



Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

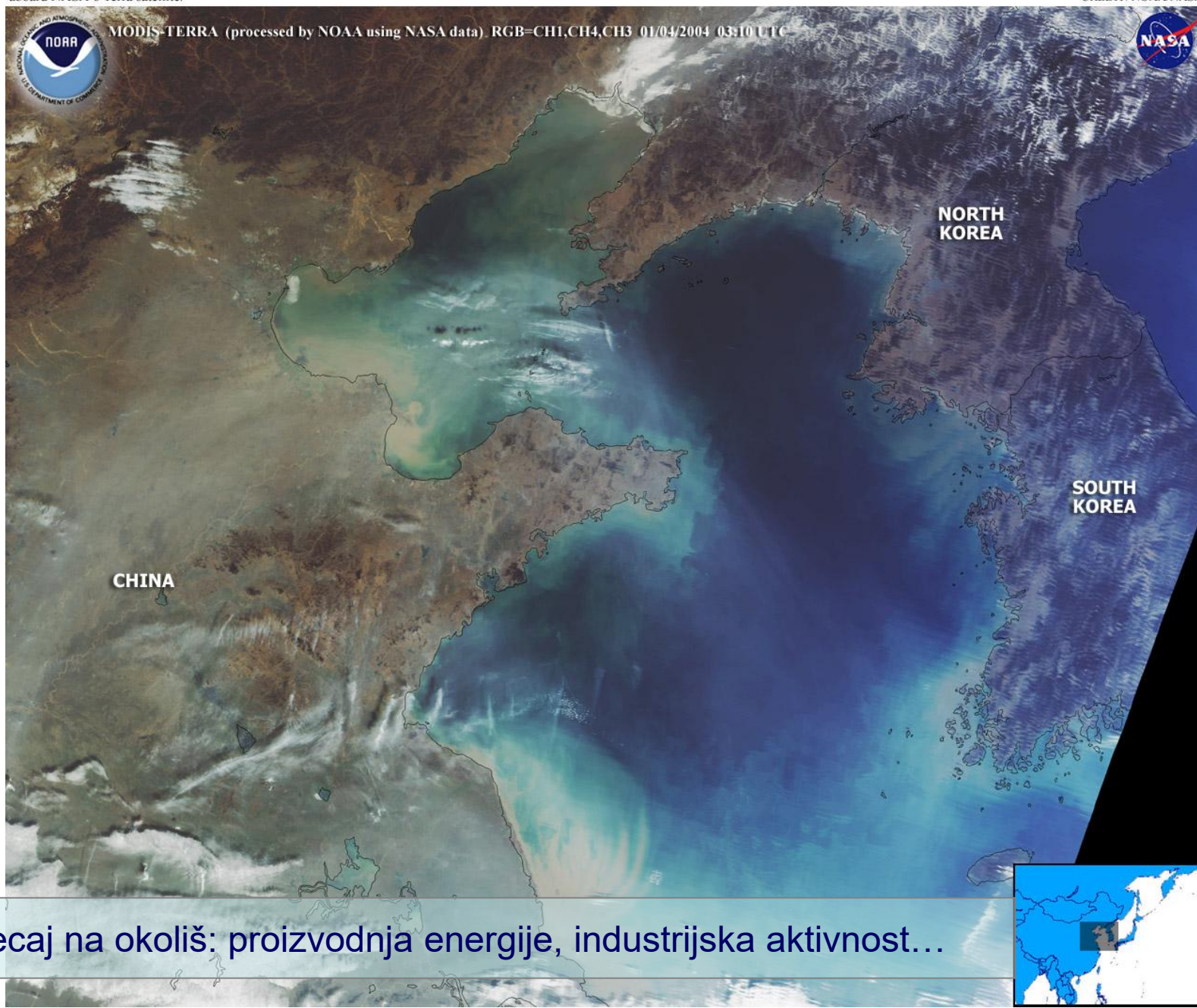
VODIKOVA ENERGIJA I EKONOMIJA

Dr. sc. Ante Jukić, red. prof.

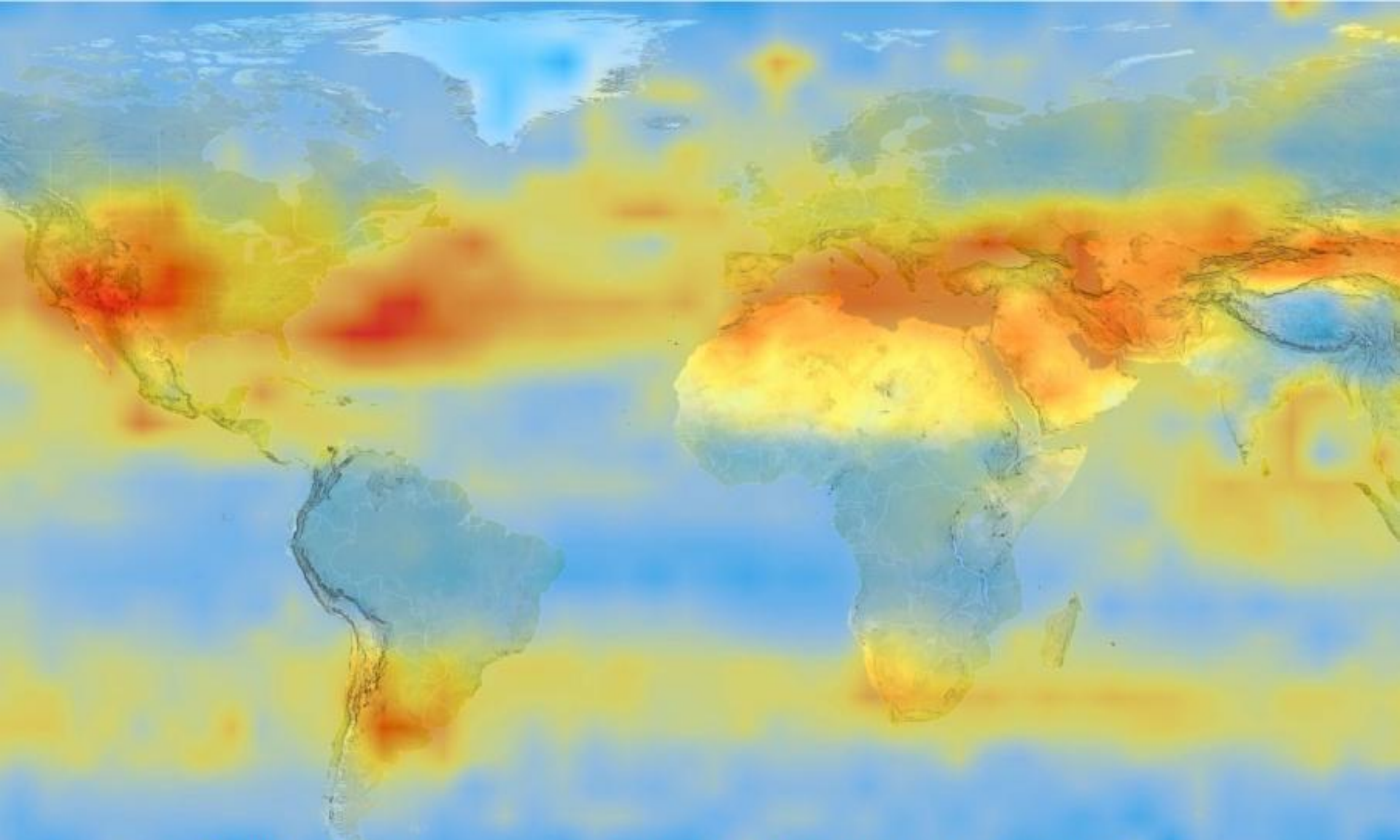
Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju / ajukic@fkit.hr

A dense gray pall of pollution covered much of eastern China on January 4, 2004. The haze has been lingering over this region for more than a month. Some of the aerosol can be seen blowing eastward across the Yellow Sea. This true-color scene was acquired by the Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) aboard NASA's Terra satellite.

CREDIT: NOAA/NASA



Utjecaj na okoliš: proizvodnja energije, industrijska aktivnost...

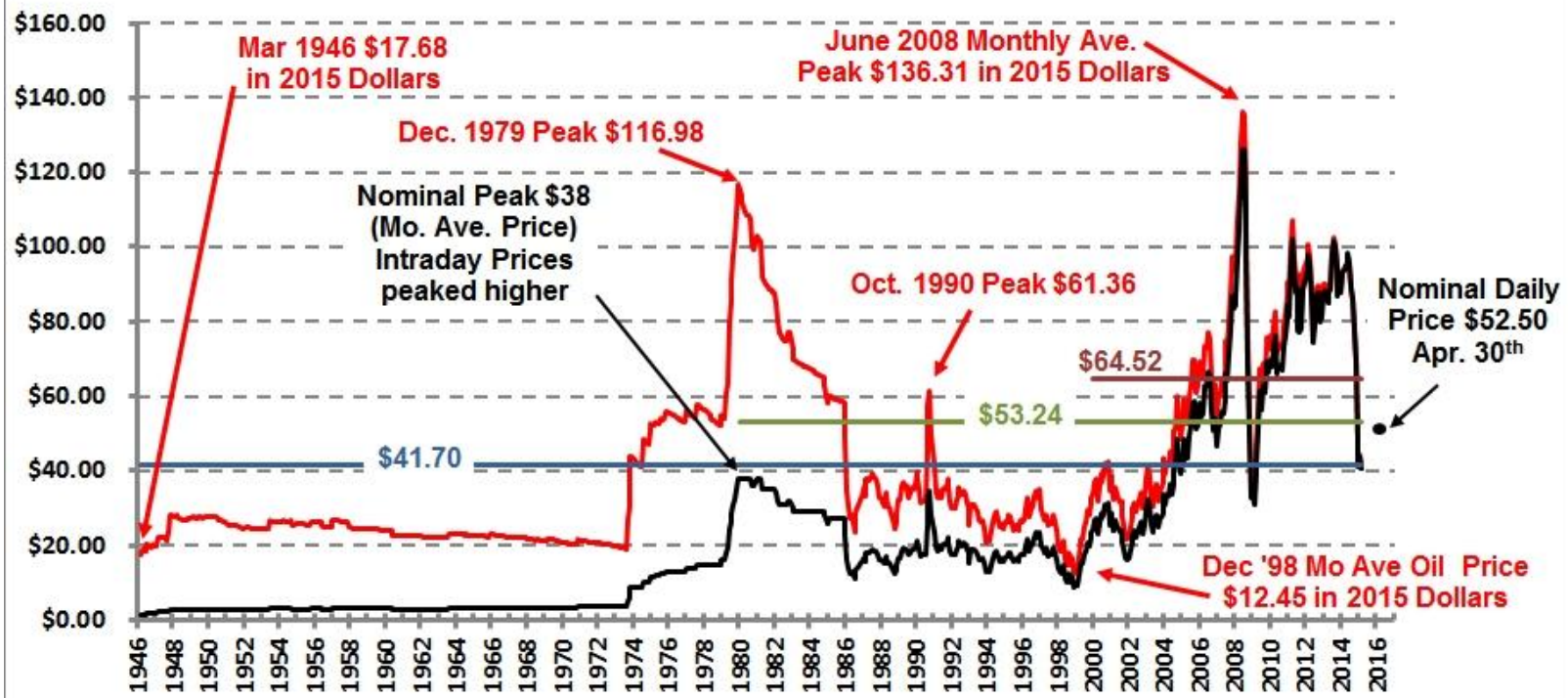


Sadržaj ugljikova dioksida, CO_2 , u atmosferi;
■ visoka koncentracija, ■ niska koncentracija

Cijena sirove nafte

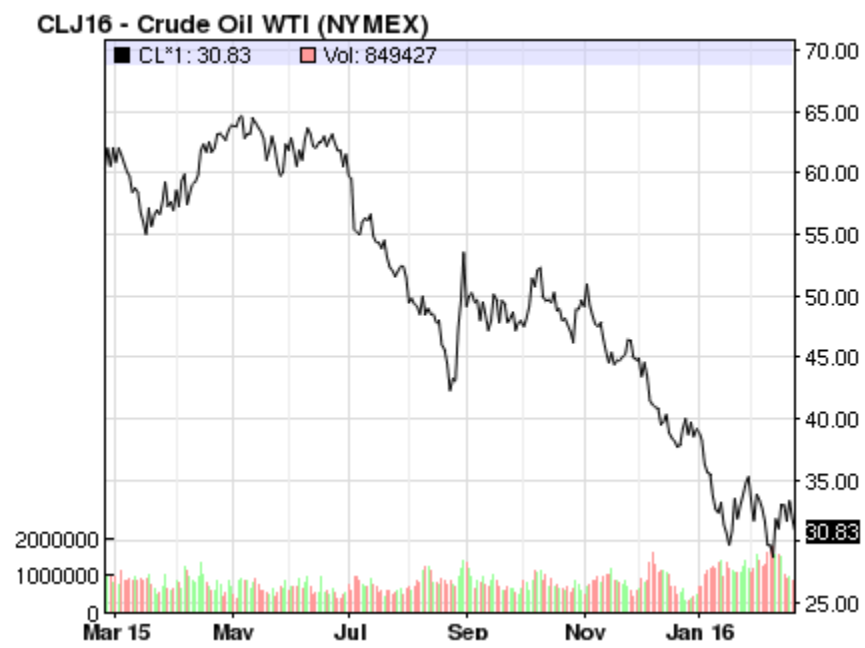
**Inflation Adjusted Monthly Average
CRUDE OIL PRICES
(1946-Present) In March 2015 Dollars**
© www.InflationData.com
Updated 4/30/2015

- Inf. Adj. Oil Price
- Nominal Oil Price
- Ave. Since 2000
- Ave. Since 1980
- Ave. since 1946



Cijena sirove nafte

NASDAQ / Crude Oil / WTI (NYMEX) Price
 End of day Commodity Futures Price Quotes for Crude Oil
 WTI (NYMEX)

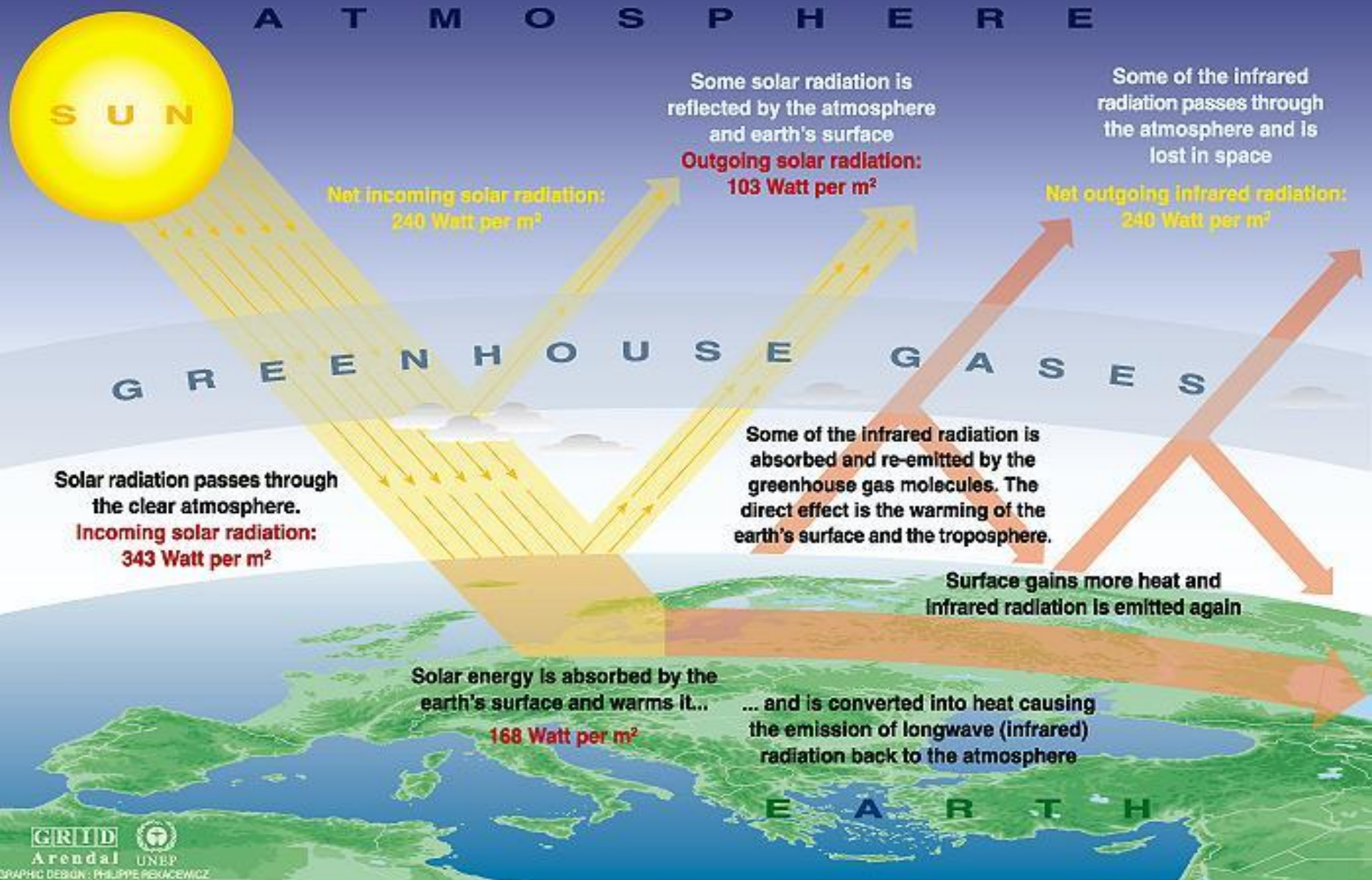


Dilbert cartoon by Scott Adams / <http://anspachmedia.com/lowering-your-price-is-not-the-answer/>



The Economist, London:
 "Sheikhs vs. shale" / cartoon by Kal Kallaugh

The Greenhouse effect



GRID Arendal UNEP
GRAPHIC DESIGN: PHILIPPE PEKACEWICZ

Sources: Okanagan university college in Canada, Department of geography, University of Oxford, school of geography; United States Environmental Protection Agency (EPA), Washington; Climate change 1995, The science of climate change, contribution of working group 1 to the second assessment report of the intergovernmental panel on climate change, UNEP and WMO, Cambridge university press, 1996.

Global warming: Causes and effects

Earth's temperature has risen about 1 degree Fahrenheit in the last century. The past 50 years of warming has been attributed to human activity.

Burning fuels such as coal, natural gas and oil produces greenhouse gases in excessive amounts.

Greenhouse gases are emissions that rise into the atmosphere and trap the sun's energy, keeping heat from escaping.

The United States was responsible for 20 percent of the global greenhouse gases emitted in 1997.

Most of the world's emissions are attributed to the United States' large-scale use of fuels in vehicles and factories.

During the past 100 years global sea levels have risen 4 to 8 inches.

Some predictions for local changes include increasingly hot summers and intense thunderstorms.



Damaging storms, droughts and related weather phenomena cause an increase in economic and health problems. Warmer weather provides breeding grounds for insects such as malaria-carrying mosquitoes.

New challenges

Improvements in conventional fuel technology

cost, convenience, existing re-fuelling infrastructure, blend with new components



today

Coal
1.5 : 1

Oil
1 : 2

Gas
1 : 4

new fuels, e.g. GTL, emulsions & bio-fuels

Underlying de-carbonisation of conventional fuels

new fuels, e.g. LPG & CNG

reduce GHG emissions

Hydrogen
0 : 1

future

hydrogen Fuel Cells

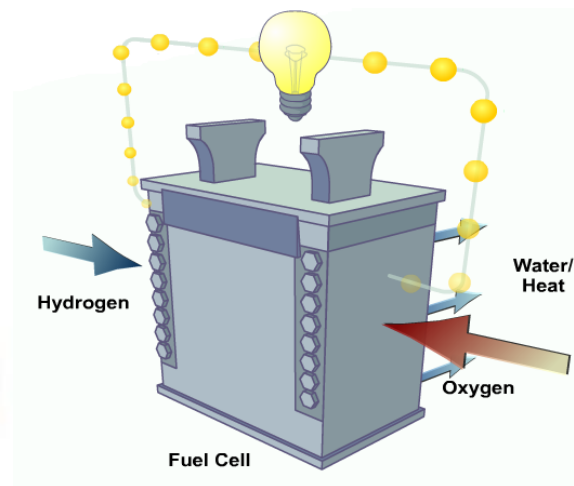
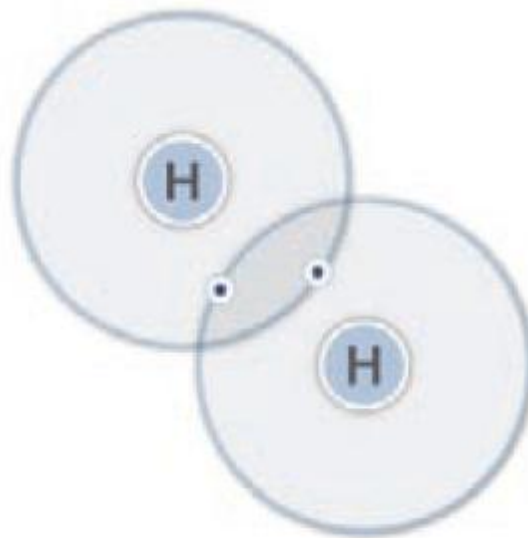
hybrid vehicles

Replacements for conventional fuels

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.

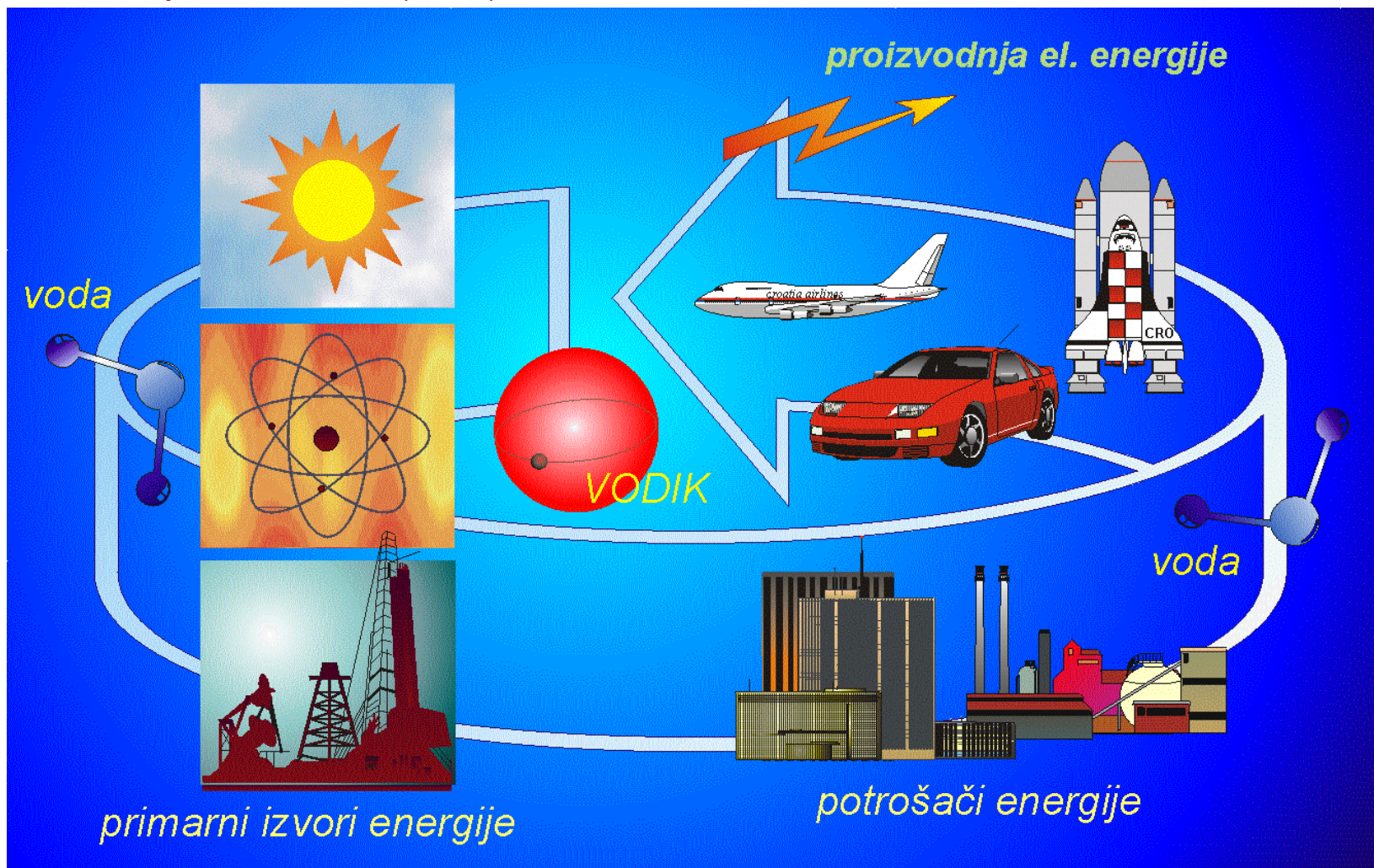
Gospodarstvo temeljeno na vodik u podrazumijeva i uključuje tehnologije:

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



“ Voda, razložena na svoje osnovne sastojke postat će moćna 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)

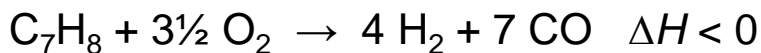


Proizvodnja vodika (45 mil. t / 500 mil. Sm³ / 300 mlrd. US\$)

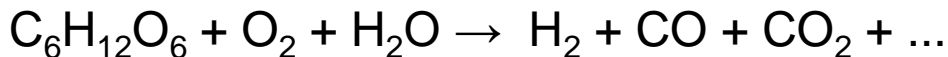
1. Toplinski procesi (proizvodnja amonijaka, rafinerije nafte / ~ 80 %)
2. Elektrolitički procesi (industrija ulja i masti)
3. Fotolitički procesi (fotobiološki, fotoelektrokemijski)

TOPLINSKI PROCESI PROIZVODNJE VODIKA

- Parno reformiranje (metan, prirodni plin, UNP, benzin, bioetanol) (>50 % H₂)
- Djelomična oksidacija (plinska ulja, teške frakcije CH)



- Uplinjavanje (teške frakcije CH, ugljen, biomasa)



- Visokotemperaturno cijepanje vode

(Zn/ZnO, H₂SO₄/I₂ ciklusi)



Parno reformiranje

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



$$\Delta H = + 206 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (700\text{-}1000 \text{ }^\circ\text{C}, 3\text{-}25 \text{ bar}, \text{Ni})$$

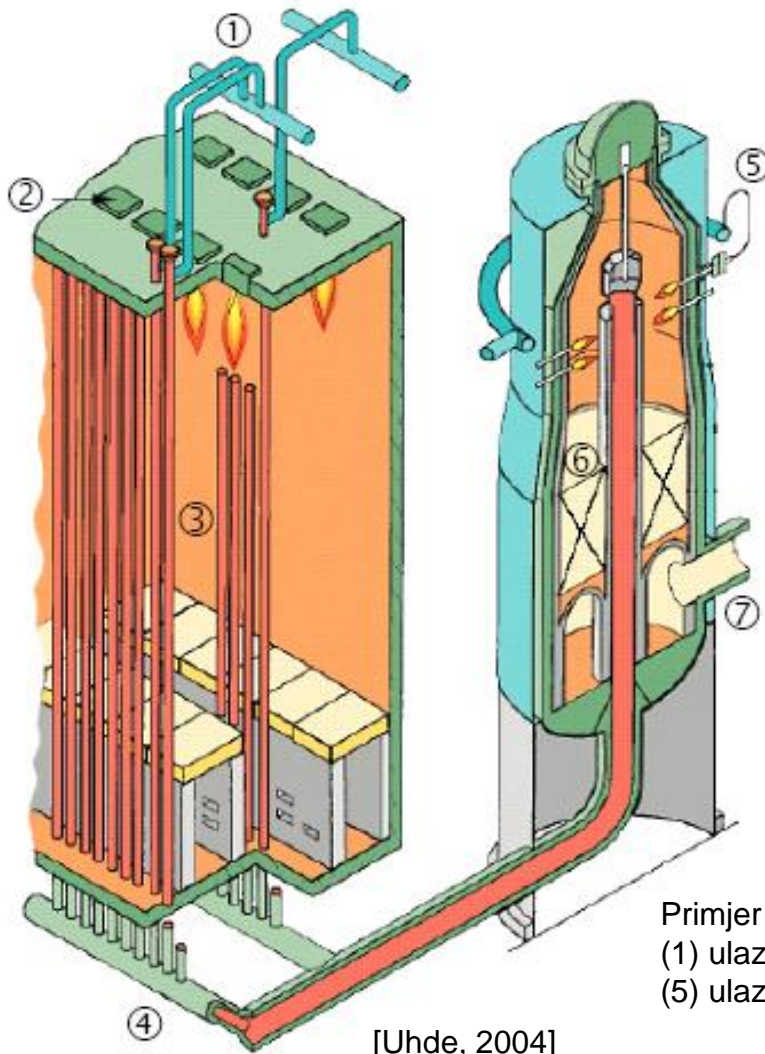
Smjesa metana i vodene pare (u molnom omjeru 3,6/1) predgrijava se izmjenjivačem toplote s izlaznim dimnim plinom do 400 °C, zatim zagrijava u cijevnom reaktoru s Ni-katalizatorom pri 800 °C; postiže se konverzija od oko 90 %; sekundarni reformer: konverzija CH₄ > 99,5 %.

Oksidacija ugljikova monoksida

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



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



Primjer radijalne 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

ELEKTROLITIČKI PROCESI

PROIZVODNJA VODIKA ELEKTROLIZOM VODE

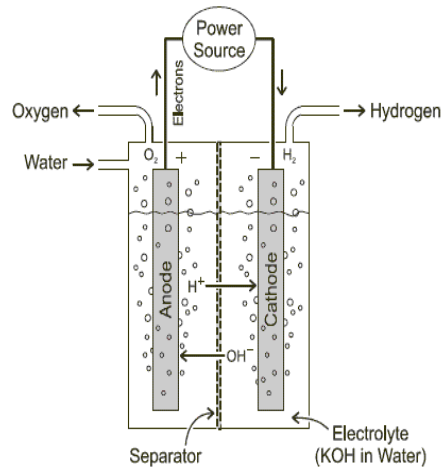
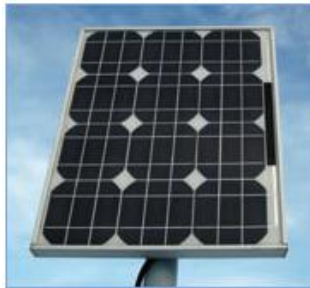
Katodna reakcija (+): $2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 (\text{g}) + 2 \text{OH}^- (\text{aq})$

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

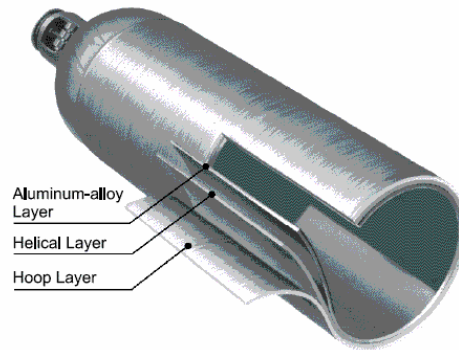
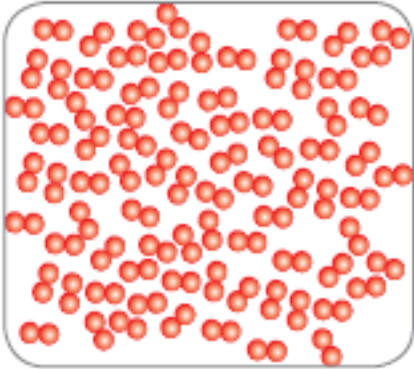
Elektrode (elektrokatalizator): Ni



Skladištenje vodika

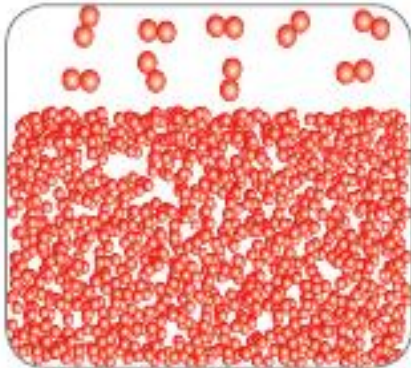
- Stlačeni plin

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



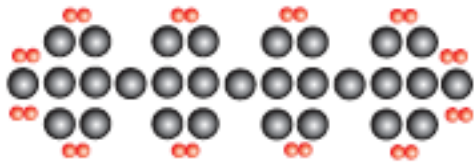
- Ukapljen

- kriogeni spremnici, -253 °C

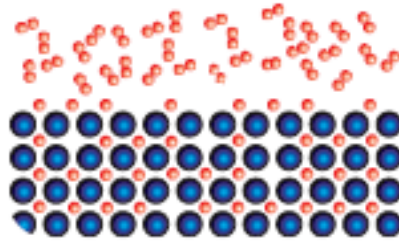


Skladištenje vodika

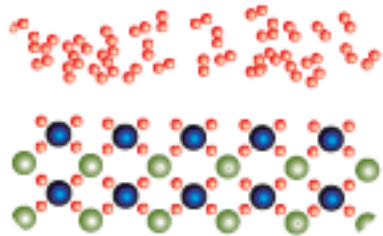
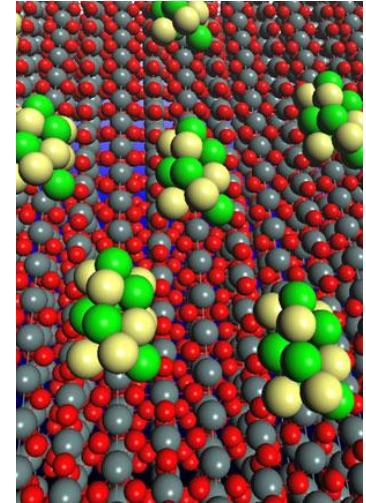
- U čvrstoj fazi / materijalu



Površinska adsorpcija



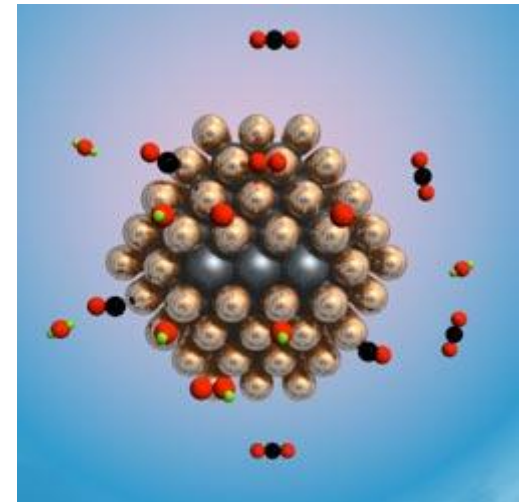
Metalni hidridi



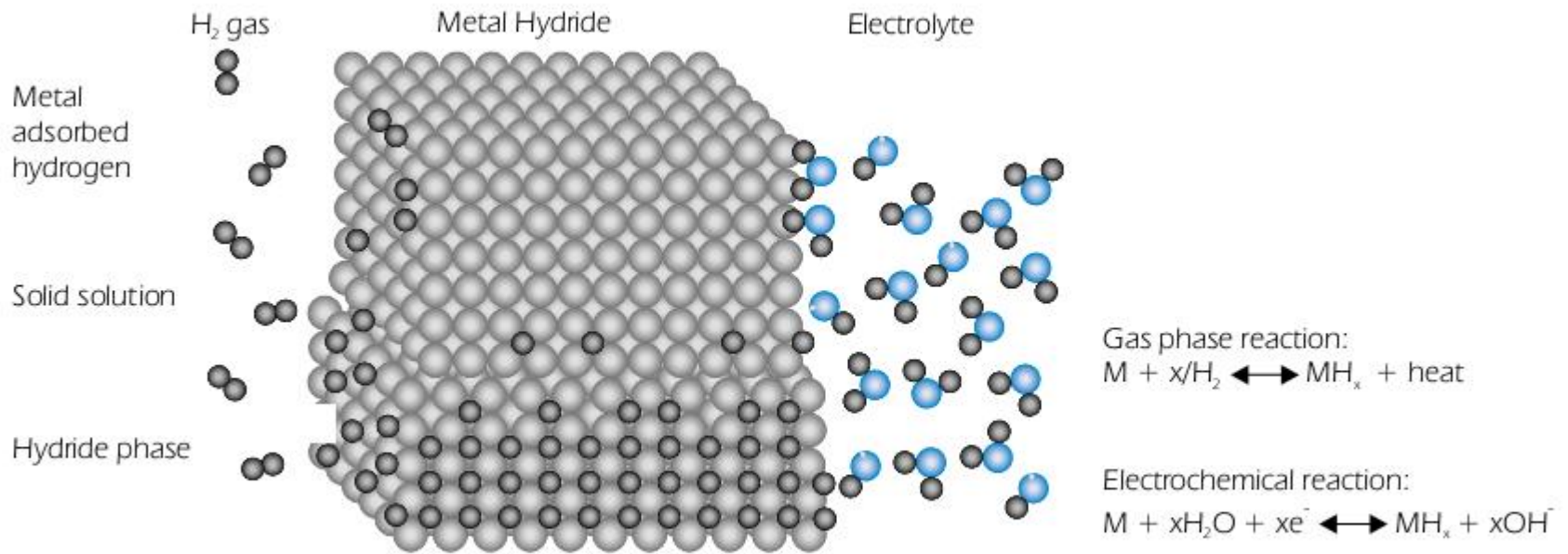
Kompleksni hidridi



Kemijski hidridi



Schematic of a rechargeable metal hydride battery



Source: Schlapbach, Nature, 2001 [1].

Alانات: Key properties of the most-common types

Type	Storage density*, wt.% H ₂	Desorption temperature, °C
LiAlH ₄	10.6	190
NaAlH ₄	7.5	100
Mg(AlH ₄)	9.3	140
Ca(AlH ₄)	7.8	> 230

* Theoretical maximum.

Borohydrides: Key properties of most common types

Type	Storage density*, wt.% H ₂	Desorption temperature, °C
LiBH ₄	18.5	300
NaBH ₄	10.6	350
KBH ₄	7.4	125
Be(BH ₄) ₂	20.8	125
Mg(BH ₄) ₂	14.9	320
Ca(BH ₄) ₂	11.6	260

* Theoretical maximum.

Hydrolysis reaction for selected H₂O-reactive chemical hydrides

Hydrolysis reaction	Storage density*, wt.% H ₂
$\text{LiH} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_2 + \text{LiOH}$	7.8
$\text{NaH} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_2 + \text{NaOH}$	4.8
$\text{MgH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2\text{H}_2 + \text{Mg(OH)}_2$	6.5
$\text{CaH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2\text{H}_2 + \text{Ca(OH)}_2$	5.2

* Theoretical maximum.

Decomposition reactions for thermal chemical hydrides

Decomposition reaction	Storage density*, wt.% H ₂	Temperature†, °C
$\text{NH}_4\text{BH}_4 \Rightarrow \text{NH}_3\text{BH}_3 + \text{H}_2$	6.1	< 25
$\text{NH}_3\text{BH}_3 \Rightarrow \text{NH}_2\text{BH}_2 + \text{H}_2$	6.5	< 120
$\text{NH}_2\text{BH}_2 \Rightarrow \text{NHBH} + \text{H}_2$	6.9	> 120
$\text{NHBH} \Rightarrow \text{BN} + \text{H}_2$	7.3	> 500

* Theoretical maximum.

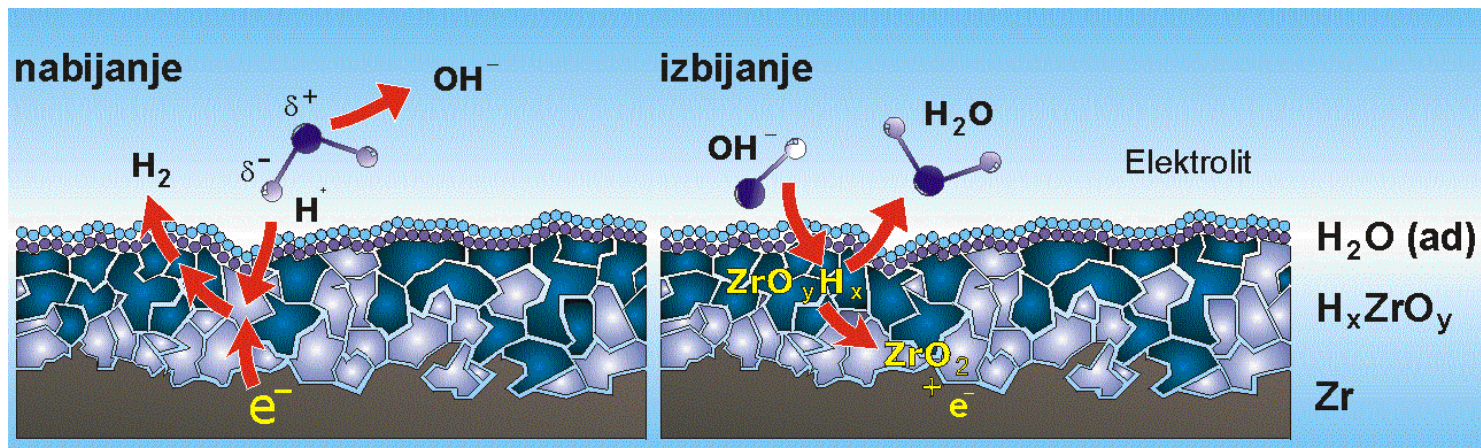
† Decomposition temperature.

Source: Autrey et al, DOE EERE Program Review, 2004 [7].

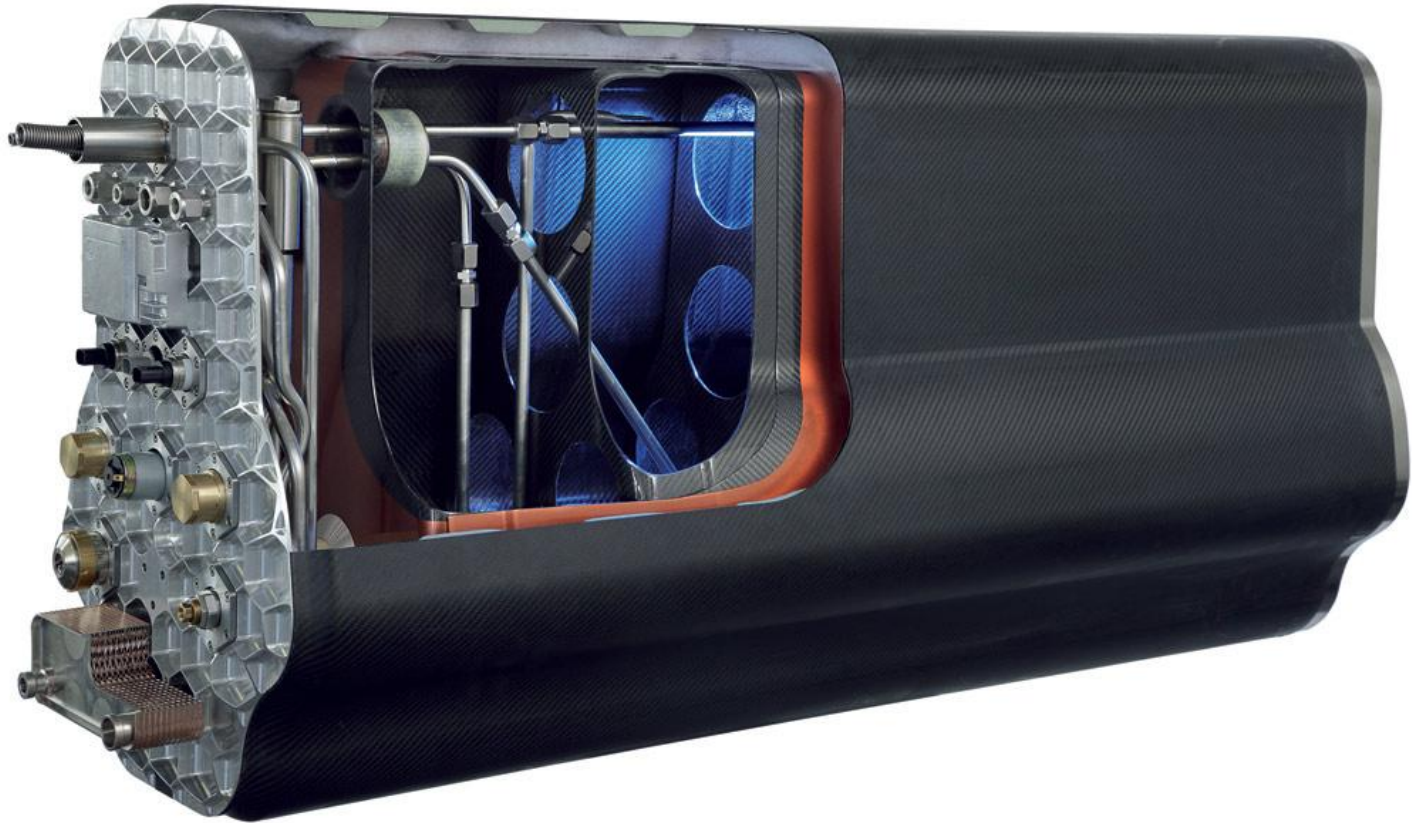
Vozila - ključni zahtjevi za skladištenje vodika

- 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



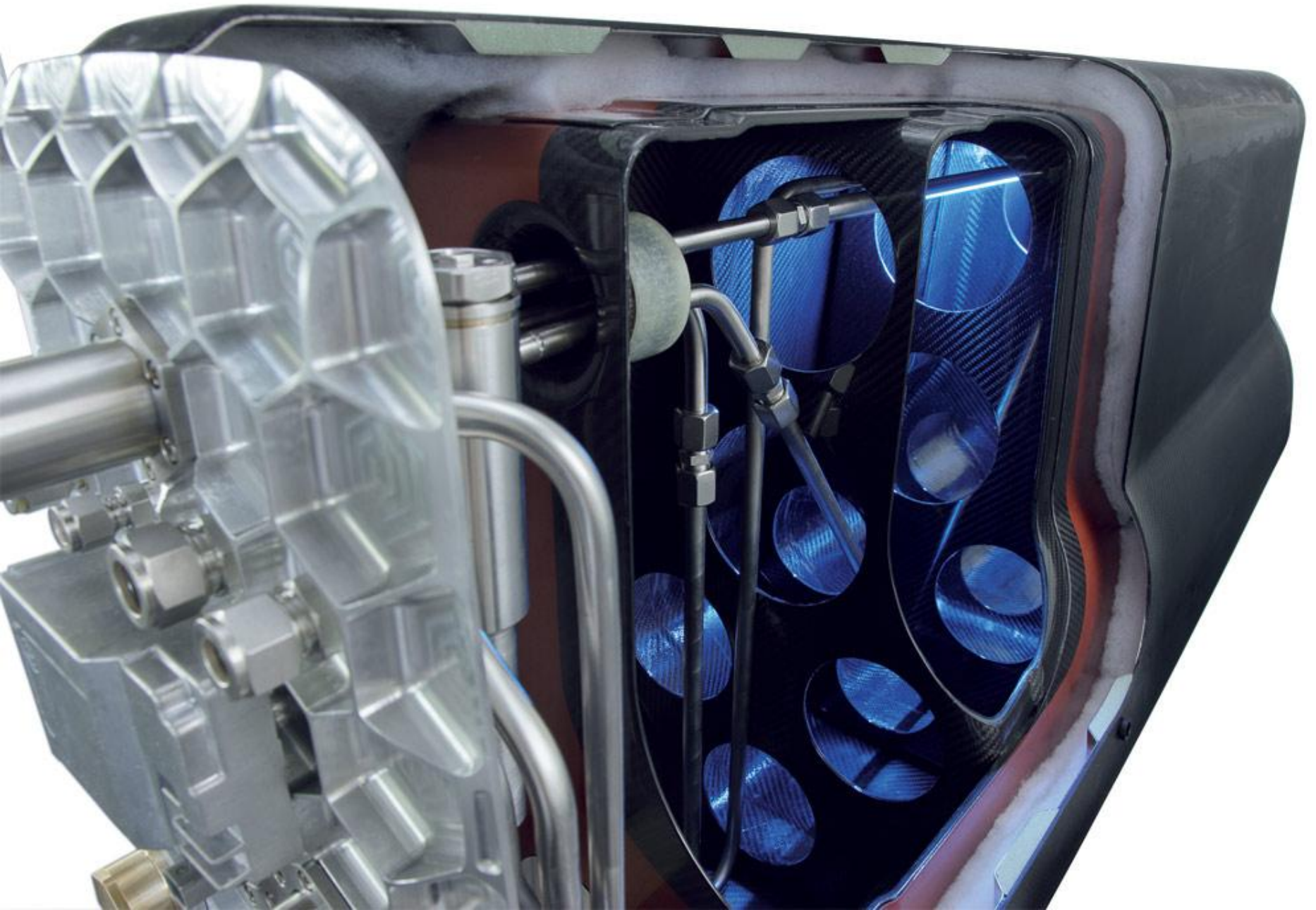
BMW LH2 hydrogen storage tank



The BMW LH2 hydrogen storage tank, developed in collaboration with partners from the European aerospace industry, is made of composite materials and its weight is up to a third of the weight of a conventional cylindrical steel tank.

The subsidiary systems of the BMW LH2 storage tank are integrated inside the casing, taking up less room in the car and making the maintenance much easier.

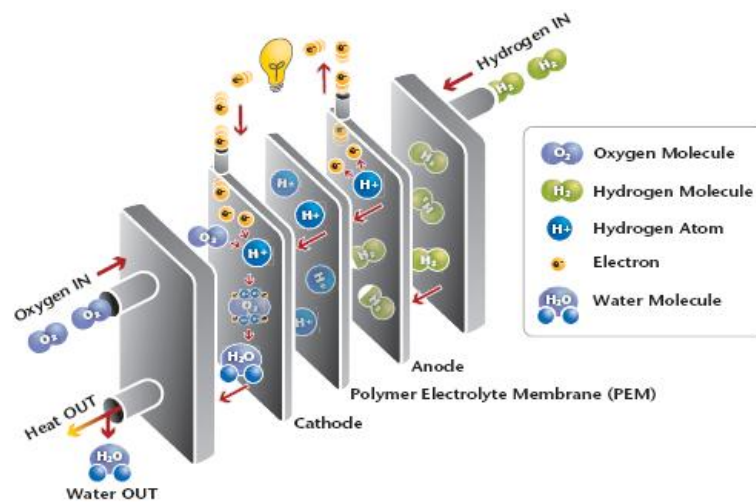
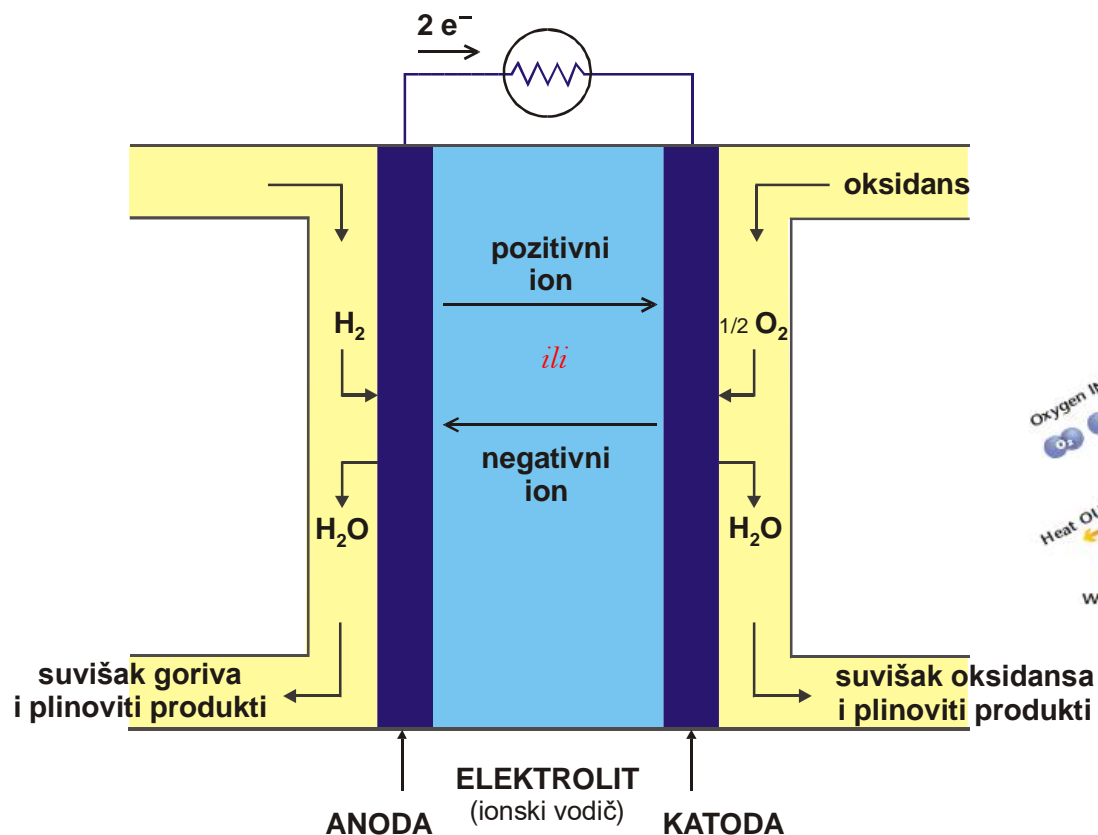
- with 10 kg of hydrogen, it could allow a range well in excess of 500 km in a future vehicle



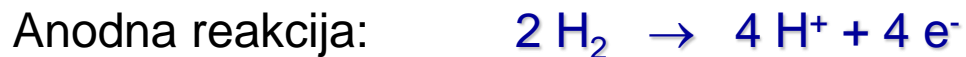
UPOTREBA VODIKA

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.

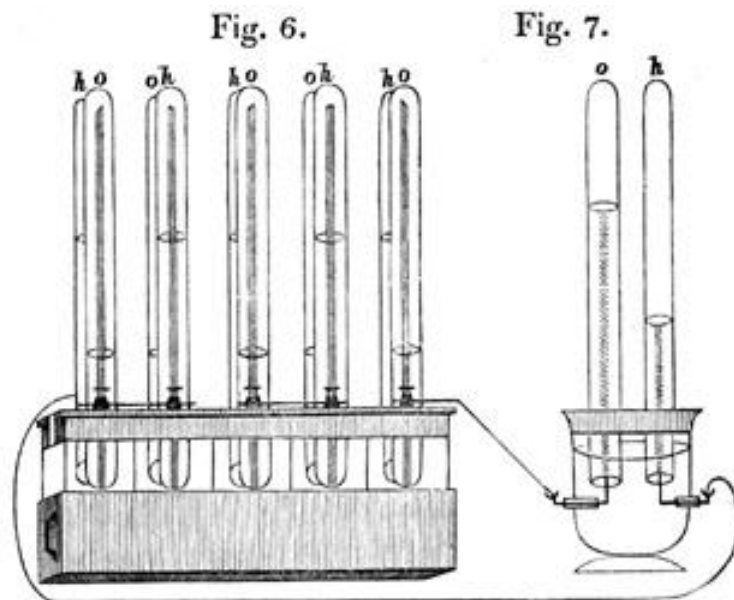
1838. William R. Grove otkrio da postavljenjem jednog kraja dviju Pt elektroda u sulfatnu kiselinu, i drugih krajeva elektroda, odvojeno, u spremnik kisika i vodika, protiče stalna električna struja između elektroda.

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

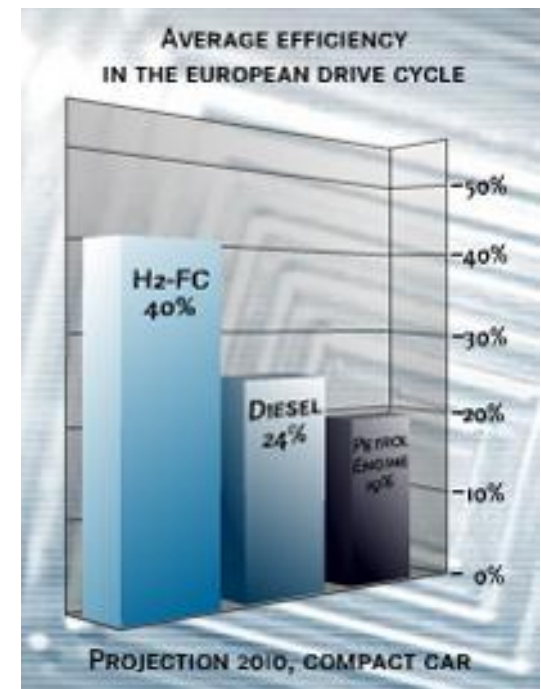
- povoljni za okoliš (produkt oksidacije uglavnom voda), ako je gorivo dobiveno uporabom obnovljivih izvora E , ili manje štetni, zbog visoke učinkovitosti pretvorbe energije, oko 50 %, = f (jakosti struje)

- 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

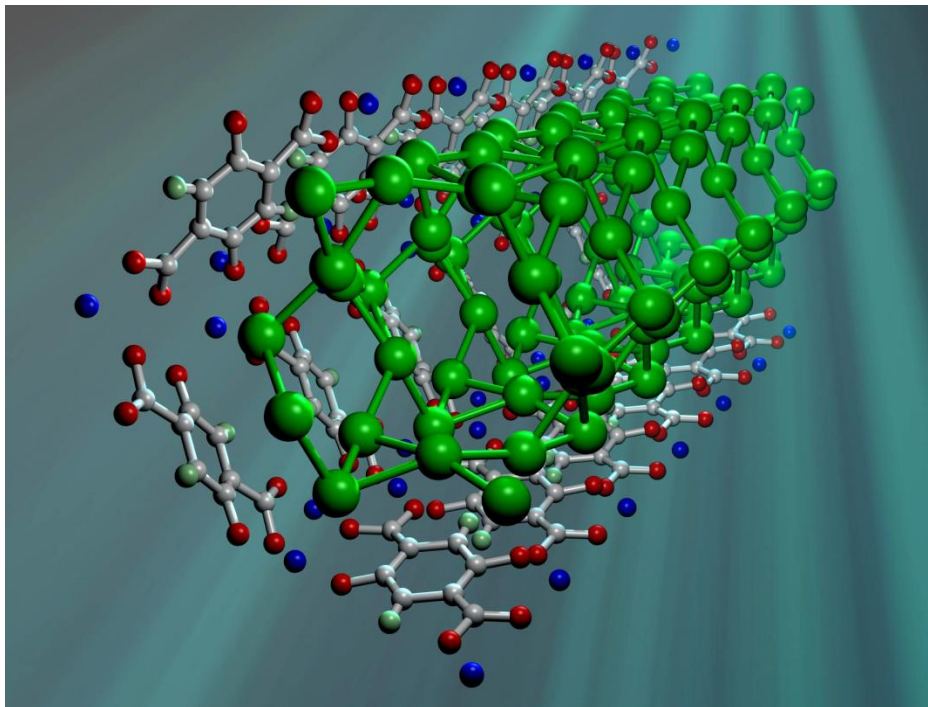
NEDOSTATCI GORIVNIH ČLANAKA (izazovi!)

- 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)

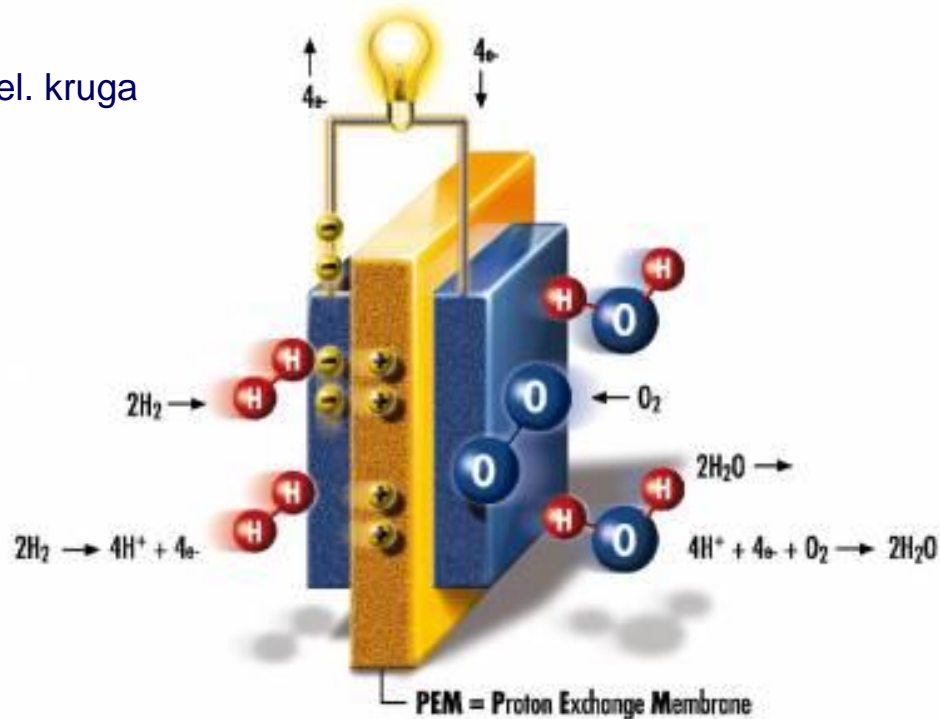
katoda (redukcija)

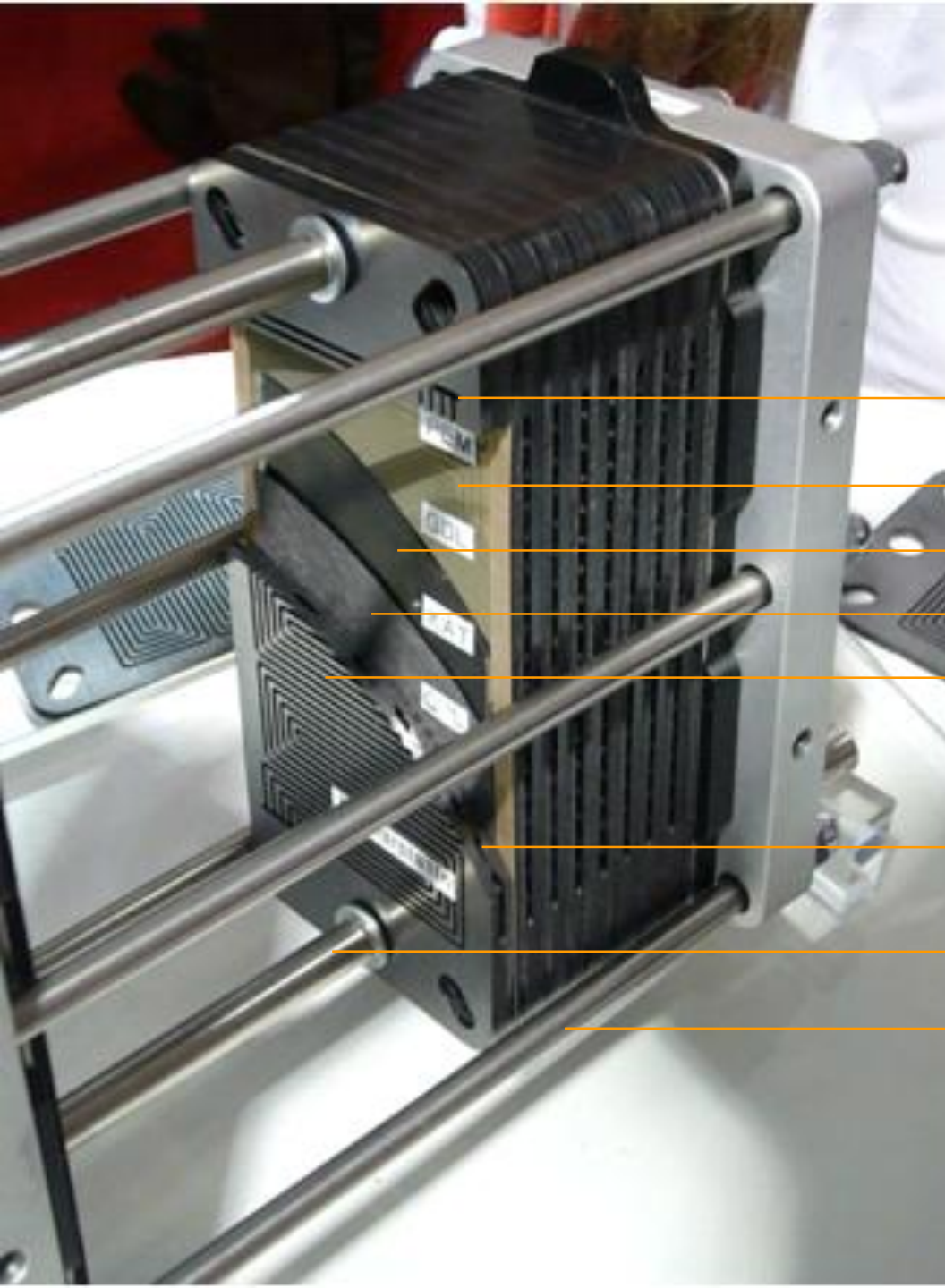
elektrolit (ionska vodljivost)

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

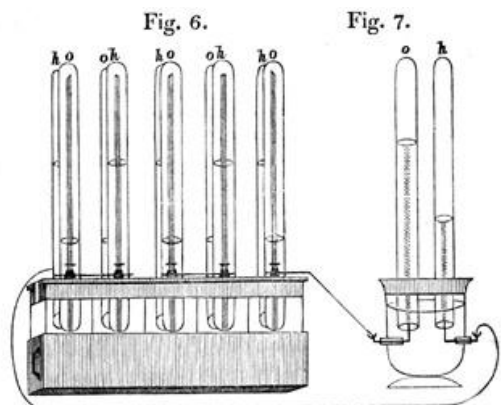
Bipolarna ploča s kanalima za reaktant

Kanali za rashladno sredstvo

Vijak za centriranje pri montaži

Vijak za stezanje svežnja

Elektrokemijski motorji - gorivni članci

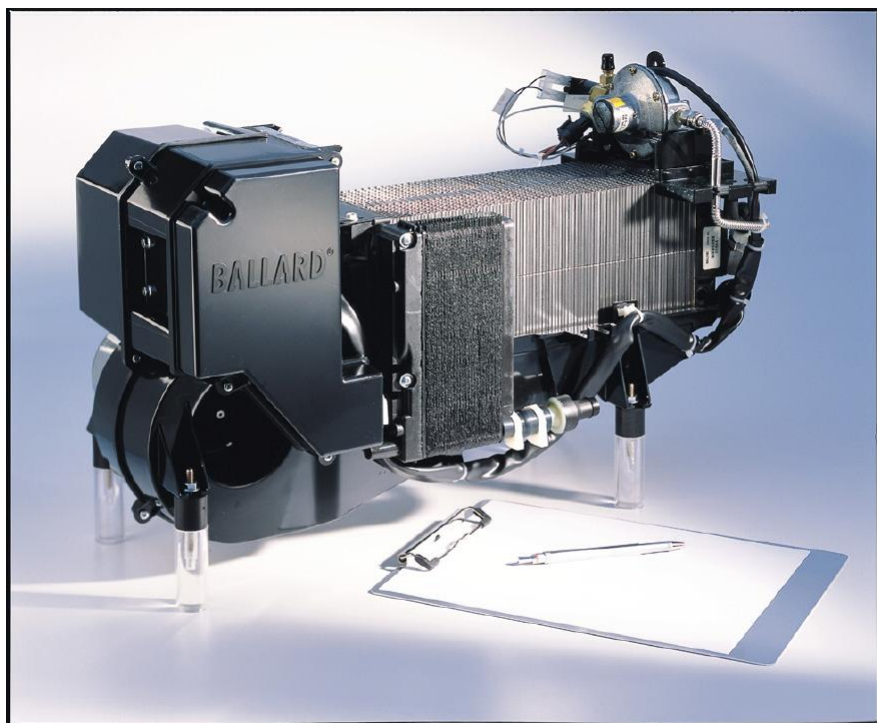


Groveova "plinska baterija" – prvi gorivni članak.

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

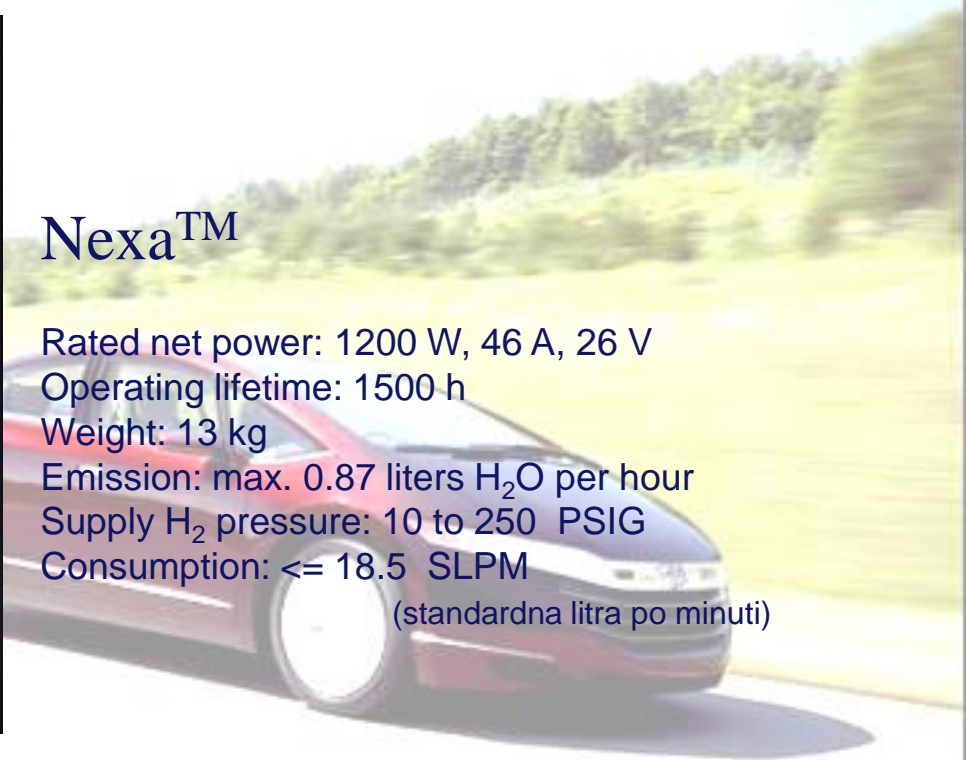
Weight: 13 kg

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 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 membranom

(Proton Exchange Membrane Fuel Cell)

PEMFC**Gorivni članak s čvrstofaznim oksidom**

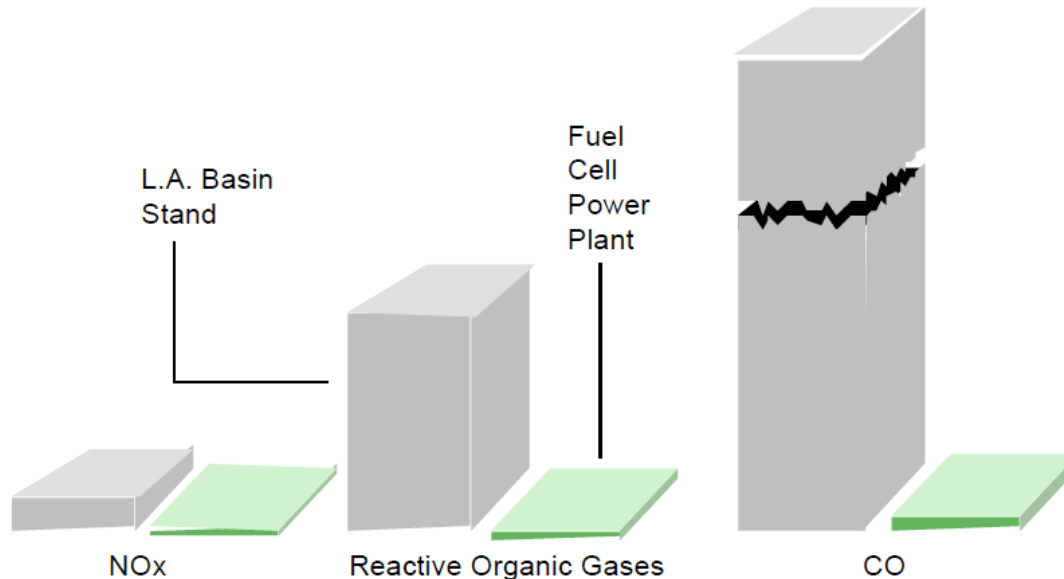
(Solid Oxide Fuel Cell)

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 toplotom,
vlagom,
dovodom i pripravom goriva (uključujući i proizvodnju),
električnom strujom (*dc/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

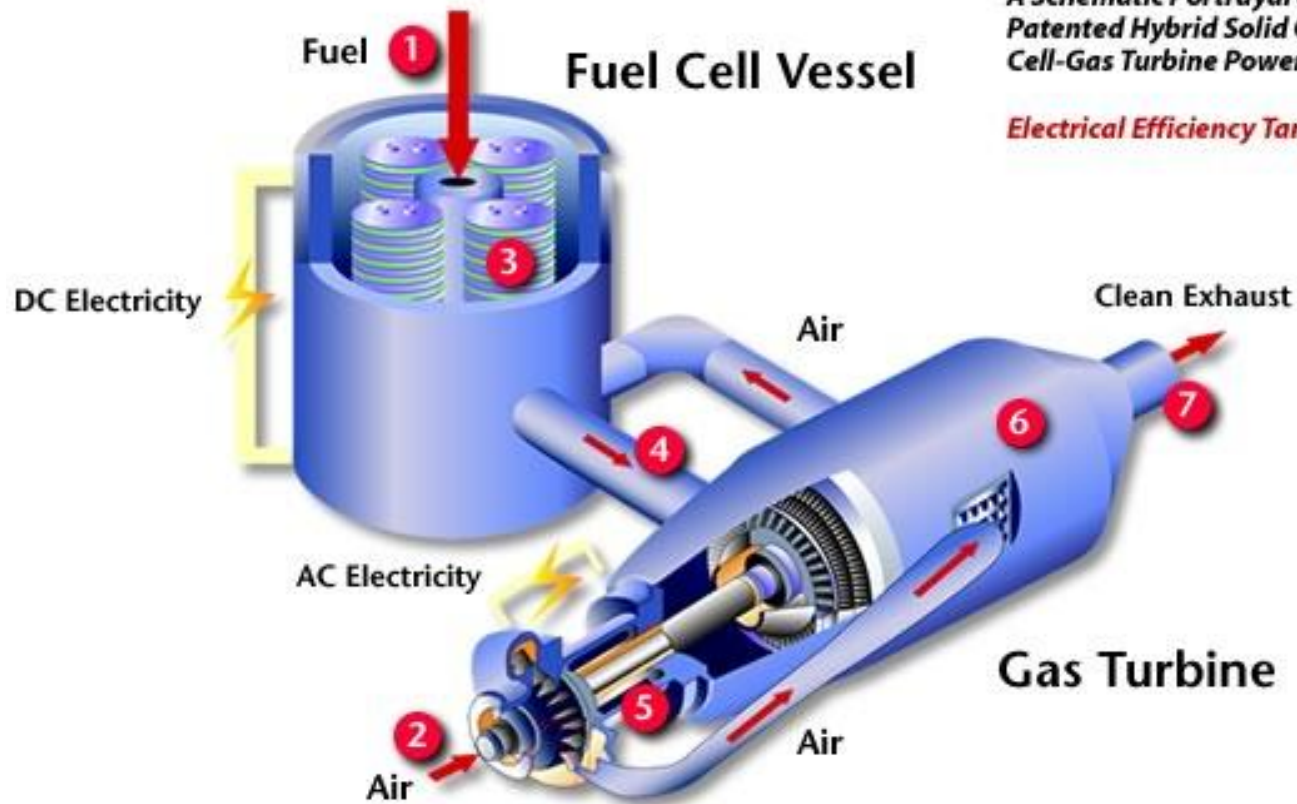
Električna energija: 400/230 V na 50 Hz

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



**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 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.

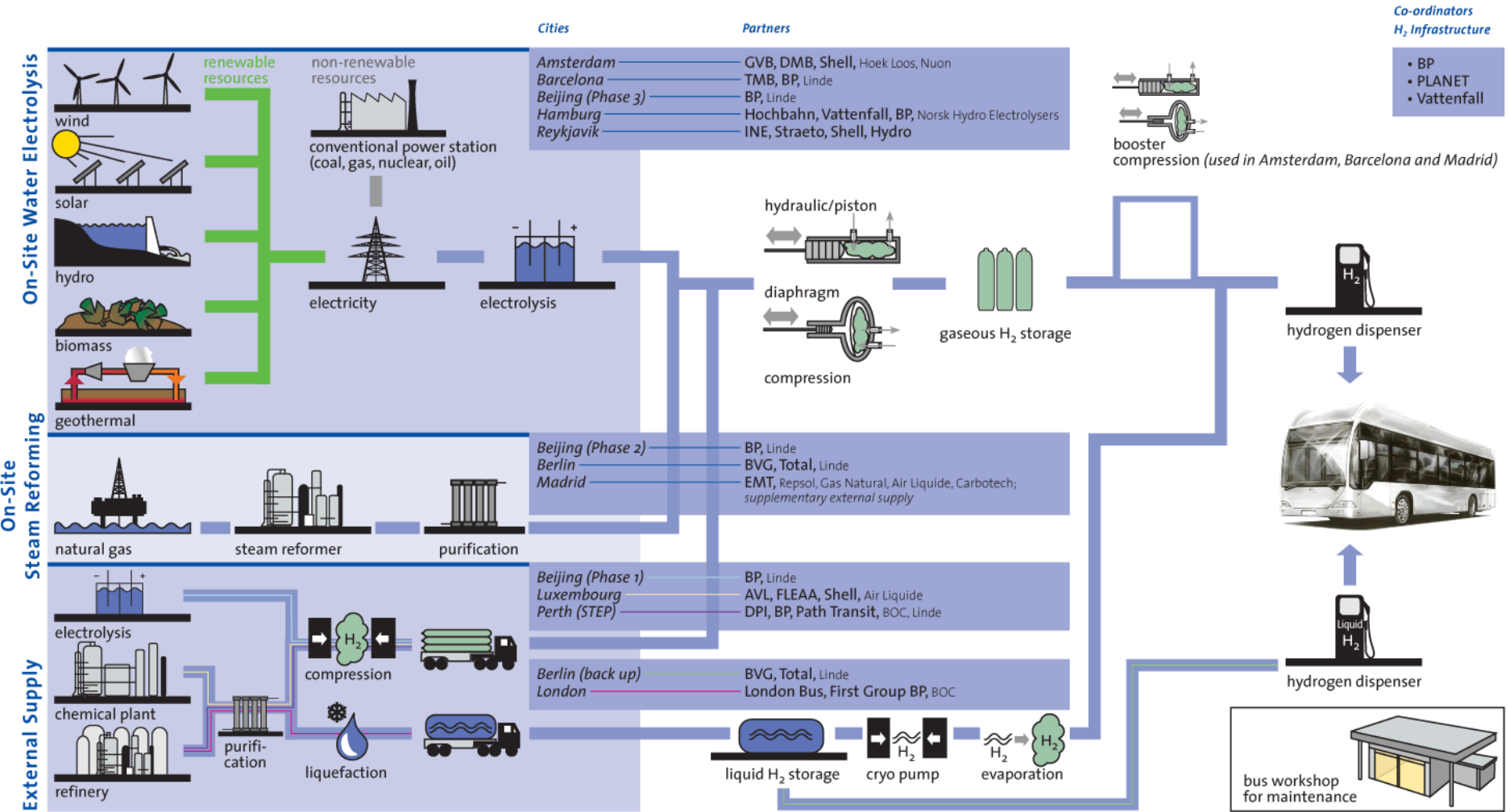
Pogon vozila

- 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.

Hydrogen Supply Pathways in HyFleet:CUTE Cities



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 :

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



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

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 , 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:



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



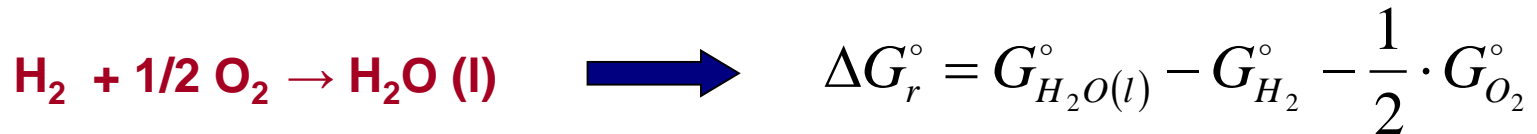
Nernstov potencijal, E – idealni potencijal otvorenog kruga – maksimalan učinak gorivnog članka

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

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

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

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



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

Maksimalna učinkovitost gorivnog članka iznosi 83 %

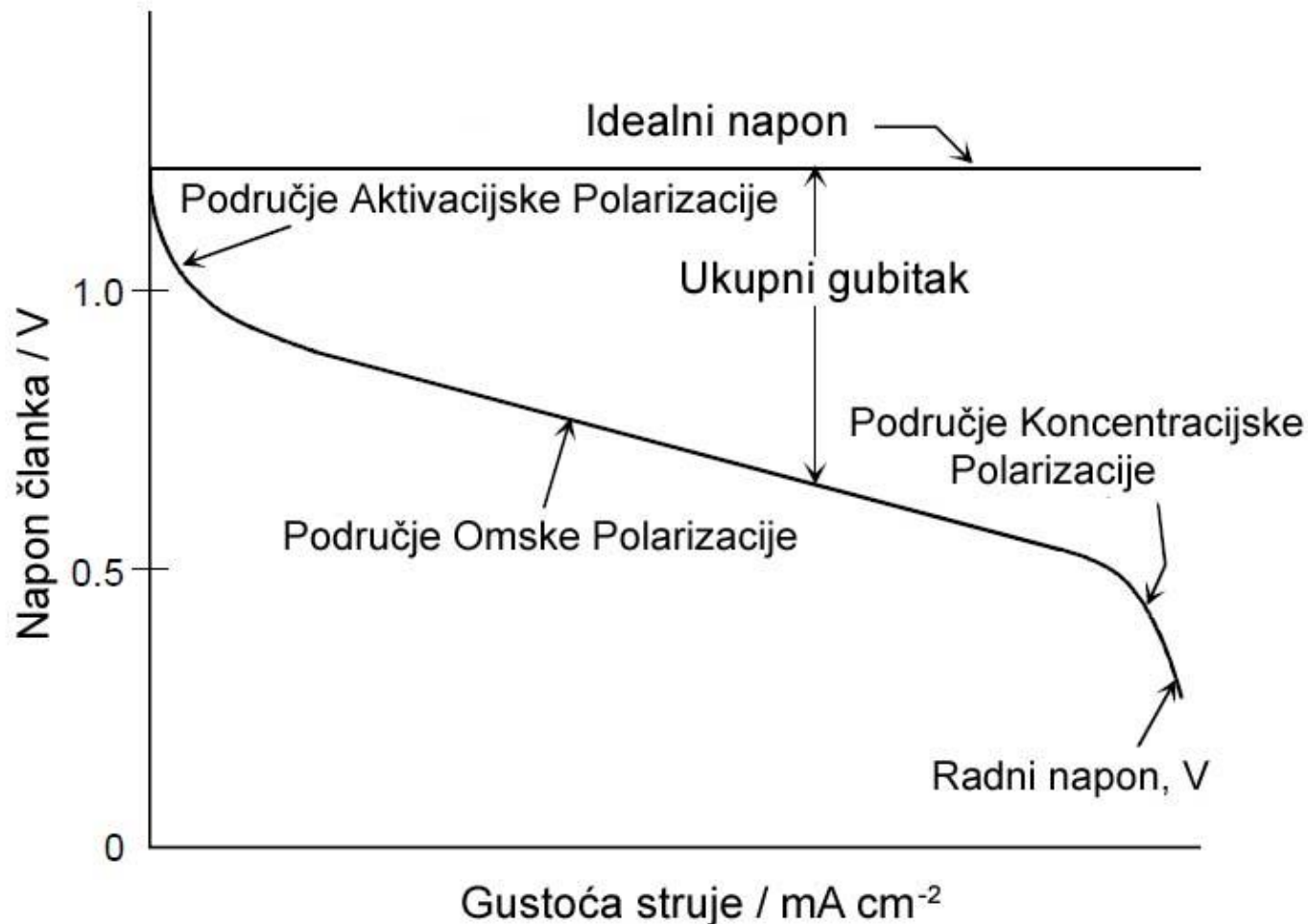
- **Stvarna** učinkovitost gorivnog članka definira se kao omjer radnog napona članka i idealnog napona članka:

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

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:

$$\eta_{akt} = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \cdot \ln \frac{i}{i_o}$$

, vrijedi za $\eta_{akt} \geq 50 - 100$ mV

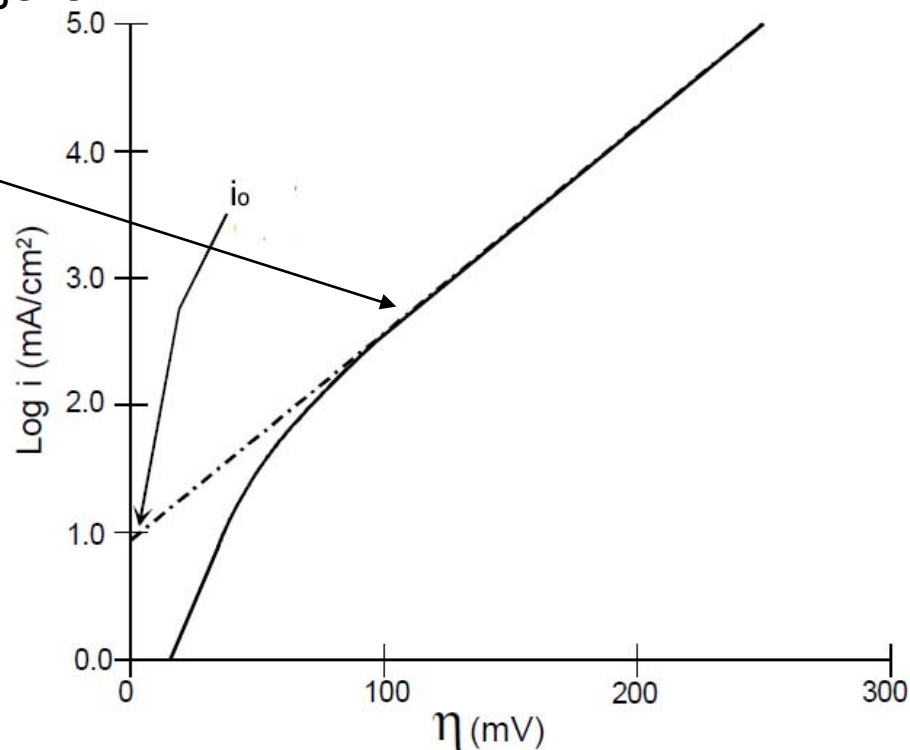
gdje su: α – koeficijent prijenosa elektrona na elektrode

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:

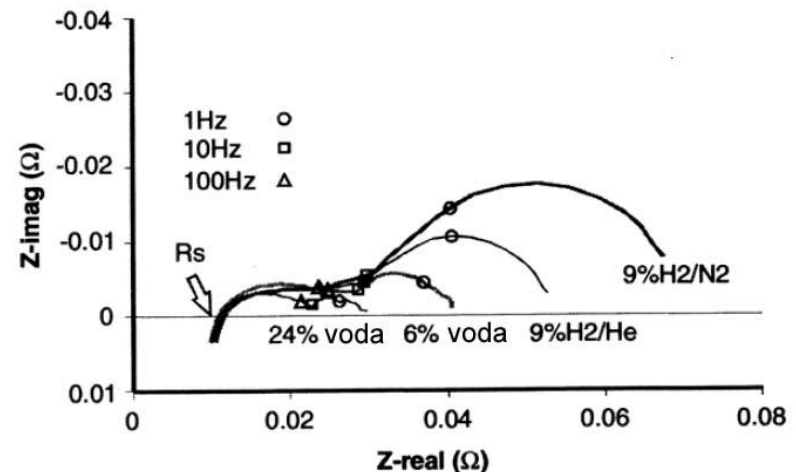
$$R = R_{elektron} + R_{ion} + R_{kontakt}$$

- **ARS** (engl. *Area Specific Resistance*) / 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

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

- 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
 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:

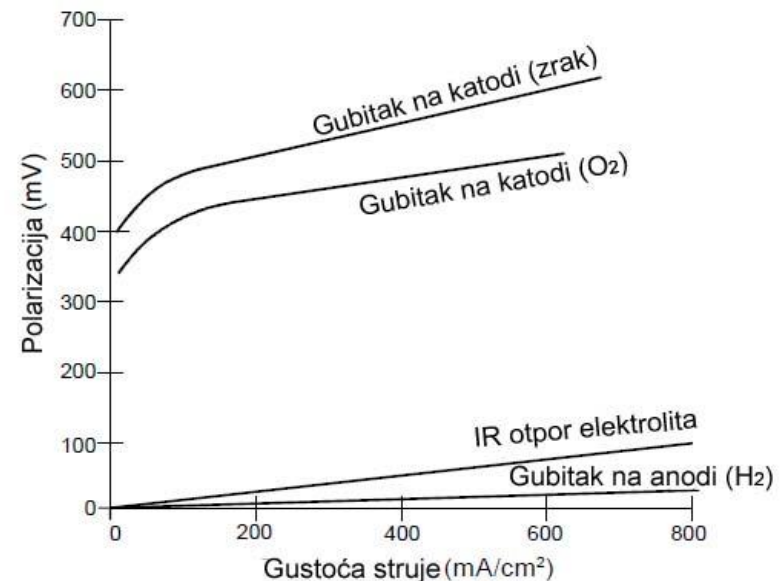
Za ANODU: $V_{anode} = E_{anode} + |\eta_{anode}|$ Za KATODU: $V_{katode} = E_{katode} - |\eta_{katode}|$



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

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



Hvala na pažnji !