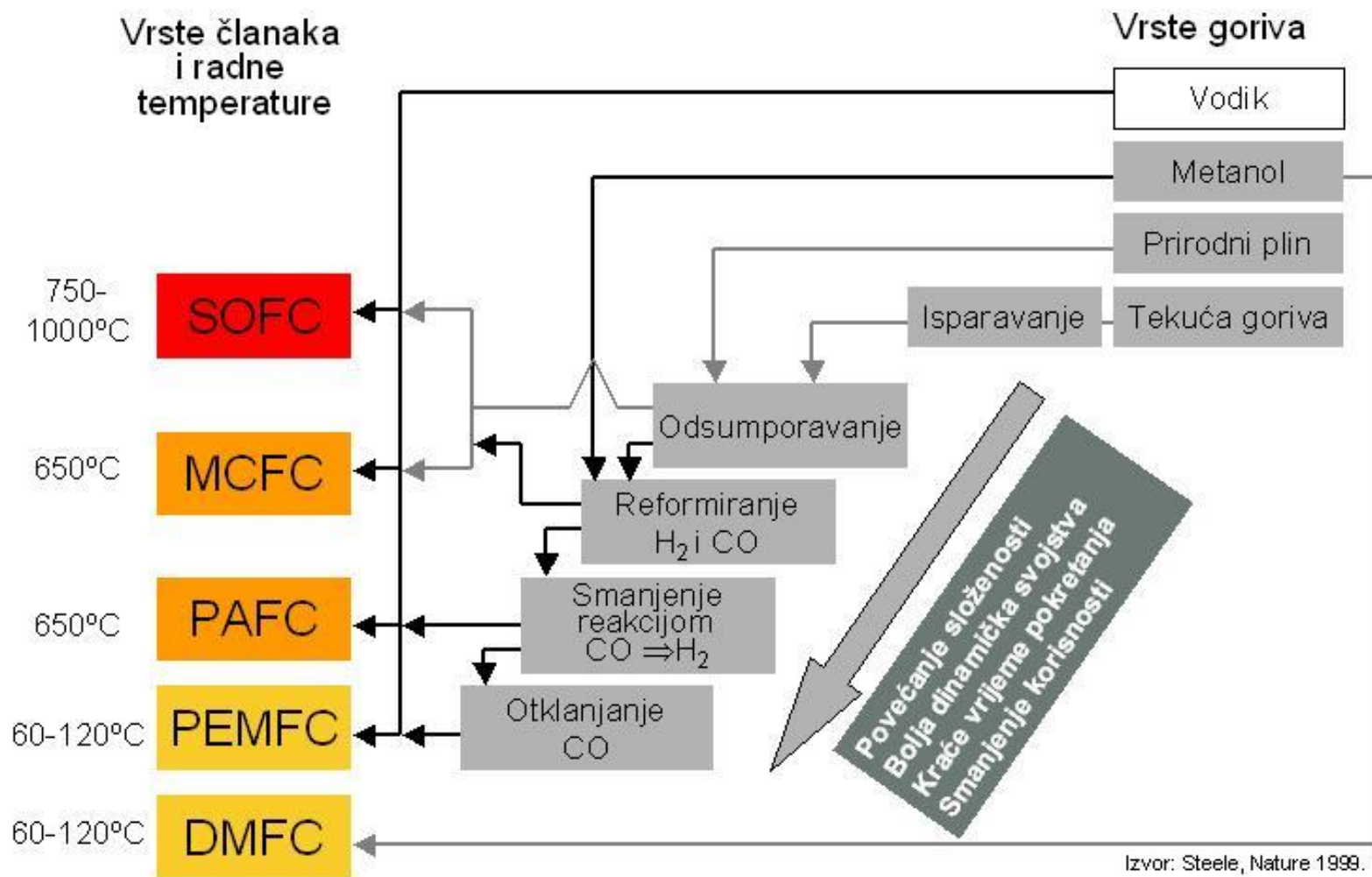
**PEMFC****Gorivni članak s čvrstofaznim oksidom**

(Solid Oxide Fuel Cell)

**SOFC**

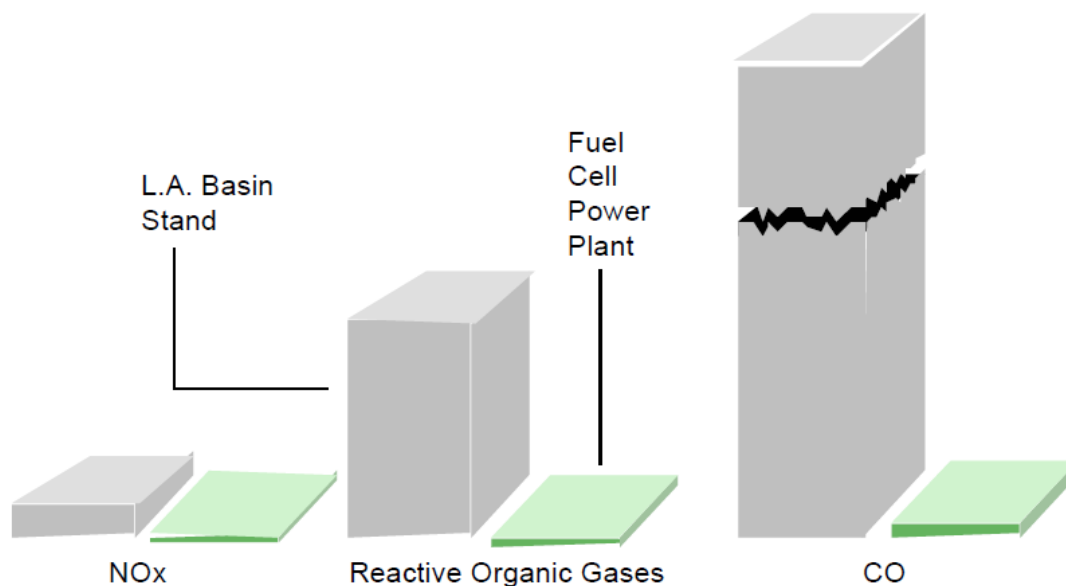
Radna temperatura (°C)	90	1000
Djelotvornost	45 %	40 %
Anodna reakcija	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
Katodna reakcija	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$
Vodljivi ion	$\text{H}^+$	$\text{O}^{2-}$
Katodni plin	$\text{O}_2$ / zrak	zrak
Elektrokatalizator	Pt	Ni / perovskiti
Gorivo	$\text{H}_2$	$\text{H}_2$ / $\text{CH}_4$
Gustoća snage	300 mW / $\text{cm}^3$	240 mW / $\text{cm}^3$
Elektrokemijski izazovi	elektrokataliza kisika, upravljanje vodom	visoka temperatura, skupi slojeviti materijali
Primjena	vozila, space defense, standby power	proizvodnja električne energije

# Vrste gorivnih članaka, radne temperature i goriva



# UPORABA GORIVNIH ČLANAKA

- temelji se na visokoj učinkovitosti pretvorbe 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<sub>x</sub>, 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 (*dc/ac* pretvornik),  
osjetila,  
upravljanje...

## **Priprava goriva**

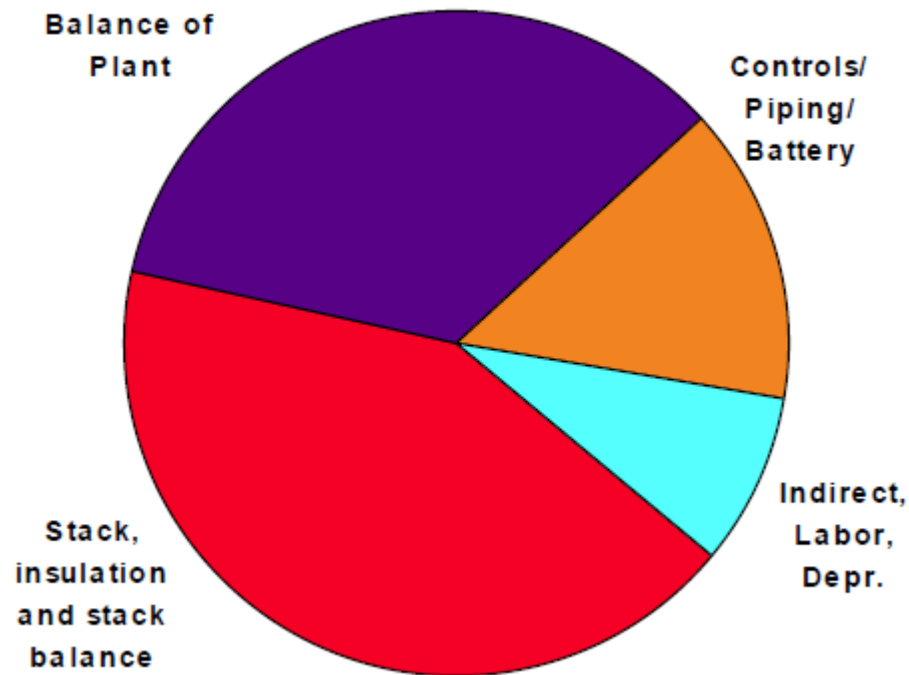
- ( $H_2$ ): uklanjanje nečistoća, toplinska priprava, proizvodnja reformiranjem uz vodenu paru i/ili kisik
- ( $O_2$ ): kompresori, upuhivala, filtriranje

## **Upravljanje vodom**

Pojedinim komponentama članka potrebna je voda za normalan rad, a voda je također i produkt reakcije koji se odvodi.

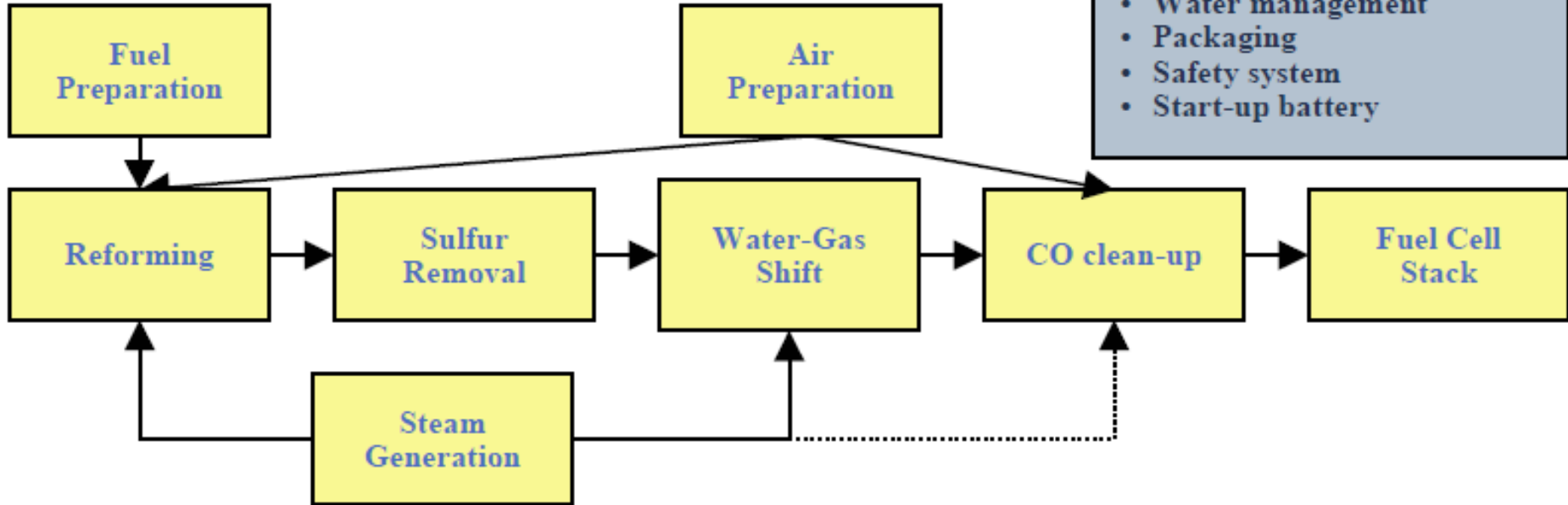
- detaljan ustroj ovisi o vrsti gorivnih članaka, izboru goriva i primjeni
- dodatni podsustavi čine značajan udjel u masi, volumenu i cijeni većine FC sustava

Predviđanje strukture troškova 5 kW<sub>net</sub> APU SOFC sustava.  
POX reformer napajan benzinom / gorivni članak 300 mW cm<sup>-2</sup> / 0,7 V  
obim proizvodnje 500.000 jedinica godišnje.



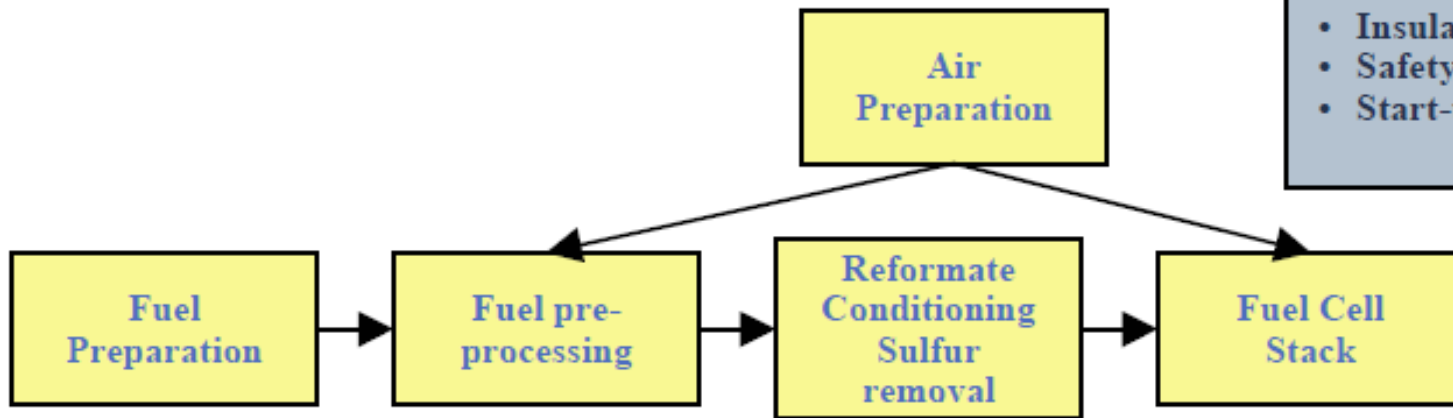
**Troškovi proizvodnje: \$ 350-550 / kW**

# PEM-Based System





## *SOFC-Based System*



### *Balance of Plant:*

- Compressor/Expander
- Pumps
- Controls
- Insulation & Packaging
- Safety system
- Start-up battery

## 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<sub>el</sub>, do 80 % uk., > 40000 h, 62 dBA na 9 m,

Masa: 17230 kg; dimenzije 3 m × 3 m × 5.5 m (š / v / d)

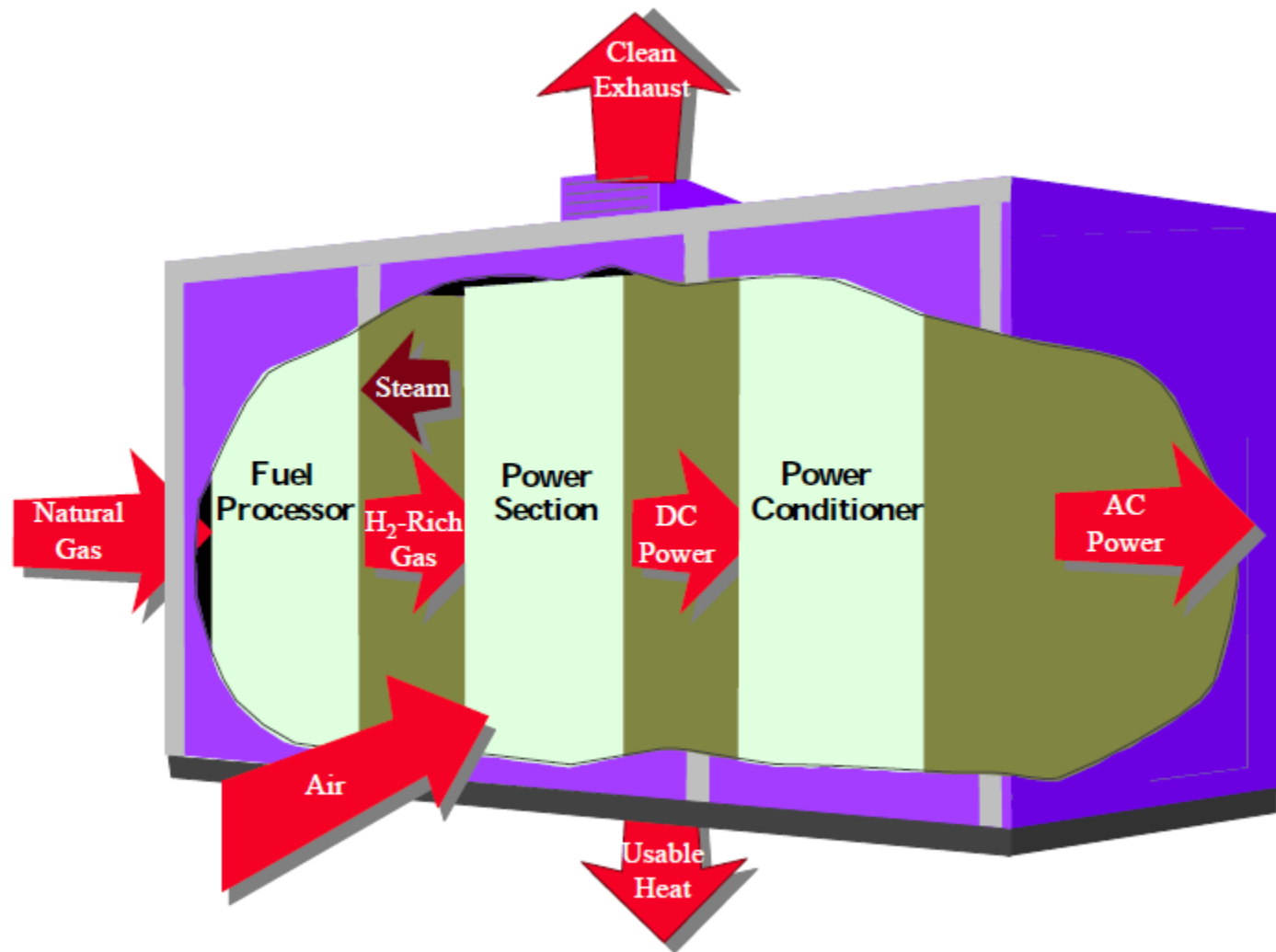
Zgrade i industrijski pogoni.



FuelCell Energy

DFC 300

# Shema postrojenja za proizvodnju električne energije gorivnim člancima



# Ballard Generation Systems

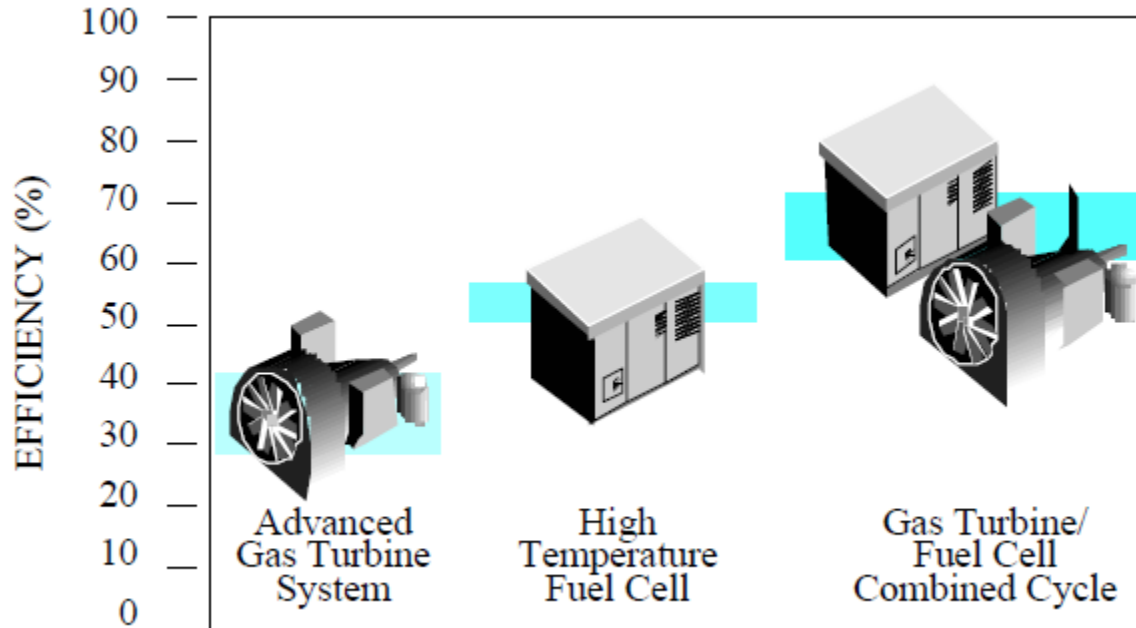
(& Shell Hydrogen & Westcoast Energy)

PEFC, 250 kW, 40 %  $LHV_{el}$

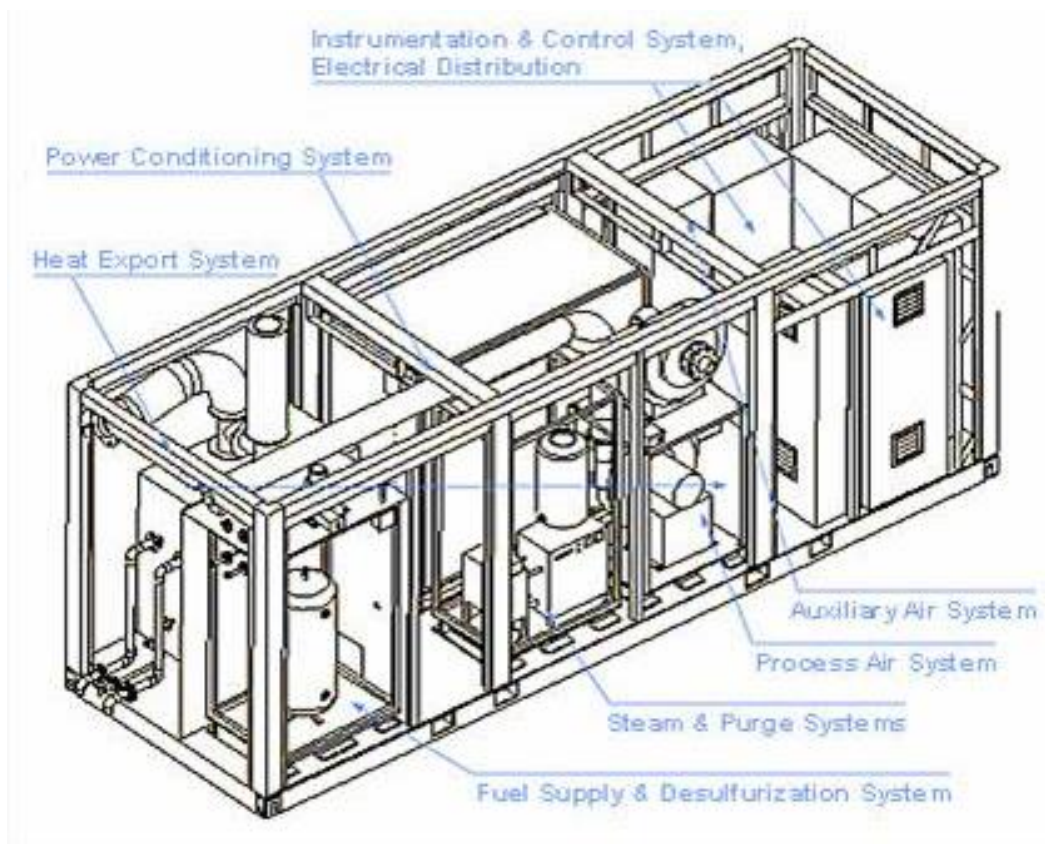
Fuel Cell Energy, MCFC do 3 MW, 57 %  $LHV_{el}$

Siemens Westinghouse Power Corporation

SOFC, 250 kW / 0,5 MW / 1MW, hibridno postrojenje

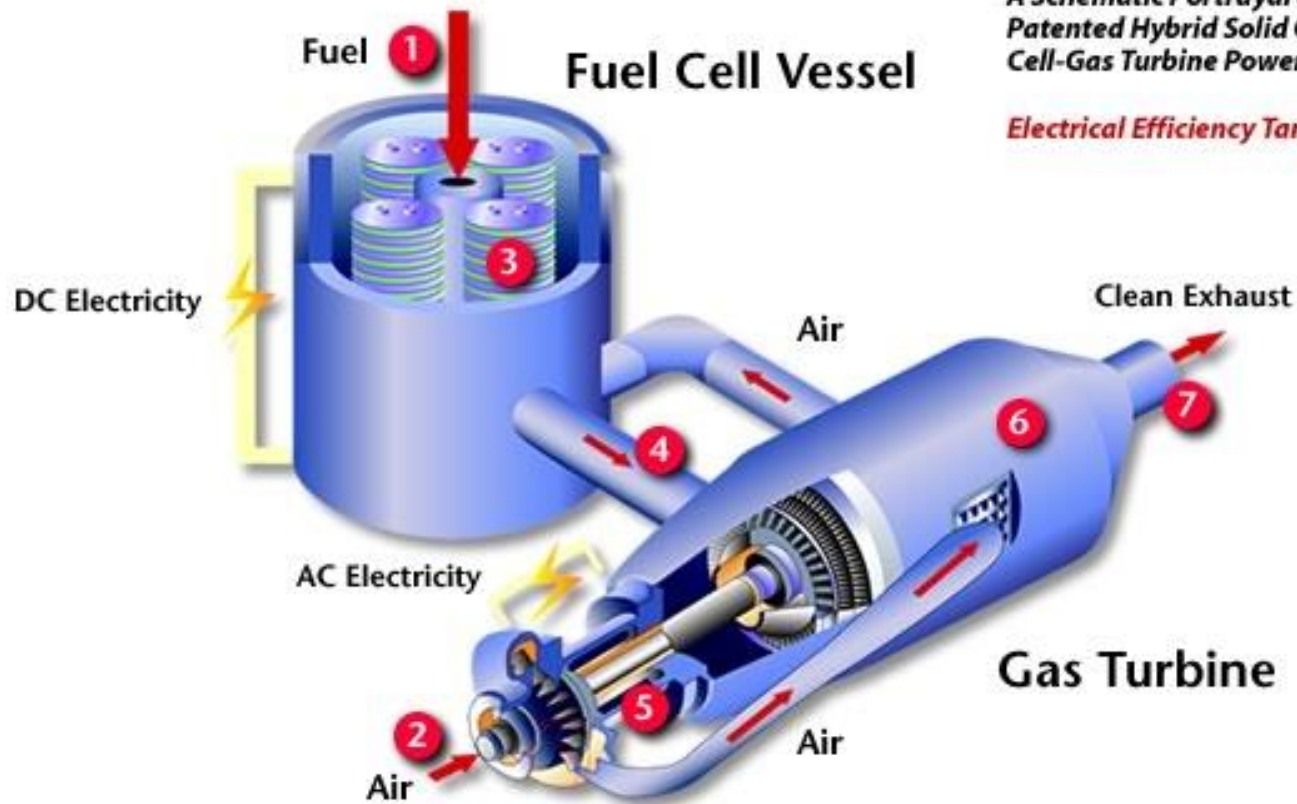


Siemens **SFC-200** predkomercijalni proizvod  
**125 kW SOFC** kogeneracijski sustav, na prirodni plin na atmosferskom tlaku,  
električna djelotvornost 44-47 % pri punoj snazi.  
Očekivana ukupna energijska djelotvornost > 80 %, uz para / topla voda ili drugu vrstu suproizvodnje.





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



*A Schematic Portrayal of ZTEK's  
Patented Hybrid Solid Oxide Fuel  
Cell-Gas Turbine Power System.*

*Electrical Efficiency Target: 70%*

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 CO<sub>2</sub>, 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

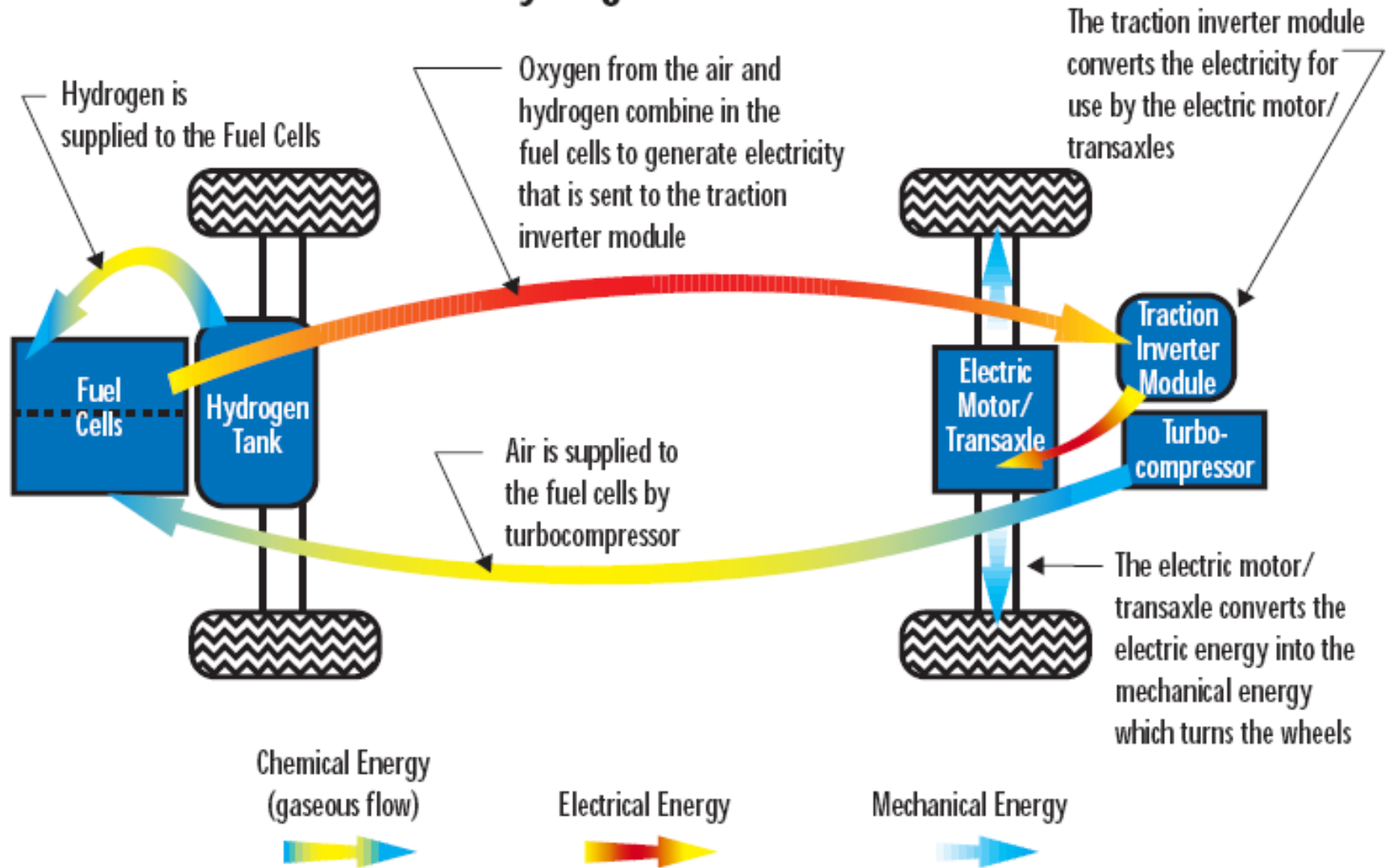
- glavni pokretači razvoja potreba za smanjenjem štetnih utjecaja na okoliš i uporaba obnovljivih i alternativnih goriva (vodik, metanol, etanol, prirodni plin, drugi CH)
- manji troškovi održavanja zbog manje pokretnih dijelova
- manje zagađenje bukom
- PEMFC / Daimler-Benz, Toyota & Honda Motor Corp., GM, Volkswagen, Volvo, Chrysler, Nissan, Ford, BMW, ... / H<sub>2</sub>, metanol, benzin

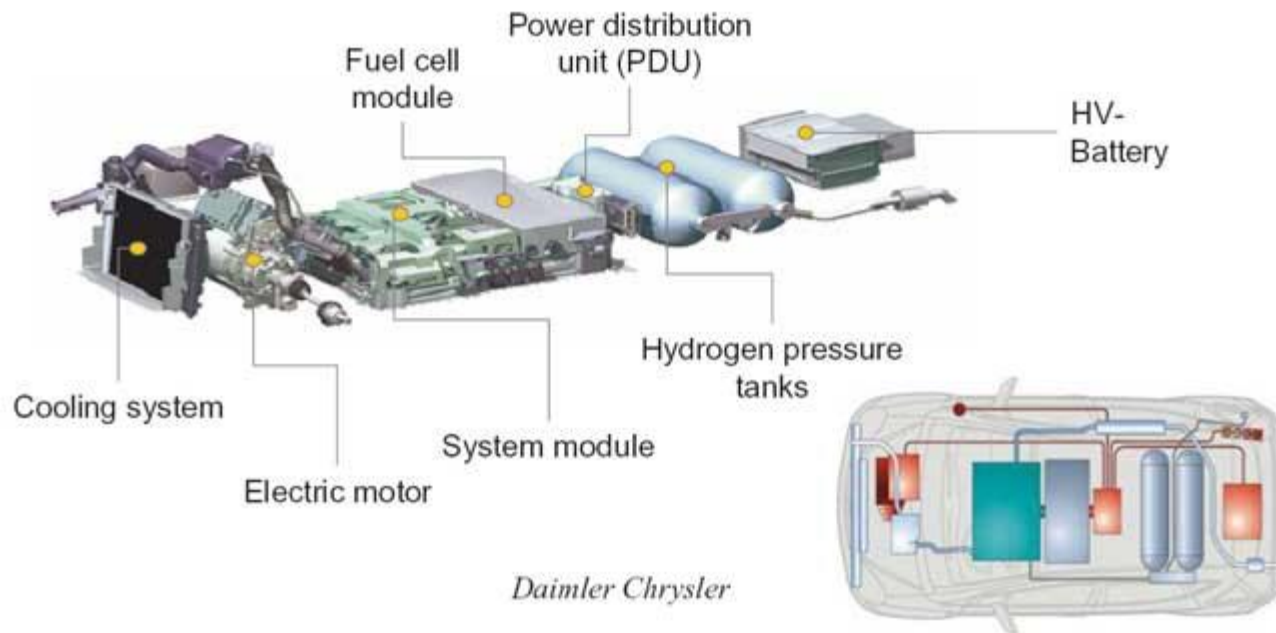


2003 USA Hydrogen Fuel Initiative ... 2005 Energy Policy Act ... 2006 Advanced Energy Initiative ... developing hydrogen fuel cells and its infrastructure technologies with the ultimate goal to produce fuel cell vehicles that are both practical and cost-effective by 2020.



# Hydrogen Fuel Cell Car





# 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:  $\Delta H$  – ukupna energija sustava

$T \cdot \Delta S$  – dio energije koji se ne može pretvoriti u korisni rad

$\Delta G$  – 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  $\Delta G$  usko povezan sa kemijskom energijom koja je nastala za vrijeme kemijske reakcije u gorivnom članku.



**Standardna slobodna Gibbsova energija reakcije,  $\Delta G^\circ$  :**

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

$G_i^\circ$  - 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 $i$ , $H_i$ :

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



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

## Specifična entropija komponente $i$ , $S_i$ :

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



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

## Slobodna Gibbsova energija reakcije, $\Delta G$ :

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



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

## Nernstov potencijal

$C_p$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  i  $\Delta G$  – vrijednosti se mogu odrediti iz termodinamičkih tablica za svaku komponentu koja sudjeluje u reakciji



# Učinkovitost gorivnih članaka

## Elektrokemijska reakcija:



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



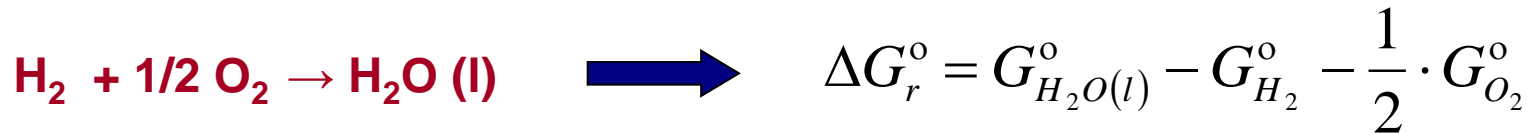
**Nernstov potencijal,  $E$**  – idealni potencijal otvorenog kruga – maksimalan učinak gorivnog članka

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

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

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

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



$$\eta_{ideal} = \frac{237000}{286000} = 0.83$$

**Maksimalna učinkovitost gorivnog članka iznosi 83 %**

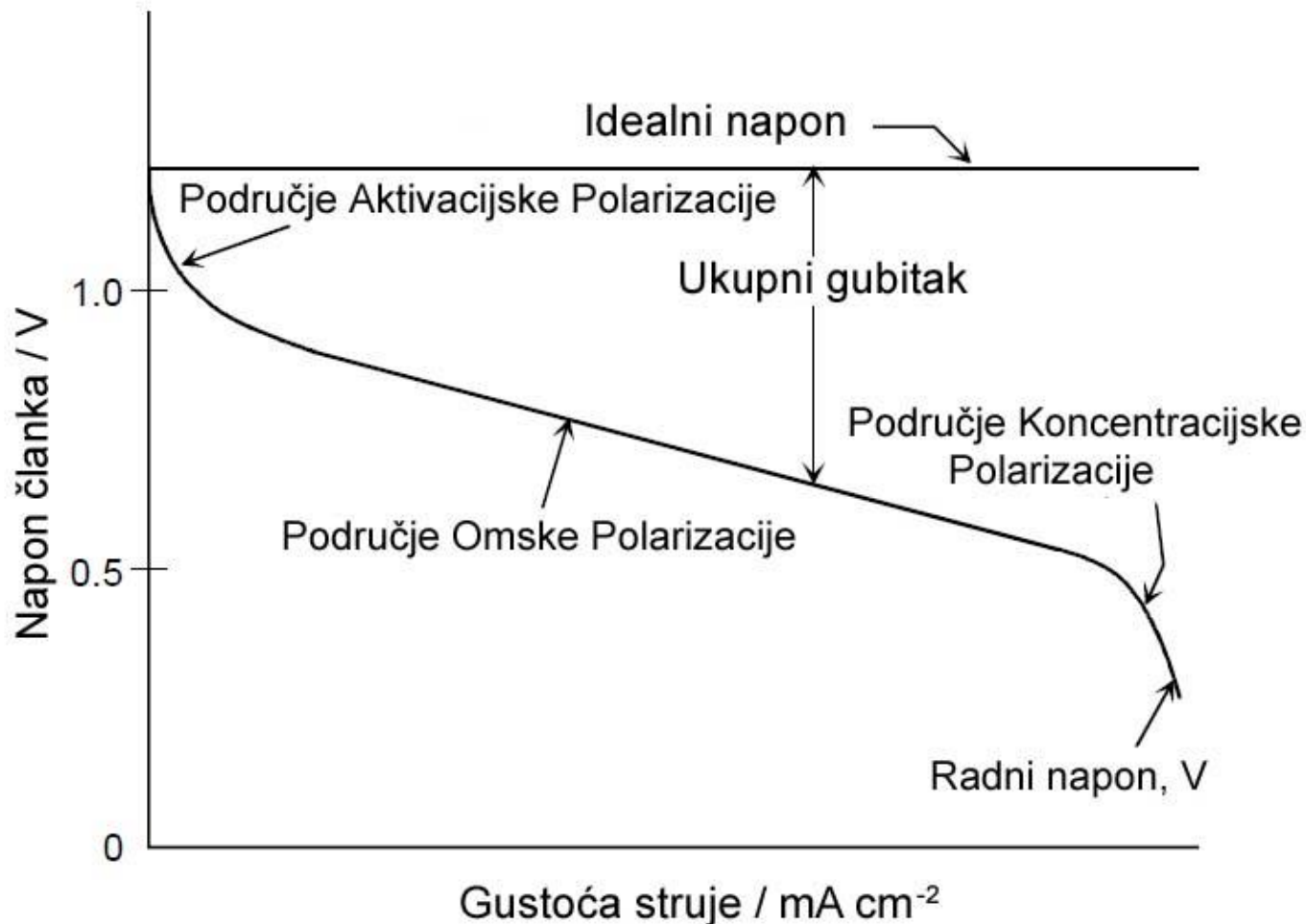
- **Stvarna** učinkovitost gorivnog članka definira se kao omjer radnog napona članka i idealnog napona članka:

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

# 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:**

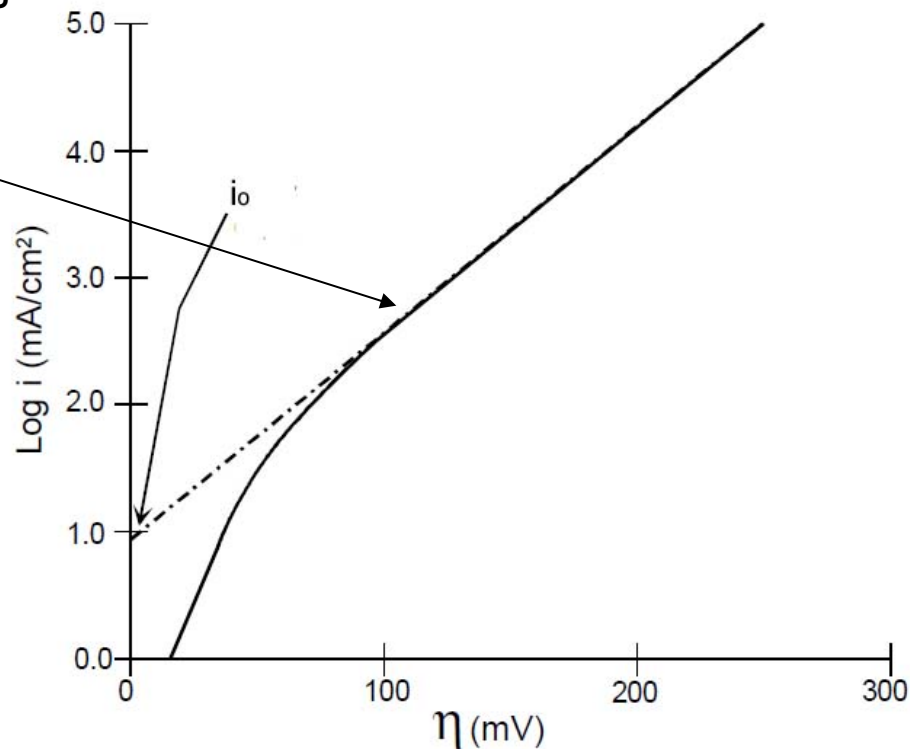
$$\eta_{akt} = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \cdot \ln \frac{i}{i_o}, \text{ vrijedi za } \eta_{akt} \geq 50 - 100 \text{ mV}$$

gdje su:  $\alpha$  – koeficijent prijenosa elektrona na elektrode  
 $i_o$  – gustoća struje izmjene

$$\eta_{akt} = a + b \cdot \ln i$$

$$a = \left( \frac{-R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \right) \cdot \ln i_o$$

$$b = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F}$$



# 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:

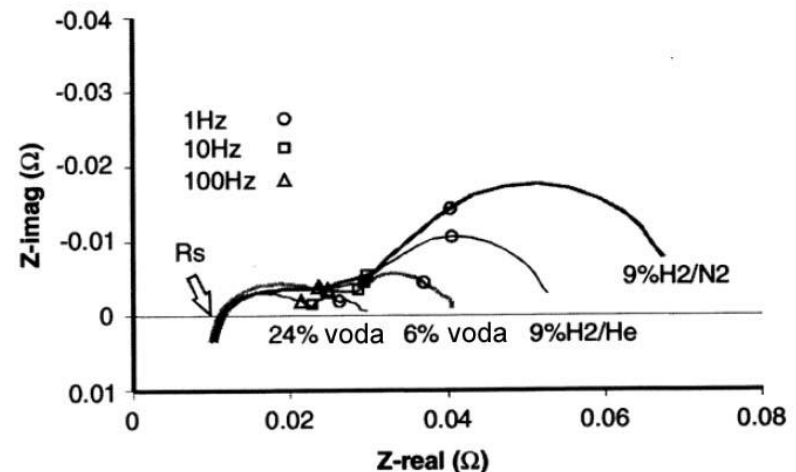
$$R = R_{elektron} + R_{ion} + R_{kontakt}$$

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

$ARS = f(\text{geometrija članka, temperatura i procesni uvjeti, izbor i svojstva materijala})$

- 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  
 $\delta$  – 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 ( $\Delta E$ ):**

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

**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:

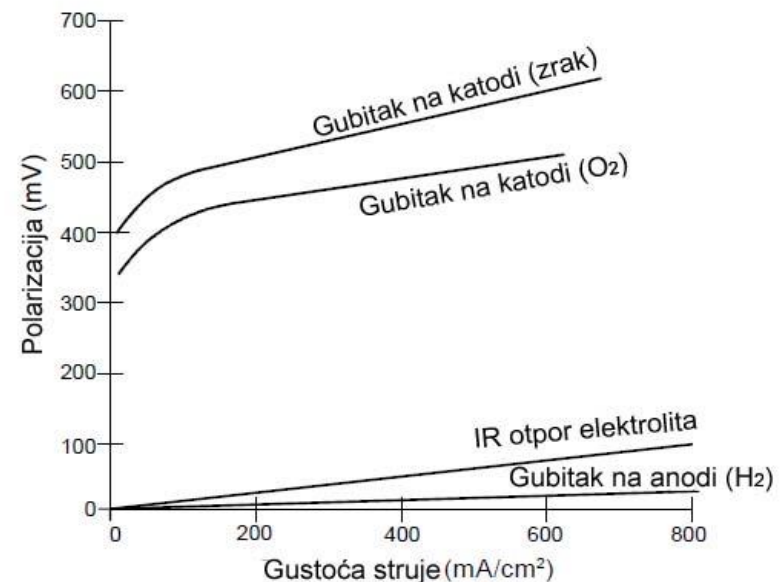
Za ANODU:  $V_{anode} = E_{anode} + |\eta_{anode}|$       Za KATODU:  $V_{katode} = E_{katode} - |\eta_{katode}|$



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

Utjecaj anode i katode na polarizaciju (pr. PAFC)

Referentna točka (nulta polarizacija) – **H<sub>2</sub>**





# 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 komponenata
- Procesni uvjeti - tlak
  - temperatura
  - sastav plina - nečistoće

## ▪ Utjecaj reaktanata i sastava plina

- Znatan utjecaj na rad gorivnog članka
- Kod nisko-temperaturnih gorivnih članaka – H<sub>2</sub> kao gorivo  
Iskoristivost goriva (U<sub>f</sub>):

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

- Kod visoko temperaturnih gorivnih članaka – CO kao gorivo (pr. MCFC)  
Iskoristivost goriva (U<sub>f</sub>):

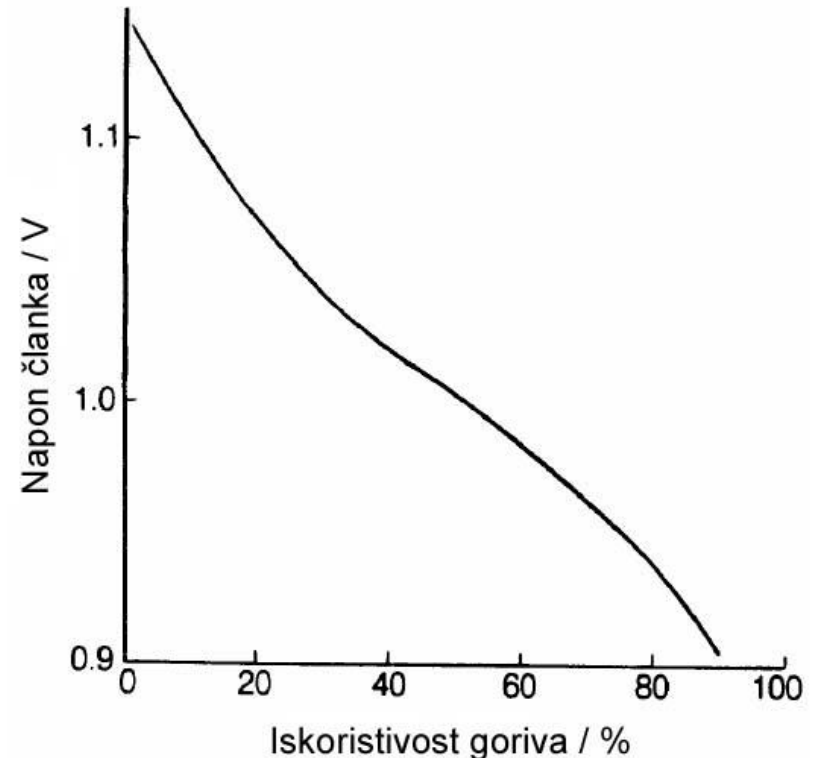
$$U_f = \frac{H_{2,potros}}{H_{2,ul} + CO_{ul}}$$



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

gdje su:

X<sub>i</sub> – 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

