

Sveučilište u Zagrebu

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju

Interna skripta

**LABORATORIJSKE VJEŽBE IZ KOLEGIJA:
GORIVNI ČLANCI**

Priredio: dr. sc. Fabio Faraguna

Zagreb, 2018.

Predgovor

Ova interna skripta namijenjena je prvenstveno studentima 1. godine diplomskog studija te prati gradivo kolegija Gorivni članci koji se održava na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Skripta je zbog svoje pregledne forme teorijskih uvoda potkrijepljenih praktičnim primjerima, također namijenjena i ostalim studentima koji u sklopu drugih kolegija primjenjuju znanje o gorivnim člancima, ali i svima onima koji su zainteresirani za područje gorivnih članaka. Posebnu zahvalu želim uputiti prof. dr. sc. Anti Jukiću koji je svojim konstruktivnim savjetima znatno pridonio nastanku ove skripte te njenom poboljšanju i jasnoći te prof. dr. sc. Zoranu Mandiću koji je kroz recenziju svojim kritičkim osvrtom i objektivnošću pridonio njenoj kvaliteti, preglednosti i cjelovitosti.

Recenzenti:

Dr. sc. Ante Jukić, redovni profesor, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

Dr. sc. Zoran Mandić, redovni profesor, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

Sadržaj

1. Strujno-naponska karakteristika elektrolizera i gorivnog članka na vodik s membranom od protonski vodljivog polimernog elektrolita (PEM)	1
1.1. Teorijski uvod.....	1
1.1.1. PEM elektrolizer.....	1
1.1.2. PEM gorivni članak.....	3
1.1.3. Membrana.....	4
1.1.4. Katalizatorski sloj.....	6
1.1.5. Mikroporozni sloj	7
1.1.6. Plinopropusni sloj.....	7
1.1.7. Podsustavi nužni za funkcioniranje gorivnog članka	9
1.1.8. Ohmov zakon i električna snaga.....	10
1.2. Zadatak:	11
1.3. Izvedba mjerenja	11
1.4. Primjeri rezultata	13
1.5. Pitanja za ponavljanje.....	16
2. Struja-napon karakteristika metanolskog gorivnog članka (DMFC).....	17
2.1. Teorijski uvod.....	17
2.1.1. Prijelaz metanola u katodni prostor (engl. methanol crossover)	19
2.1.2. Kinetika anodne reakcije	20
2.1.3. Uklanjanje CO ₂	21
2.2. Zadatak	21
2.3. Izvedba mjerenja	21
2.4. Primjeri rezultata	22
2.5. Pitanja za ponavljanje.....	23
3. Energijska i Faradayeva učinkovitost PEM elektrolizera i PEM gorivnog članka	24
3.1. Teorijski uvod.....	24
3.1.1. Energijska i Faradayeva učinkovitost PEM elektrolizera.....	24
3.1.2. Energijska i Faradayeva učinkovitost PEM gorivnog članka.....	26
3.2. Zadatak:	29
3.3. Izvedba mjerenja	29
3.4. Primjeri rezultata	31
3.5. Pitanja za ponavljanje.....	35
Literatura	37

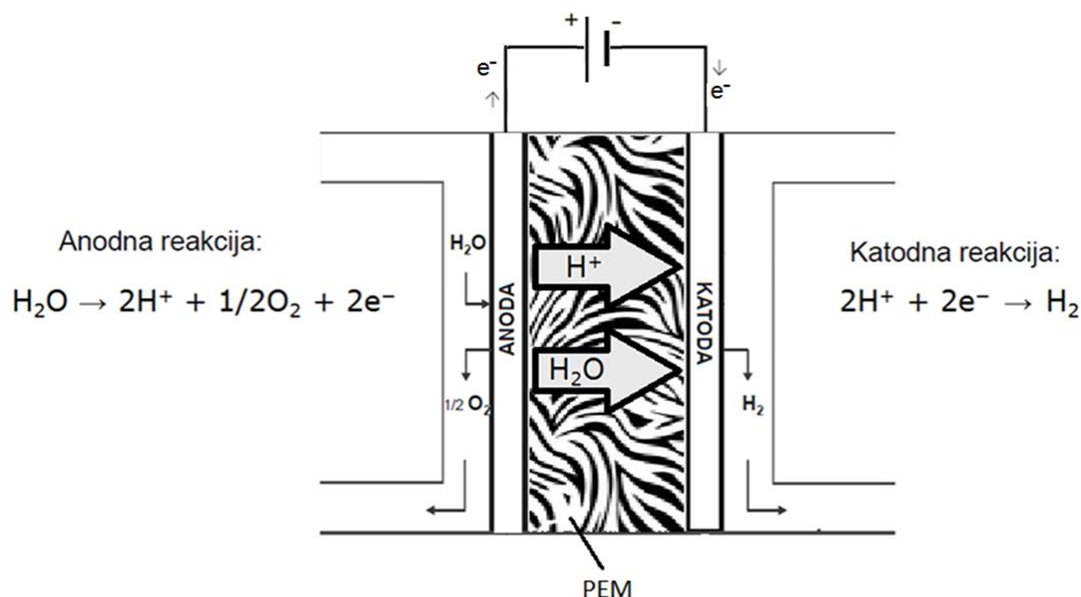
1. Strujno-naponska karakteristika elektrolizera i gorivnog članka na vodik s membranom od protonski vodljivog polimernog elektrolita (PEM)

1.1. Teorijski uvod

Elektrolizer je pretvornik električne energije u kemijsku, dok gorivni članak čini suprotno, odnosno kemijsku energiju pretvara u električnu. Elektrolizer rastavlja vodu na kisik i vodik, dok gorivni članak elektrokemijskom reakcijom vodika i kisika daje vodu. PEM skraćenica označava membranu od protonski vodljivog polimernog elektrolita (engl. *proton exchange membrane* ili *polymer electrolyte membrane*) koja se nalazi u elektrolizeru / gorivnom članku. Njena uloga je da selektivno propušta H^+ katione.

1.1.1. PEM elektrolizer

Elektrolizer s protonski vodljivom čvrstofaznom polimernom membranom (PEM) je uređaj koji proizvodi vodik i kisik iz vode koristeći istosmjernu struju (DC; engl. *direct current*). Shema takvog elektrolizera s pripadajućim reakcijama prikazana je na slici 1.

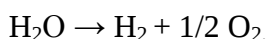
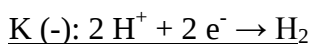
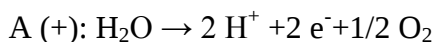


Slika 1. Shema PEM elektrolizera s pripadajućim elektrokemijskim reakcijama

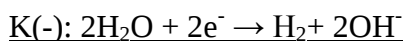
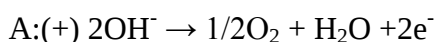
U PEM elektrolizeru, voda se na anodi elektrolizira (rastavlja) na vodikove katione (protone), elektrone i kisik. Vodikovi kationi prolaze kroz čvrstofazni polimer (membranu), dok elektroni prolaze kroz vanjski dio električnog kruga gdje vrše koristan električni rad (ΔG ; E_{ms}). Kisik napušta elektrolizer na anodnom izlazu zajedno sa suviškom vode. Na katodi se

vodikovi kationi i elektroni rekombiniraju pri čemu nastaju molekule vodika. Prilikom prolaza vodikovih kationa kroz membranu prolazi i dio vode. Čistoća ovako dobivenog vodika najviše ovisi o uspješnosti uklanjanja vode iz katodnog prostora. Na elektrodama se odvijaju sljedeće polu-reakcije:

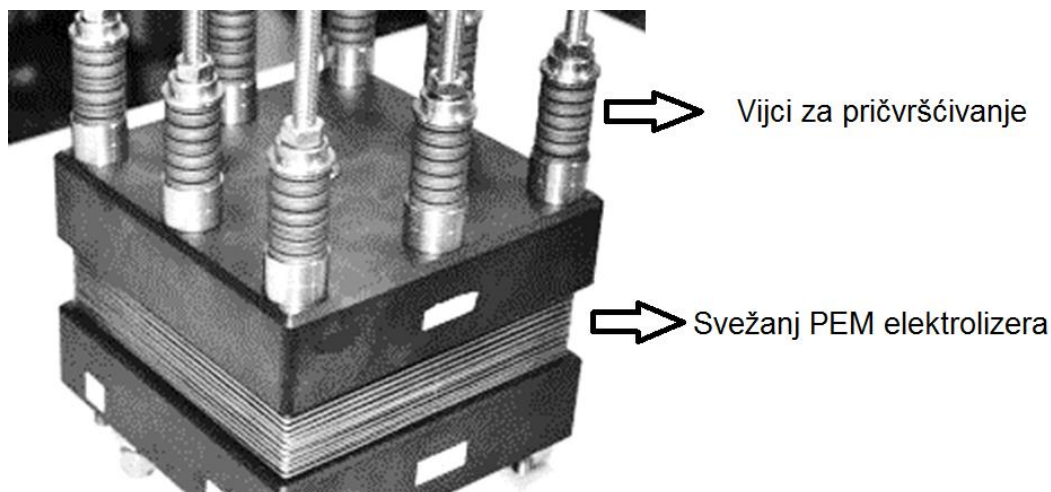
a) u PEM elektrolizeru (u kiselom mediju)



b) Elektroliza u otopini KOH (neutralno/lužnato)



Za proizvodnju većih količina vodika i kisika, više PEM elektrolizera spaja se u svežnjeve (Slika 2). PEM elektrolizeri povezuju se preko bipolarnih ploča u spoj anoda (1. članak) - bipolarna ploča- katoda (2. članak), pri čemu su navedeni elektrolizeri spojeni serijski, dok su dovod vode i odvod plinova paralelno spojeni na elektrolizere. Navedeni svežanj se hladi povećanim protokom vode kroz elektrolizere. Zbog svog modularnog ustroja lako se prilagođavaju potrebama proizvodnje. Jedna od prednosti PEM elektrolizera je mogućnost proizvodnje vodika pod tlakom što omogućuje lakše skladištenje vodika uz manje troškove. Uz adekvatnu plino-nepropusnu izvedbu konstrukcije moguće je proizvesti vodik pod tlakom od 13 do 200 bara. Rad pri povišenom tlaku za posljedicu ima viši potencijal članka (Nernstova jednadžba) i mogućnost difuzije vodika kroz PEM membranu u anodni prostor s nižim tlakom (što je nepoželjno).

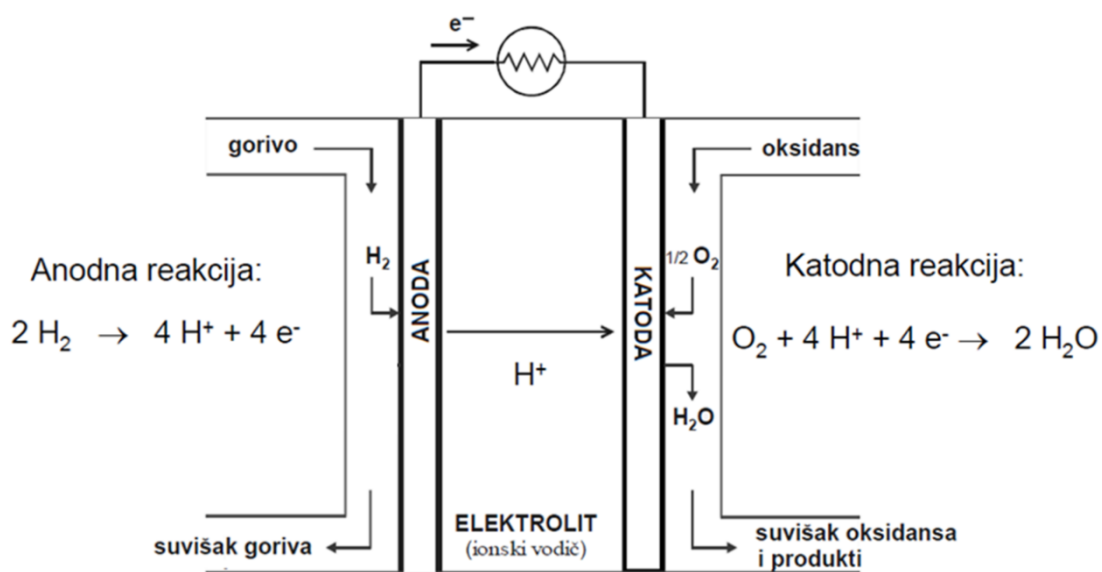


Slika 2. Svežanj PEM elektrolizera

Osim samog članka, sustav za elektrolizu sastoji se i od pomoćne opreme: izvora struje s regulatorom napona, vodene pumpe, separatora (razdvajač) plinova i vode, izmjenjivača topline, kontrolne jedinice i ostalih instrumenata za praćenje procesa.

1.1.2. PEM gorivni članak

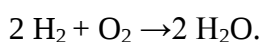
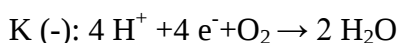
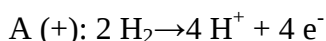
Gorivni članci s protonski vodljivom čvrstofaznom polimernom membranom (elektrolit) su skupina uređaja koji kemijsku energiju izravno pretvaraju u istosmjernu električnu struju. Kao gorivo mogu upotrebljavati vodik, metanol ili ostale alkohole, dok se kao oksidans upotrebljava kisik i to najčešće zrak (kisik iz zraka). Shema vodikovog PEM gorivnog članka s pripadajućim reakcijama prikazana je na slici 3.



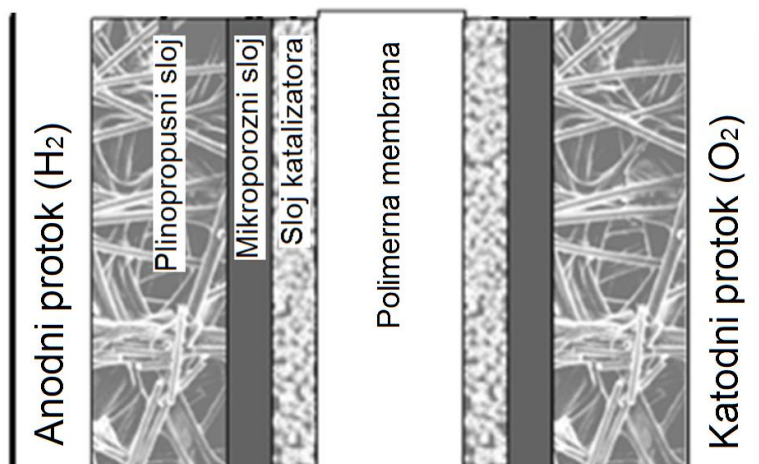
Slika 3. Shema PEM gorivnog članka s pripadajućim elektrokemijskim reakcijama

U anodnom prostoru PEM gorivnog članka ulazi vodik, oksidira se u vodikove katione koji kroz polimerni elektrolit putuju do katode. Elektroni nastali oksidacijom prolaze kroz vanjski dio električnog kruga i obavljaju rad. Suvišak vodika koji se ne oksidira odvodi se iz anodnog prostora te se recirkulira (vraća) ponovno na ulaz. Na katodi se kisik s vodikovim kationima i elektronima iz vanjskog električnog kruga reducira stvarajući vodu koja zajedno sa suviškom oksidansa izlazi na katodnom izlazu.

Na elektrodama se odvijaju sljedeće polu-reakcije:



Gorivni članak ovoga tipa najčešće je slojevite strukture, a osnovni slojevi prikazani su na donjoj slici 4.



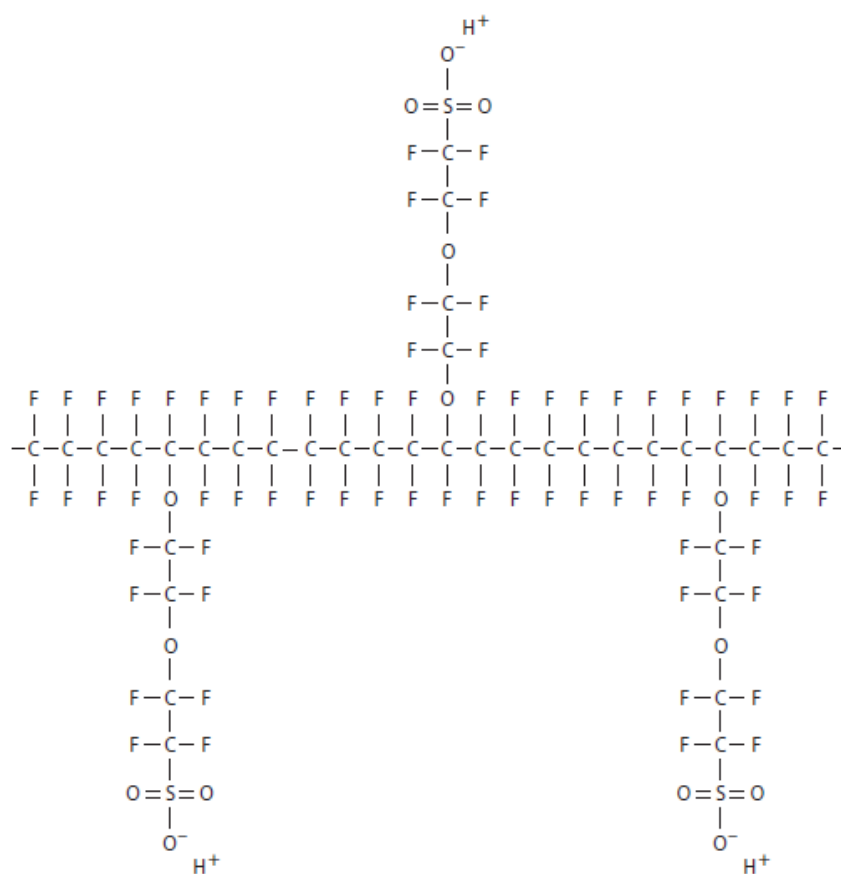
Slika 4. Prikaz pojedinih slojeva PEM gorivnog članka

1.1.3. Membrana

Membrana je zapravo protonski vodljiv čvrstofazni polimerni elektrolit koji se sastoji od hidrofobnog i inertnog polimernog nosivog kostura koji na sebi sadrži vezane sulfonske skupine ($-SO_3^-$, $-SO_3H$) odgovorne za ionsku vodljivost. Na slici 5 imamo primjer membrane, komercijalnog naziva Nafion, koja se sastoji od politetrafluoretilenskog glavnog lanca na koji su vezani bočni lanci koji sadrže funkcionalne skupine (HSO_3). Radi povećanja stabilnosti navedeni polimerni lanci često se dodatno umrežavaju.

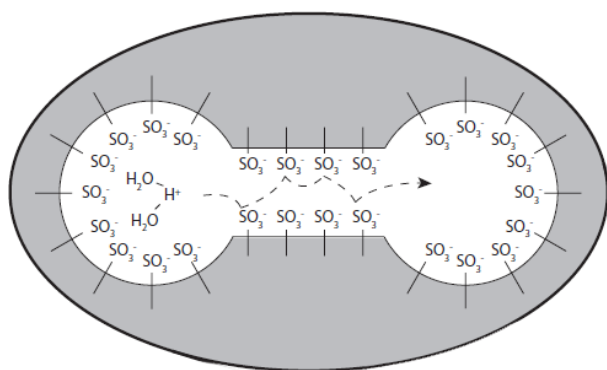
U hidratiziranom polimeru SO_3^- skupine omogućuju prijenos H^+ iona. Suhi polimer gotovo je u potpunosti nevodljiv. Fundamentalna istraživanja pokazala su da postoje dva načina prijenosa H^+ iona:

1. Pri velikim udjelima vlažnosti dolazi do protonskog skakanja ili Grotthusovog mehanizma prijenosa. Navedeni prijenos podrazumijeva skakanje H_3O^+ iona s jedne na drugu sulfonsku skupinu preko povezanih ionskih kanala unutar polimerne strukture.
2. Pri niskim udjelima vlage sulfonske grupe formiraju izolirane skupine. Prijenos protona ostvaren je difuzijskim ili „vehicularnim“ mehanizmom gdje je prijenos ostvaren izravnim fizičkim dodirrom sulfonskih grupa.

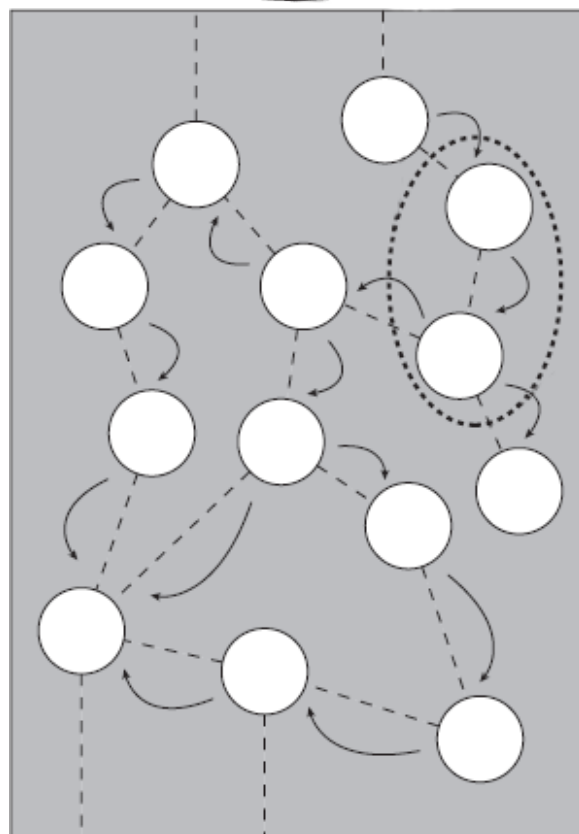
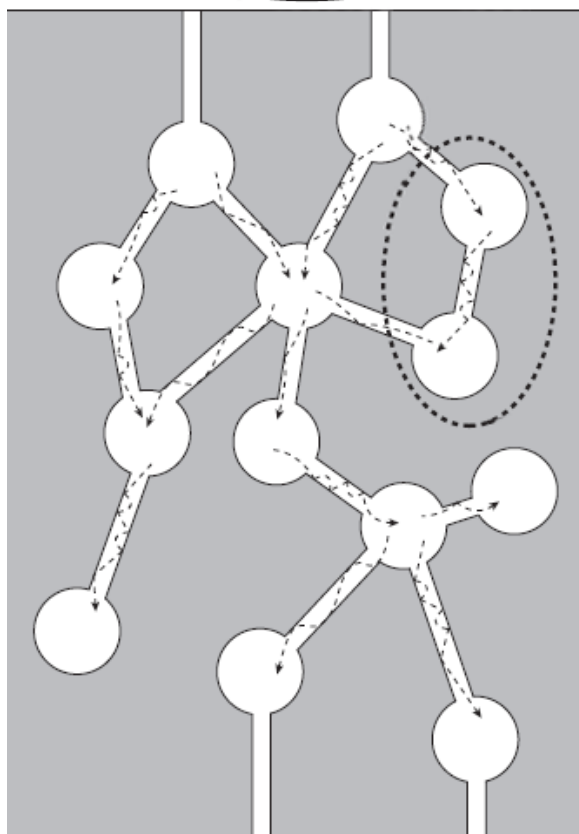
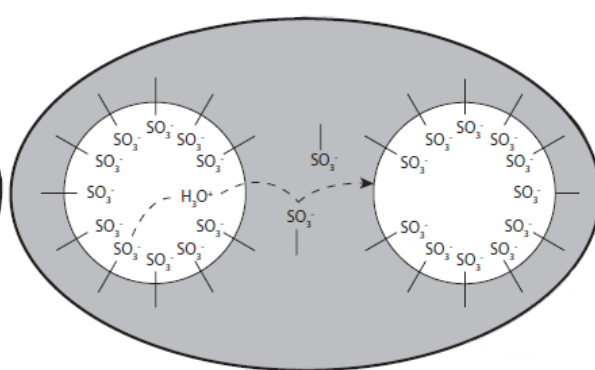


Slika 5. Polimerna struktura PEM membrane (Nafion)

a)



b)



Slika 6. Prikaz prijenosa protona (H_3O^+) (a) u uvjetima visoke vlažnosti, Grotthusovog mehanizma prijenosa (b) uvjetima niske vlažnosti, difuzijskim ili –„vehicularnim“ mehanizmom

Previše vode dovodi do potapanja (plavljenja) elektroda i smanjenja učinkovitosti cijelog gorivnog članka. Polimerne membrane su u praksi debljine od 18 do 25 μm s temperaturnom postojanošću do 120 $^{\circ}\text{C}$.

1.1.4. Katalizatorski sloj

Katalizatorski sloj porozne je trodimenzionalne strukture debljine od 3 do 30 μm . Sastoji se od zrnaca katalizatora veličine od 2 do 10 nm na podlozi od ugljikovih čestica veličine od 45 do 90 nm. Navedeni sloj ima kompleksnu strukturu koja mora omogućiti dobar prijenos iona,

elektrona, reaktanata i produkta te imati veliku elektrokemijski aktivnu površinu. Da bi to bilo moguće mora biti ostvarena velika poroznost i dobar kontakt između katalizatora i čestica ugljika (električna vodljivost). Katalizatorski sloj sadrži i udio ionomera (30 mas. %) radi mogućnosti transporta iona od/do elektrolita/membrane. Sadrži i politetrafluoretilen (PTFE) koji pospješuje uklanjanje vode. Katalizatorski se sloj sastoji od smjese hidrofilnih i hidrofobnih površina.

1.1.5. Mikroporozni sloj

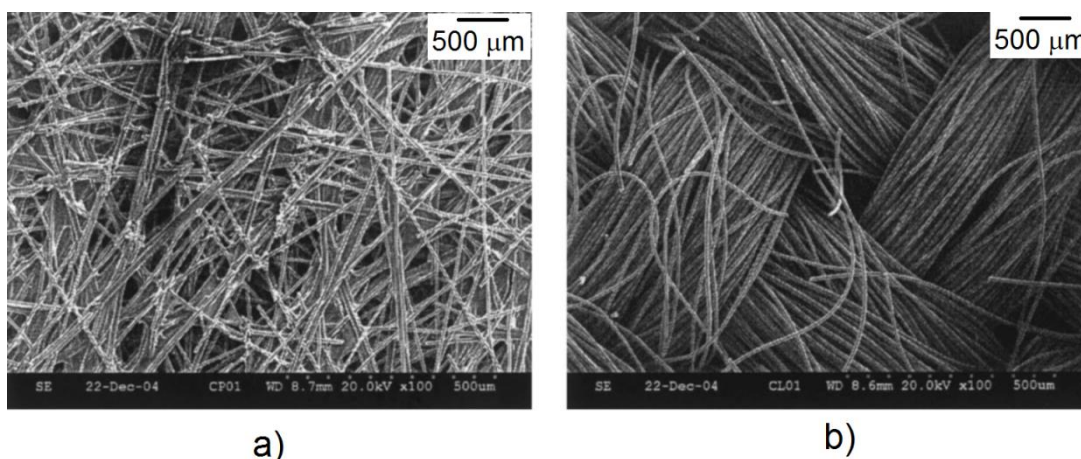
Mikroporozni sloj tanki je sloj debljine 5-20 μm s porama veličine od 100 do 500 nm. Primjenjuju se dvije vrste mikroporoznog sloja; prvi je gusta suspenzija krutine u tekućini tzv. „slurry-based“, a sastoji se od ugljikovih čestica (5-20 %), polimernog veziva i PTFE (5-20 %). Druga vrsta mikroporoznog sloja je vezana za katalizatorski sloj, a radi se o poroznom listu polimera. U početku je svrha mikroporoznog sloja bila poboljšanje električne vodljivosti između katalizatorskog i plinopropusnog sloja, a danas ima važniji zadatak regulacije vode u vodikovim i alkoholnim PEM člancima. Navedeni sloj služi za sprječavanje dolaska većih nečistoća i ugljičnih vlakana do katalizatorskog sloja.

S katodne strane učinkovitost gorivnog članka je ograničena potapanjem katalizatorskog sloja, a ne toliko dopremom kisika. Zbog toga mikroporozni sloj služi kao hidrofobna granica koja sprječava ulazak vode u katalizatorski sloj nakon kondenzacije i dio vode usmjerava prema polimernoj membrani tj. prema anodni pomoću kapilarnih sila. Kapilarni gradijent (sile) kroz mikroporozni i makroporozni (plinopropusni sloj) vraća vodu natrag u katodni prostor. Mikroporozni sloj služi kao prijelaz s malih pora kod katalizatorskog sloja do većih pora u plinopropusnom sloju te na taj način omogućuje učinkovit prijenos kapljica vode koje nastaju u katalizatorskom sloju prema plinopropusnom sloju. Pri niskim vlažnostima katodni mikroporozni sloj može usmjeriti vodu prema membrani tj. anodi pomoću kapilarnih sila te na taj način spriječiti sušenje membrane i pad učinkovitosti gorivnog članka.

Na anodnoj strani mikroporozni sloj ima suprotnu ulogu od katodnog mikroporoznog sloja, a to je da ograniči uklanjanje vlage ponašajući se kao difuzijska barijera. Vodena para se gubi difuzijom u struji vodika (4 puta veća difuzivnost nego u struji zraka) i elektroosmozom prema katodi. Nedostatak vlage uvelike pogoršava izvedbene značajke gorivnog članka.

1.1.6. Plinopropusni sloj

Plinopropusni sloj sastoji se od ugljične tkanine ili ugljičnih vlakana (papira) prikazanih na slici 7. Ugljična tkanina elastičan je materijal, dok je ugljični papir krt i lako lomljiv.



Slika 7. SEM mikrografija: a) ugljičnih vlakana i b) ugljične tkanine (slika Soowhan Kim, Penn State Fuel Cell Dynamics and Diagnostics Laboratory)

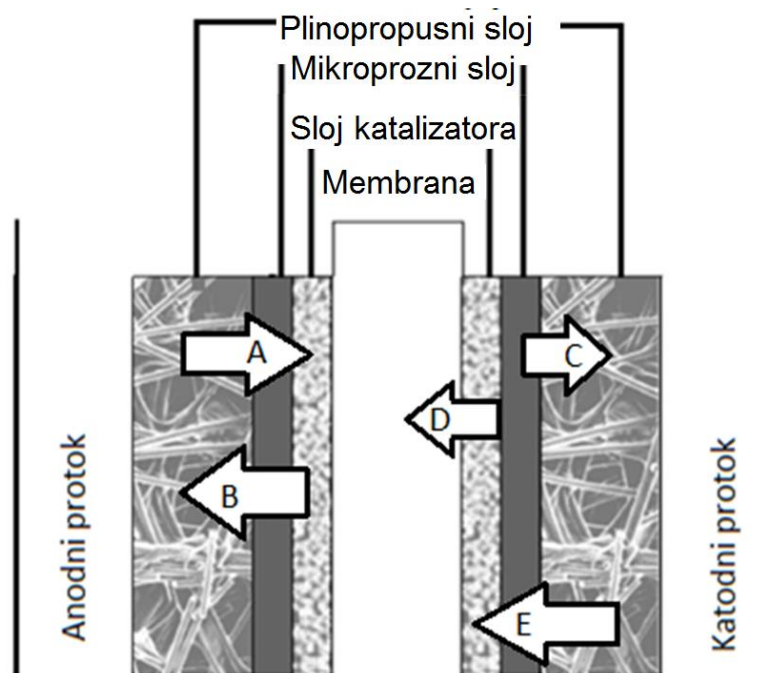
Glavni zadaci plinopropusnog sloja su:

- a) omogućiti dobru vodljivost elektrona od i do katalizatorskog sloja;
- b) omogućiti dobar dovod reaktanata do i odvod produkata od katalizatorskog sloja;
- c) omogućiti odvod topline s katalizatorskog sloja;
- d) pružiti dobru mehaničku potporu.

Ugljična vlakna su po prirodi hidrofilna i spontano upijaju vodu u svoju poroznu strukturu. S obzirom da bi velika hidrofilnost uzrokovala potapanje katalitičkog sloja dodaju im se hidrofobni aditivi, najčešće PTFE, te se dobiva materijal koji je površinski hidrofoban dok u sebi sadrži mrežu hidrofilnih i hidrofobnih kanala.

Na katodnoj strani transport kisika je slabiji od transporta vodika na anodnoj strani zbog manjeg početnog udjela kisika (ako se koristi zrak), velike zasićenosti vodom i manjeg difuzijskog koeficijenta kisika kroz plinove u katodnom prostoru. Glavni cilj na katodnoj strani je spriječiti potapanje, dok je na anodnoj strani, zbog velike difuzivnosti vodene pare u struji vodika, potrebno spriječiti isušivanje i zadržati vodu u membrani. Za rad gorivnog članka pri velikim gustoćama struje, treba osigurati brzu dopremu kisika (jer je to ograničavajući faktor) do katode što će omogućiti hidrofobni plinopropusni sloj otvorenih pora. U slučaju niske vlažnosti potreban je manje hidrofoban plinopropusni sloj sa zatvorenim porama.

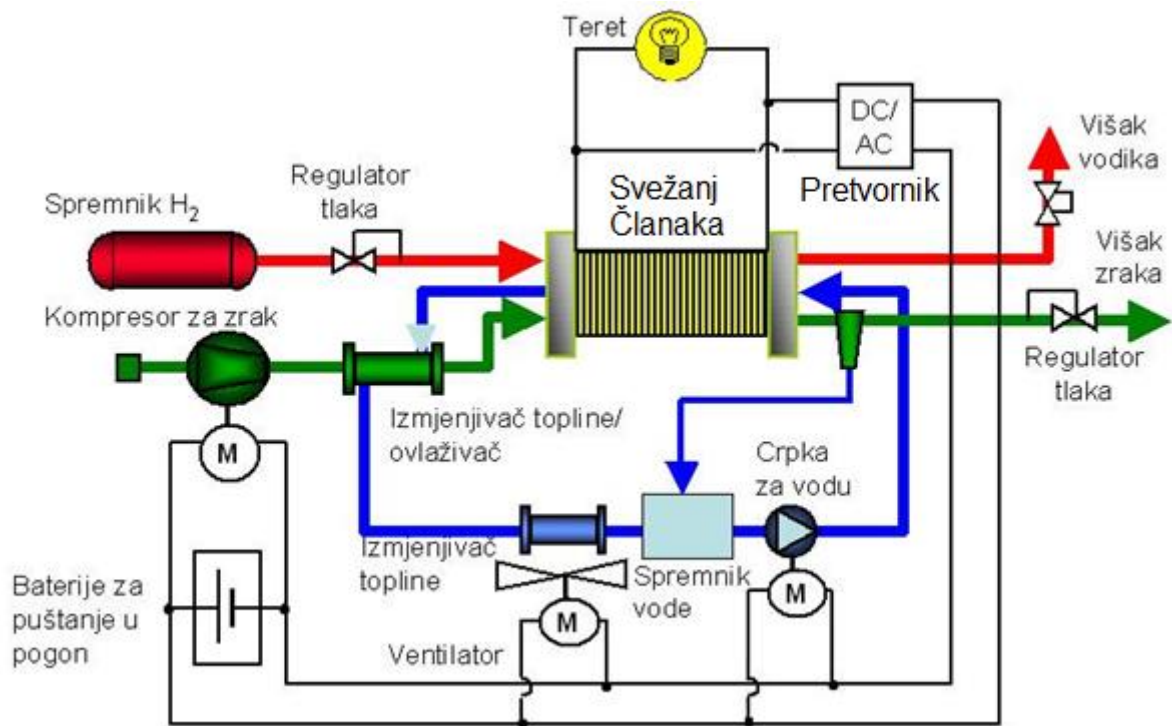
Na slici 8 sažeto su prikazani radni zahtjevi pojedinih dijelova vodikovog PEM gorivnog članka.



Slika 8 Zahtjevi pojedinog sloja u vodikovom PEM gorivnom članku: A - optimirati ulaz vodika, B - spriječiti izlazak vodene pare, C - optimirati izlaz vode, D – omogućiti kapilarni protok i E – omogućiti ulaz kisika.

1.1.7. Podsustavi nužni za funkcioniranje gorivnog članka

U primjeni, gorivni članak tj. svežanj gorivnih članaka dolazi s vlastitim podsustavom koji se sastoji od: spremnika vodika, regulatora tlaka i pripadajućeg sustava za recirkuliranje vodika, kompresora za zrak, izmjenjivača topline, ovlaživača, spremnika vode, crpke za vodu, baterije za puštanje u pogon, rashladnog uređaja (ventilator) te po potrebi pretvornika iz istosmjerne u izmjeničnu (DC/AC engl. *direct/alternating current*) struju. Uz navedene komponente dolaze i pripadajući kontrolni sustavi protoka (vodik i kisik), vlažnosti, temperature i snage (Slika 9).



Slika 9 Gorivni članak s pripadajućim podsustavima

1.1.8. Ohmov zakon i električna snaga

Prema Ohmovom zakonu, struja koja prolazi kroz vodič između dvije točke izravno je proporcionalna razlici potencijala između te dvije točke. Konstanta proporcionalnosti je pripadajući otpor i to možemo matematički opisati sljedećim izrazom:

$$I = U / R \quad (1.1)$$

gdje je struja I u amperima [A], napon U u voltima [V] i otpor R u omima [Ω]. Snagu P električnog uređaja definiramo kao umnožak napona i pripadajuće struje. Mjeri se u vatima [W].

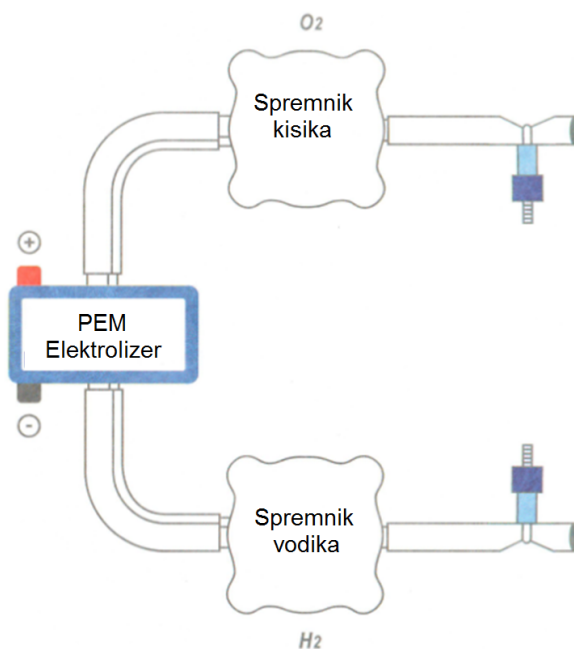
$$P = U \times I \quad (1.2)$$

1.2. Zadatak:

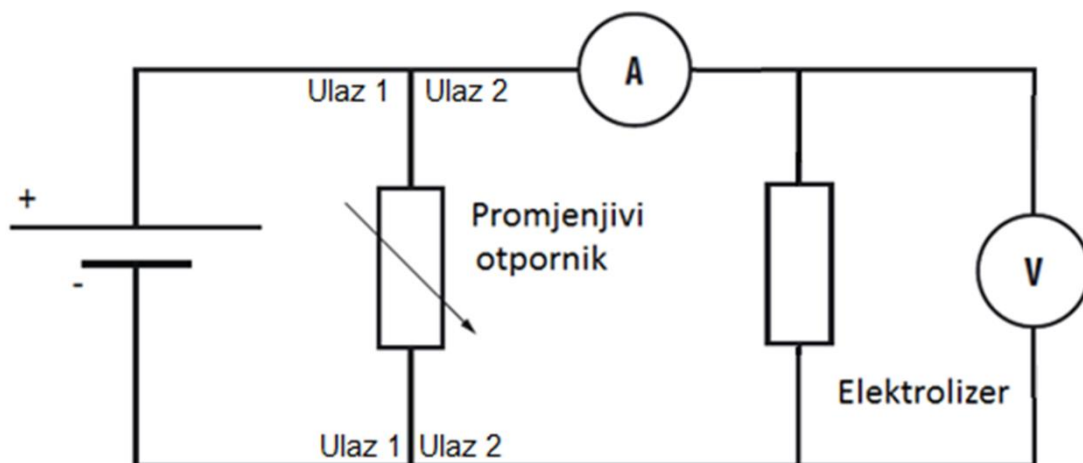
- Prema shemi 1 spojiti elektrolizer na izvor struje te provesti elektrolizu vode. Tijekom provedbe eksperimenta pratiti promjenu napona i struje. Dobivene rezultate prikazati grafički te iz grafa odrediti napon elektrolize vode.
- Nakon što su spremnici vodika i kisika puni, prespoji komponente strujnog kruga prema shemi 2. Postepeno smanjivati otpor pomoću promjenjivog otpornika od ∞ otpora do najmanjeg otpora te zapisati promjene napona i struje. Ponoviti mjerenje za rad gorivnog članka vodik/zrak. Nacrtati grafičku ovisnost struja - napon i struja – snaga za oba sustava te napisati raspravu i zaključak.

1.3. Izvedba mjerenja

Spojiti prazne spremnike plinova gumenim cjevčicama na elektrolizer, a na treći izlaz iz spremnika staviti gumenu cijev i stezaljku (Slika 10). U prostor iznad spremnika doliti destilirane vode (preko druge bijele crte). Lagano otpustiti stezaljke pri čemu će voda iz gornjeg spremnika preći u donji. Nakon što je istisnut sav zrak iz spremnika ponovno zatvoriti stezaljku. U slučaju da ostane još zraka u spremniku vodika, nakositi spremnik i špricom pokušat izvući preostali zrak. Nakon što je izvučen preostali zrak pozvati asistenta da provjeri aparaturu i zada napon elektrolize. Provjeriti napon izvora struje prije korištenja i u slučaju da je niži od zadanog tražiti drugi izvor struje. Spojiti elektrolizer u strujni krug prema shemi 1.

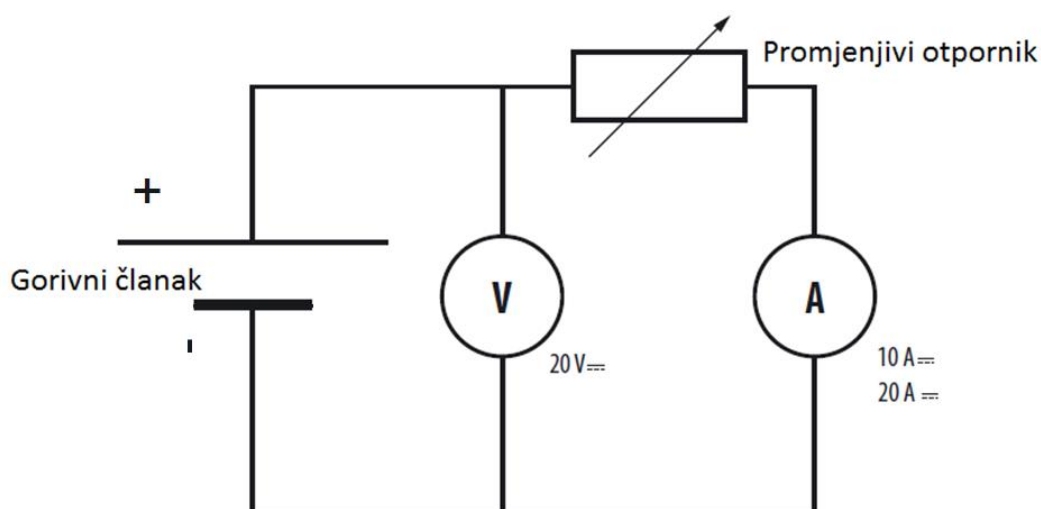


Slika 10. Tlocrt spoja elektrolizera i spremnika



Shema 1

Pozvati asistenta da pregleda shemu. Započeti mjerenje postepenim **povećanjem** otpora od najmanje vrijednosti $0\ \Omega$ do beskonačnog otpora. Na svakom otporu se zadržati 60 sekundi i onda zapisati pripadajuće vrijednosti napona i struje. Pratiti kada će se u elektrolizeru pojaviti prvi mjehurići vodika i zapisati navedeni napon. U slučaju da ni pri paralelno spojenom beskonačnom otporu ne započne elektroliza, uzeti drugi izvor električne struje višeg napona i ponovno postepeno bilježiti pripadajuće vrijednosti napona i struje. Nakon što se pojave prvi mjehurići vodika nastaviti mjerenje za još četiri sljedeća otpora. Nakon završetka mjerenja iz električnog kruga isključiti promjenjivi otpornik i nastaviti razvijanje vodika i kisika dok iz spremnika vodika ne izađe prvi balončić vodika. Spojiti gorivni članak na cjevčice sa stezaljkama. Gornji izlaz spojiti s cjevčicama, a donji začeptiti s čepom. Otvoriti stezaljke i pozvati asistenta da propusti dio vodika kroz gorivni članak. Spojiti gorivni članak u električni krug prema shemi 2.



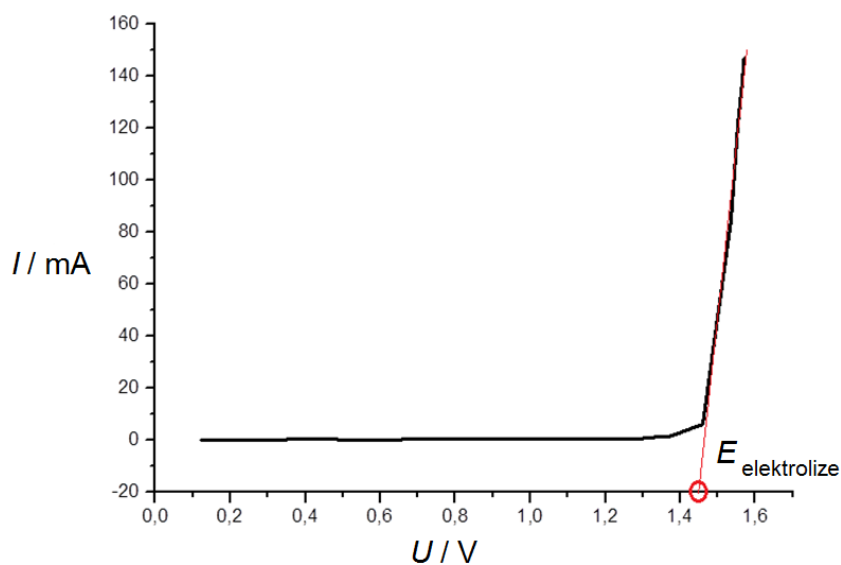
Shema 2

Postepeno smanjivati otpor i zapisivati pripadajuće vrijednosti otpora, struje i napona. Za prva tri otpora pričekati da se napon ustali, a za niže otpore očitati napon i struju svakih 5 sekundi (u slučaju da se napon značajno ne mijenja). Nakon izmjerenog napona i struje kratkog spoja, vratiti sustav u stanje otvorenog kruga i pozvati asistenta da pripremi gorivni članak za rad na zrak i ponoviti mjerenje. Na kraju drugog mjerenja rastaviti aparaturu i uredno posložiti korištene komponente.

1.4. Primjeri rezultata

Tablica 1 Izmjereni eksperimentalni podaci za PEM elektrolizer

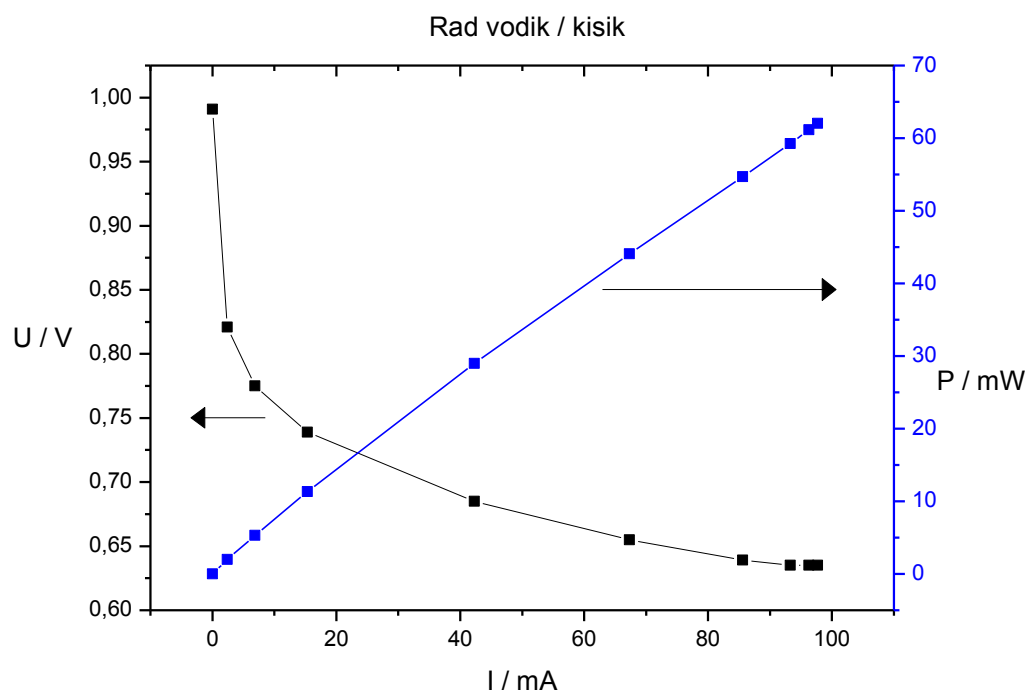
U / V	0,122	0,239	0,463	0,509	0,805	1,129	1,286	1,345
I / mA	0,12	0,15	0,30	0,24	0,30	0,30	0,40	1,30
U / V	1,370	1,459	1,536	1,554	1,565	1,568	1,570	1,571
I / mA	1,5	6,3	84,9	121,3	138	143,5	146,0	147,0



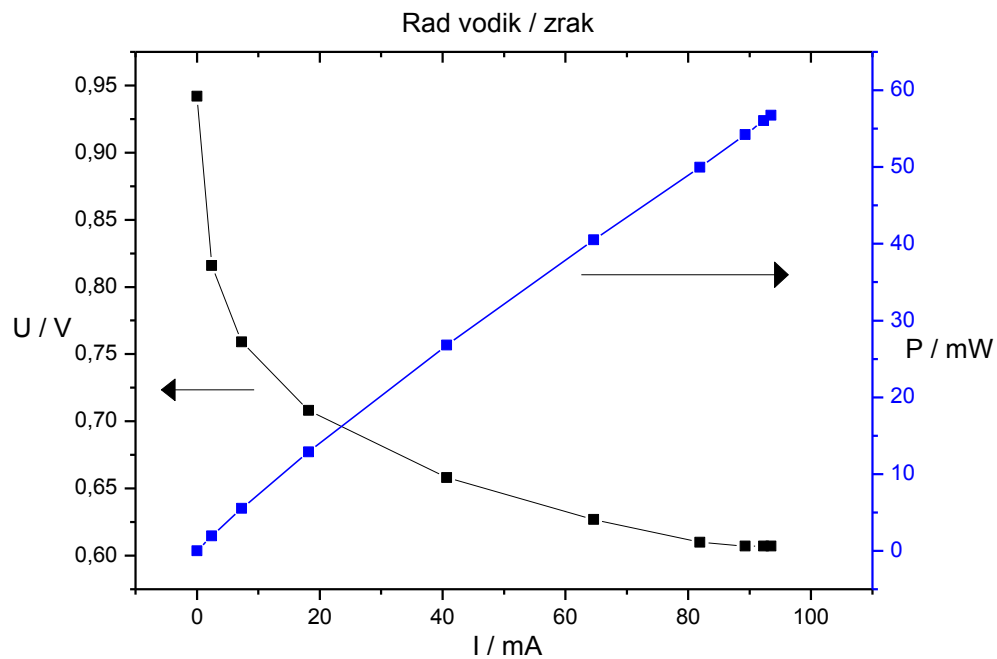
Slika 11. Struja-napon karakteristika PEM elektrolizera

Tablica 2. Izmjereni eksperimentalni podaci za vodikov gorivni članak

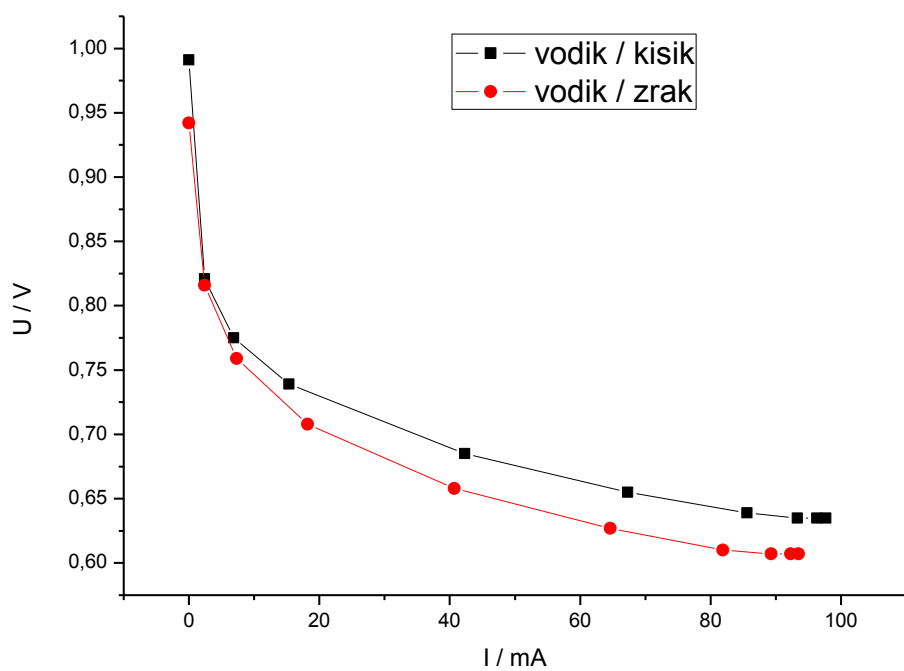
Rad vodik/kisik				Rad vodik/zrak		
I / mA	U / V	P / mW	R / Ω	I / mA	U / V	P / mW
0,0	0,991	0,00	∞	0,0	0,942	0,00
2,4	0,821	1,97	330	2,4	0,816	1,96
6,9	0,775	5,32	100	7,3	0,759	5,54
15,4	0,739	11,34	33	18,2	0,708	12,89
42,3	0,685	28,98	10	40,7	0,658	26,78
67,3	0,655	44,08	3,3	64,6	0,627	40,50
85,6	0,639	54,70	1,0	81,9	0,610	49,96
93,3	0,635	59,25	0,3	89,3	0,607	54,21
96,3	0,635	61,15	0,1	92,3	0,607	56,03
97,7	0,635	62,04	0	93,5	0,607	56,75



Slika 12. Struja-napon karakteristika vodikovog gorivnog članka pri načinu rada vodik/kisik



Slika 13. Struja-napon karakteristika vodikovog gorivnog članka pri načinu rada vodik/zrak



Slika 14. Usporedni prikaz struja-napon karakteristika vodikovog gorivnog članka pri načinu rada vodik/kisik (crno), vodik/zrak (crveno)

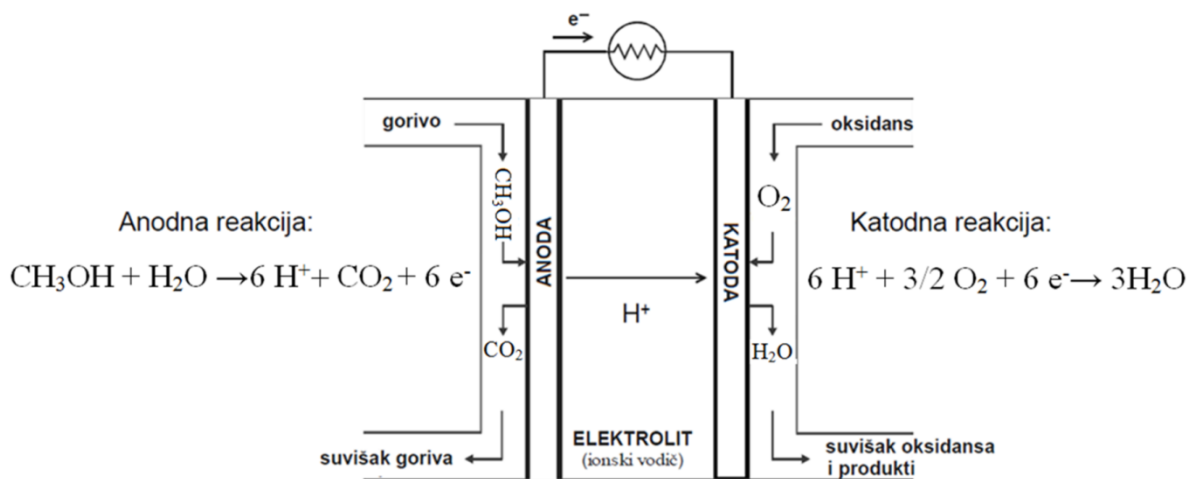
1.5. Pitanja za ponavljanje

1. Što je PEM elektrolizer?
2. Koja je anodna, a koja katodna kemijska reakcija u PEM elektrolizeru?
3. Nabroji dijelove pomoćnog sustava za PEM elektrolizer.
4. Što je PEM gorivni članak?
5. Koja je anodna, a koja katodna kemijska reakcija u PEM vodikovom gorivnom članku?
6. Koji su sastavni dijelovi PEM gorivnog članka?
7. Navedi kemijski sastav PEM membrane i njezinu ulogu u gorivnom članku.
8. Opiši način prijenosa elektrona u PEM membrani.
9. Navedi karakteristike i ulogu:
 - a) katalizatorskog sloja;
 - b) mikroporoznog sloja;
 - c) plinopropusnog sloja.
10. Navedi dijelove pomoćnog sustava za PEM gorivni članak.
11. Kako glasi Ohmov zakon?

2. Struja-napon karakteristika metanolskog gorivnog članka (DMFC)

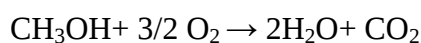
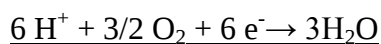
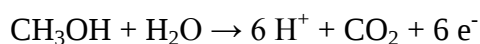
2.1. Teorijski uvod

Metanolski gorivni članak je uređaj koji izravno pretvara kemijsku energiju (vodene otopine metanola) u istosmjernu električnu struju. Pripada gorivnim člancima s polimernom membranom, a njegova shema s pripadajućim reakcijama dana je na slici 15.

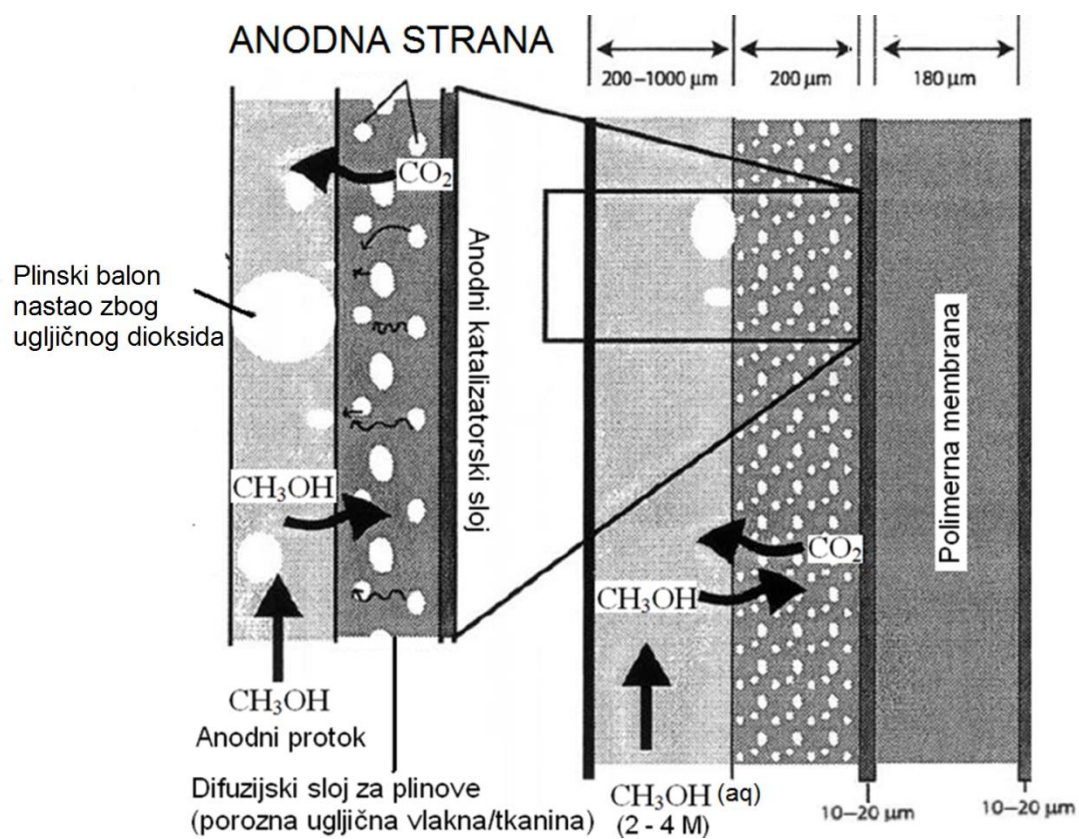


Slika 15. Shema metanolskog gorivnog članka s pripadajućim elektrokemijskim reakcijama

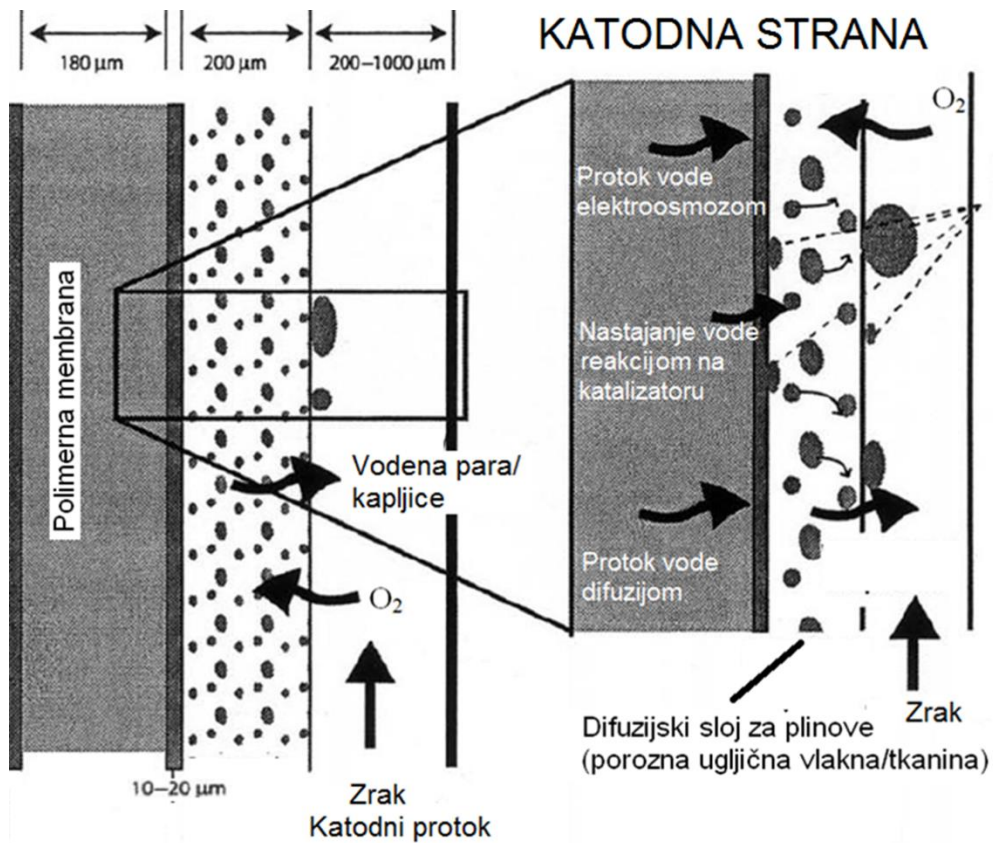
U anodni prostor kao gorivo dovodi se vodena otopina metanola pri čemu se voda i metanol oksidiraju te nastaju vodikovi kationi, ugljikov dioksid i elektroni. Vodikovi kationi preko polimerne membrane dolaze do katode gdje se zajedno s kisikom i elektronima reduciraju do vode. Na elektrodama se odvijaju sljedeće polu-reakcije:



Na slikama 16 i 17 prikazane su anodna i katodna strana metanolskog gorivnog članka.



Slika 16. Anodna strana metanolskog gorivnog članka s pripadajućim procesima



Slika 17. Katodna strana metanolskog gorivnog članka s pripadajućim procesima

Kod metanolskog gorivnog članka imamo značajnu katodnu i anodnu polarizaciju (zbog odvijanja reakcije i drugih pojava na površini same elektrode postaju pozitivnijeg (anoda) odnosno negativnijeg (katoda) potencijala i na taj način smanjuju radni napon), ali ipak zbog sljedećih prednosti može konkurirati vodikovom gorivnom članku za neke primjene:

- a) s obzirom da na anodnom dijelu imamo većinom tekućine nema potrebe za posebnim podsustavima za hlađenje i vlaženje.
- b) Tekuće gorivo za razliku od plinovitog zahtjeva manji popratni sustav za dopremu goriva.
- c) Zbog velike gustoće, za tekuća goriva nisu potrebni veliki spremnici (koncentrirane otopine ($> 10\text{ M}$) metanola mogu se usporediti čak s Li-ion baterijama).
- d) Nema potrebe za reformerom koji je potreban ako koristimo prirodni plin kao gorivo za proizvodnju vodika.
- e) Metanol je lako dostupan i prenosiv te već postoji pripadajuća infrastruktura.

Neki od nedostataka i mogućih problema bit će spomenuti u sljedećim odlomcima.

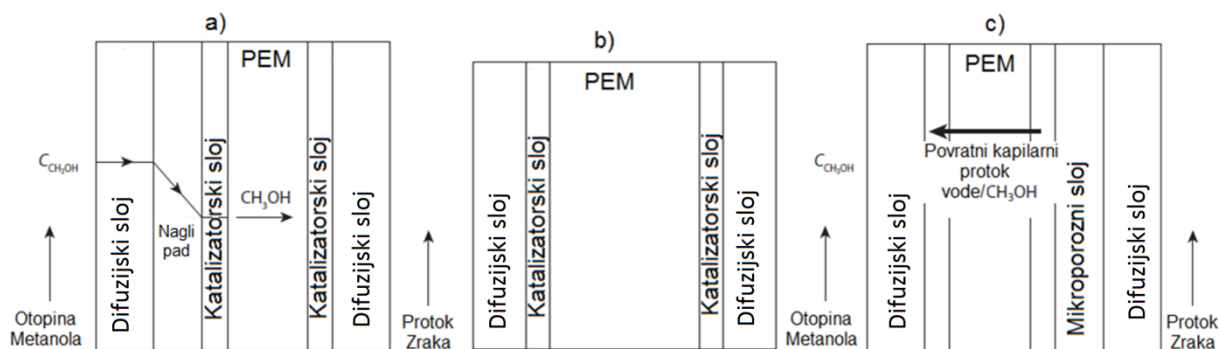
2.1.1. Prijelaz metanola u katodni prostor (engl. methanol crossover)

Jedan od problema metanolskog gorivnog članka je prolaz metanola kroz polimernu membranu u katodni prostor difuzijom, elektroosmozom i hidrauličkim prodiranjem. Prolaz metanola za posljedicu ima:

- a) Mješoviti potencijal (na elektrodi pri istovremenom odvijanju dva suprotna elektrokemijska procesa) i oksidacija metanola na katodi što „truje“ katalizator i troši prisutan kisik;
- b) Curenje metanola kroz članak što predstavlja nepotrebnu potrošnju goriva čak i kada gorivni članak ne radi.

Da bi se spriječilo prodiranje metanola može se:

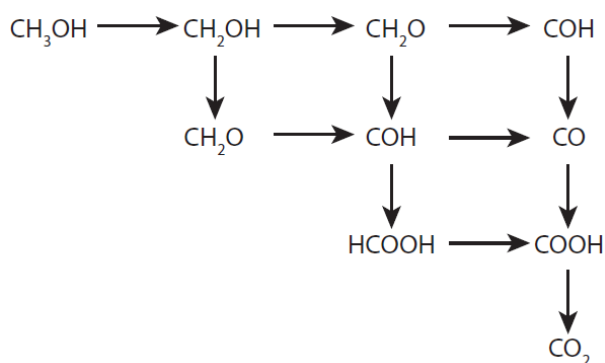
- a) koristiti difuzijska barijera na anodi;
- b) koristiti deblji elektrolit;
- c) koristiti kapilarne sile za postizanje gradijenta hidrauličnog tlaka;
- d) koristiti razrijeđena otopina metanola.



Slika 18. Moguća rješenja za sprječavanje prijelaza metanola: a) difuzijska barijera; b) deblji elektrolit i c) kapilarne sile

2.1.2. Kinetika anodne reakcije

Uspoređujući elektrokemijske reakcije vodikovog i metanolskog gorivnog članka vidimo da je reakcija na katodi ista, dok se anodne reakcije razlikuju. Kod vodikovog gorivnog članka dolazi do oksidacije vodika, a kod metanolskog do oksidacije metanola koja ima kompleksniju kinetiku. Na slici 19 prikazana je pretpostavljena reakcijska shema i mogući putovi oksidacije metanola, pri čemu je poželjniji put preko mravlje kiseline nego preko ugljikova monoksida.



Slika 19. Mogući reakcijski putovi oksidacije metanola

Neovisno o reakcijskom putu na kraju svih koraka dobivamo šest elektrona i šest vodikovih kationa. Zbog mogućnosti nastajanja CO, za koji je poznato da „truje“ platinu, kao katalizator se koriste legure platine i rutenija jer omogućuju uklanjanje CO oksidacijom pri nižim prenaponima od čiste platine. U usporedbi s vodikovim, metanolski gorivni članak sadrži i do 10 puta više katalizatora, oko 2-4 mg/cm². Zbog složenije anodne kinetike i popratnih problema upotreba metanolskih članaka je ograničena i najčešće se koristi samo kod prijenosnih uređaja male snage.

2.1.3. Uklanjanje CO₂

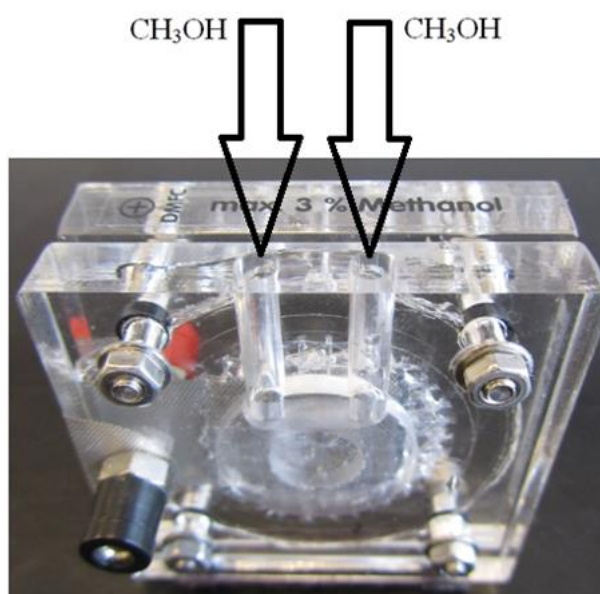
Prilikom reakcije oksidacije nastaje plinoviti ugljikov dioksid koji kao takav treba od katalizatorskog sloja, gdje nastaje, proći kroz plinopropusni sloj sve do kanala za protok metanola. Tijekom navedenog puta ugljikov dioksid putuje u suprotnom smjeru od kretanja otopine metanola. S obzirom da je gustoća plinovitog CO₂ mnogo niža od otopine metanola (čak do 1000 puta) mjehurići jako brzo popune kanaliće u plinopropusnom sloju. Kod visokih gustoća struje volumni udio CO₂ u kanalima može dostići čak i do 95 % i na taj način smanjiti površinu kroz koju je moguće dopremiti reaktante do katalizatorskog sloja. U prijenosnim uređajima za uklanjanje CO₂ koristi se pasivna, hidrofobna, mikroporozna membrana koja odvaja CO₂ od otopine metanola koja se ponovno recirkulira na anodu. Odvojeni CO₂ ispušta se u atmosferu.

2.2. Zadatak

Spojiti električni krug prema shemi 3 i postepeno smanjivati otpor promjenjivog otpornika od velikog do najmanjeg otpora te zapisati promjene napona i struje. Nacrtati graf međuovisnosti struja/napon i struja/snaga. Odrediti pri kojem otporu je postignuta najveća snaga gorivnog članka.

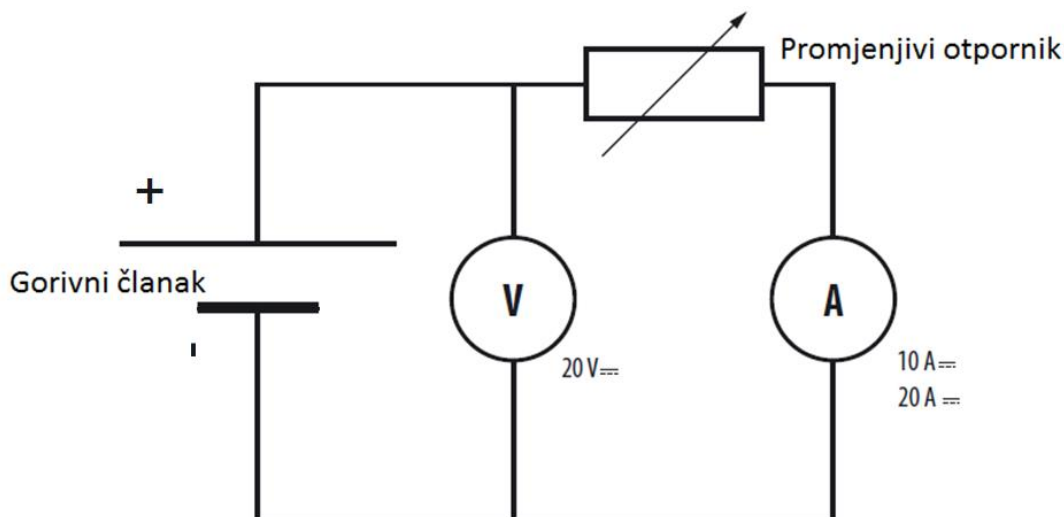
2.3. Izvedba mjerenja

Metanolski gorivni članak (slika 20) staviti na postolje i nadopuniti ga s 3 mas. % vodenom otopinom metanola.



Slika 20. Metanolski gorivni članak

Spojiti metanolski gorivni članak na voltmetar te pričekati da napon otvorenoga kruga dostigne vrijednost iznad 0,61 V. Spojiti ostatak električnog kruga prema shemi 3 i pozvati asistenta.



Shema 3. Strujni krug koji sadrži gorivni članak, promjenjivi otpornik, ampermetar i voltmetar

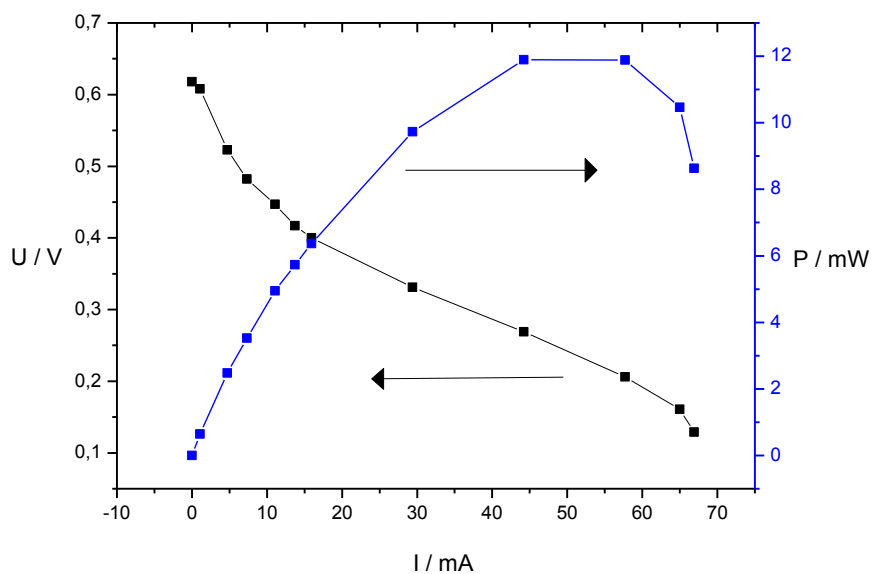
Započeti mjerenje smanjenjem otpora od otpora otvorenog kruga do najmanjeg otpora, zadržavajući se na svakoj vrijednosti 20 sekundi prije zapisivanja rezultata. Pri vrijednostima od 2,1, 1,1 i 0,6 Ω čekati jednu minutu prije zapisivanja rezultata. Na kraju mjerenja iskopčati gorivni članak iz električnog kruga te njegov spremnik isprazniti u čašu i dvaput ga isprati destiliranom vodom. Mjernu opremu i kablove ostaviti uredno na stolu.

2.4. Primjeri rezultata

Tablica 3. Izmjereni eksperimentalni podaci za metanolski gorivni članak

R / Ω	I / mA	U / V	P / mW
∞	0,00	0,618	0,00
555	1,06	0,608	0,64
100	4,73	0,523	2,47
55	7,31	0,482	3,52
30	11,07	0,447	4,95
20	13,74	0,417	5,73
14,7	15,92	0,400	6,37
10	29,40	0,331	9,73
4,7	44,20	0,269	11,89
2,1	57,70	0,206	11,89
1,1	65,00	0,161	10,47

0,6	66,90	0,129	8,63
-----	-------	-------	------



Slika 21 Struja-napon karakteristika metanolskog gorivnog članka

2.5. Pitanja za ponavljanje

1. Što je metanolski gorivni članak?
2. Koja je anodna, a koja katodna kemijska reakcije u metanolskom gorivnom članku?
3. Opiši procese na anodi metanolskog gorivnog članka.
4. Opiši procese na katodi metanolskog gorivnog članka.
5. Koje su prednosti metanolskog s obzirom na vodikov gorivni članak?
6. Koji su nedostaci metanolskog gorivnog članka?
7. Kako spriječiti/umanjiti prodiranje metanola prema katodi?
8. Koji su mogući reakcijski putovi oksidacije metanola?

3. Energijska i Faradayeva učinkovitost PEM elektrolizera i PEM gorivnog članka

3.1. Teorijski uvod

3.1.1. Energijska i Faradayeva učinkovitost PEM elektrolizera

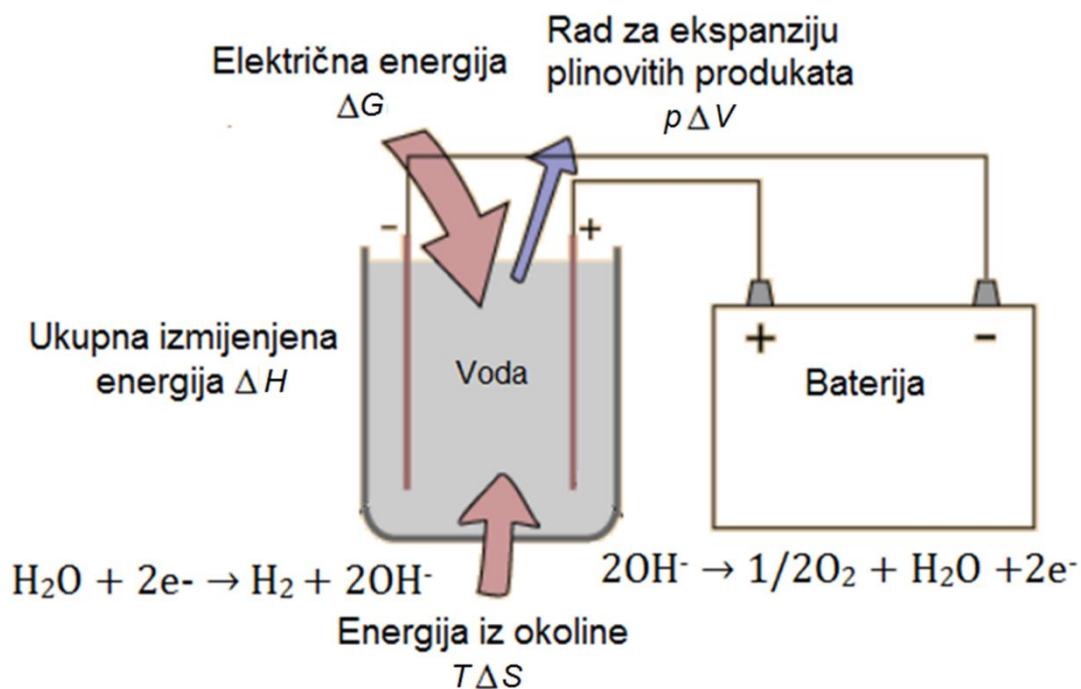
PEM elektrolizer kao pretvornik električne energije u kemijsku može se opisati energijskom učinkovitošću kao karakteristikom svakog energijskog pretvornika (gorivni članak, motor s unutarnjim izgaranjem, elektromotor, generator, fotonaponski članak). Energijska učinkovitost (η) nam govori koliki je dio ulazne energije, kod PEM elektrolizera električne energije, pretvoreno u korisnu energiju tj. kemijsku. Što je veća učinkovitost, to je bolja konverzija jednog oblika energije u drugi. Vrijedi:

$$\eta = \frac{E_{\text{korisna}}}{E_{\text{ulazna}}} = \frac{E_{\text{kemijska}}}{E_{\text{električne}}} = \frac{n(H_2) \times h(H_2)}{I \times U \times t} = \frac{V(H_2) \times h_{\text{vol}}(H_2)}{I \times U \times t} \quad (1.3)$$

$$h(H_2) = 285,83 \times \text{kJ mol}^{-1}$$

$$h_{\text{vol}}(H_2) = 12,74 \times 10^3 \text{ kJ m}^{-3}$$

gdje je $n(H_2)$ broj molova vodika, h energija potrebna za dobivanje mola vodika, h_{vol} energija potrebna za dobivanje volumnog metra vodika pri standardnim uvjetima, I primijenjena struja, U primijenjeni napon te t vrijeme elektrolize. Energijska bilanca elektrolize vode je shematski prikazana na slici 22.



Slika 22. Elektroliza vode s pripadajućim energijskim promjenama

Druga značajka kojom možemo opisati navedeni energijski pretvornik je Faradayeva učinkovitost koja je značajna za elektrokemijske reakcije. Faradayevi zakoni kažu sljedeće:

1. Masa tvari izlučene na elektrodi razmjerna je množini elektriciteta koji je prošao kroz elektrolit:

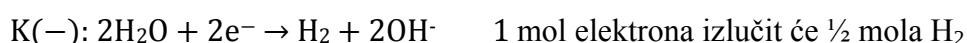
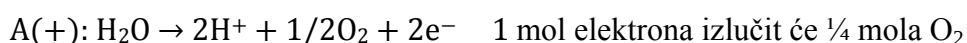
$$n = \frac{Q}{z \times F} \quad (1.4.a)$$

$$m = \frac{M \times Q}{z \times F} \quad (1.4.b)$$

$$Q = I \times t \quad (1.4.c)$$

gdje je n broj molova, Q ukupni protekli naboj, z broj elektrona, F Faradayeva konstanta, M molarna masa elektrolizirane molekule, I struja elektrolize te t vrijeme elektrolize.

2. Mase elemenata koje se izluče s istom količinom struje su izravno razmjerne njihovim kemijskim ekvivalentima.

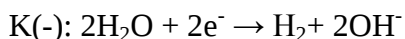
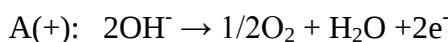


Faradayeva učinkovitost predstavlja omjer količine eksperimentalno izlučene tvari prilikom elektrokemijske reakcije i teorijski maksimalne količine:

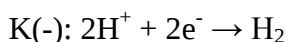
$$\eta_t = \frac{n_{\text{eksperimentalno}}}{n_{\text{teorijski}}} = \frac{m_{\text{eksperimentalno}}}{m_{\text{teorijski}}} = \frac{V_{\text{eksperimentalno}}}{V_{\text{teorijski}}} \quad (1.5.)$$

Prilikom elektrolize odvijaju se sljedeće reakcije:

- a) Elektroliza u otopini KOH



- b) Elektroliza u PEM elektrolizeru



S obzirom da se prilikom reakcije razvijaju plinovi, najpogodnije je gledati omjer volumena, pri čemu možemo koristiti idealnu plinsku jednadžbu za pretvorbu količine u volumen:

$$p \times V = n \times R \times T \quad (1.6.)$$

$$n = \frac{I \times t}{z \times F} \quad (1.7.)$$

$$V = \frac{I \times t \times R \times T}{p \times z \times F} \quad (1.8.)$$

$$n_f = \frac{V(H_2)_{\text{eksp}}}{V(H_2)_{\text{teor}}} \quad (1.9.)$$

Niska Faradayeva učinkovitost ukazuje da se velik dio struje troši na sporedne, nepoželjne elektrokemijske reakcije. Promjenom napona ili vrste elektrode može doći do povećanja Faradayeve učinkovitosti na način da se pri višem/nížem potencijalu neće odvijati sporedne reakcije ili će sporedna reakcija imati veći prenapon na određenoj vrsti elektrode. U slučaju gdje kao produkt elektrokemijske reakcije dobivamo plinovite produkte i mjerimo njihov volumen može doći do neizravnog smanjenja Faradayeve učinkovitosti zbog loše izvedbe sustava (plin može curiti kroz cijevi). Kod PEM elektrolizera postoji i mogućnost difundiranja plinova kroz membranu, pri čemu se oni na katalizatoru opet rekombiniraju (spajaju) u vodu.

3.1.2. Energijska i Faradayeva učinkovitost PEM gorivnog članka

PEM gorivni članak je zapravo pretvornik kemijske energije u električnu pri čemu dobivamo istosmjernu struju. Energijsko iskorištenje za navedeni pretvornik je omjer dobivene električne energije i uložene kemijske energije oslobođene elektrokemijskom reakcijom oksidacije vodika u vodi:

$$\eta = \frac{E_{\text{korisna}}}{E_{\text{ulazna}}} = \frac{E_{\text{električne}}}{E_{\text{kemijska}}} = \frac{I \times U \times t}{n(H_2) \times h(H_2)} = \frac{I \times U \times t}{V(H_2) \times h_{\text{vol}}(H_2)} \quad (1.10.)$$

$$h(H_2) = 285,83 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$h_{\text{vol}}(H_2) = 12,74 \times 10^3 \text{ kJ m}^{-3}$$

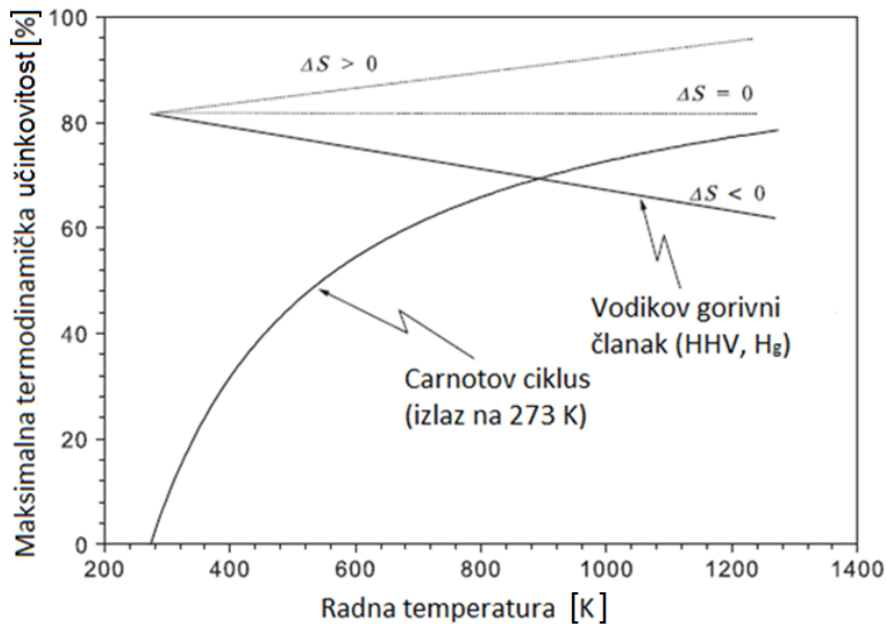
gdje je $n(H_2)$ broj molova vodika, h energija potrebna za dobivanje mola vodika, h_{vol} energija potrebna za dobivanje volumnog metra vodika pri standardnim uvjetima, I primijenjena struja, U primijenjeni napon te t vrijeme elektrolize.

Iskoristivi dio ulazne kemijske energije je zapravo Gibbsova energija kemijske reakcije nastajanja vode elektrokemijskim putem.

$$\eta(E_{\text{kemijska}}) = \frac{\Delta G_{\text{reakcije}}}{\Delta H_{\text{reakcije}}} = \frac{\Delta H_{\text{reakcije}} - T \times \Delta S_{\text{reakcije}}}{\Delta H_{\text{reakcije}}} \quad (1.11.)$$

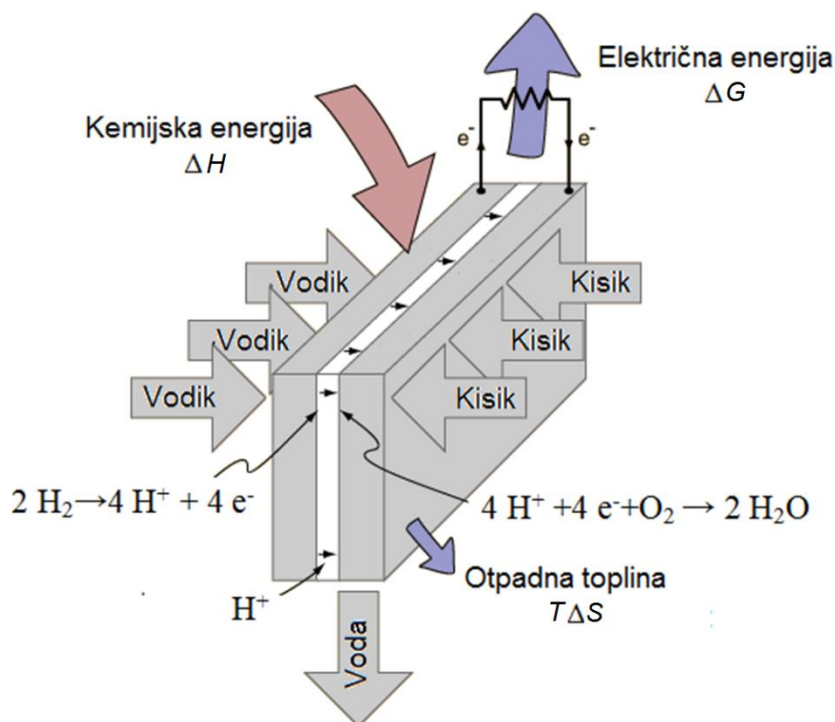
$$\eta(E_{\text{kemijska}}) = \frac{\Delta H_{\text{reakcije}} - T \times \Delta S_{\text{reakcije}}}{\Delta H_{\text{reakcije}}} = 1 - \frac{T \times (S_{\text{H}_2\text{O}} - S_{\text{H}_2} - \frac{1}{2} S_{\text{O}_2})}{H_{\text{H}_2\text{O}} - H_{\text{H}_2} - \frac{1}{2} H_{\text{O}_2}} \quad (1.12.)$$

S obzirom da je $\Delta H_{\text{reakcije}}$ za galvanske članke (egzotermne procese) manji od nule, iskorištenje gorivnog članka će za negativnu reakcijsku entropiju opadati s temperaturom, dok za pozitivnu reakcijsku entropiju rasti s temperaturom (Slika 23).



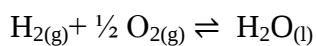
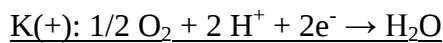
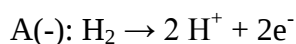
Slika 23. Promjene učinkovitosti u ovisnosti o temperaturi za gorivne članke i Carnotov ciklus (HHV, H_g –gornja toplinska vrijednost)

Energijska bilanca vodikovog gorivnog članka prikazana je na slici 24.



Slika 24. Gorivni članak s pripadajućim energijskim promjenama

Za vodikov gorivni članak možemo izračunati maksimalno moguće iskorištenje pri danoj temperaturi.



$\Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O}, l) = -285,83 \text{ kJ mol}^{-1}$	$S_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, l) = 69,91 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$S_m^\ominus(\text{H}_2, g) = 130,68 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$S_m^\ominus(\text{O}_2, g) = 205,14 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$\Delta H_{\text{reakcije}} = \sum_{i=1}^n v_i \times h_{\text{Produkt}_i} - \sum_{i=1}^n v_i \times h_{\text{Reaktant}_i}$$

$$\Delta S_{\text{reakcije}} = \sum_{i=1}^n v_i \times s_{\text{Produkt}_i} - \sum_{i=1}^n v_i \times s_{\text{Reaktant}_i}$$

$$\eta(E_{\text{kemijska}}) = \frac{\Delta G_{\text{reakcije}}}{\Delta H_{\text{reakcije}}} = \frac{\Delta H_{\text{reakcije}} - T \times \Delta S_{\text{reakcije}}}{\Delta H_{\text{reakcije}}}$$

$$\Delta H_{\text{reakcije}}(293 \text{ K}) = -285,83 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{reakcije}}(293 \text{ K}) = -162,66 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\eta(E_{\text{kemijska}}) = 0,833$$

$$\Delta H_{\text{reakcije}}(373 \text{ K}) = -285,83 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{reakcije}}(373 \text{ K}) = -162,66 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\eta(E_{\text{kemijska}}) = 0,788$$

Kod gorivnog članka, s obzirom da se radi o elektrokemijskom motoru, također možemo promatrati Faradayevu učinkovitost. U slučaju da se u vodikovom gorivnom članku koriste čisti vodik i čisti kisik ne očekuju se gubitci struje na sporedne reakcije već pad učinkovitosti može ukazivati na puštanje vodika ili neizbježne gubitke vodika difuzijom.

$$n_f = \frac{V(H_2)_{\text{eksp}}}{V(H_2)_{\text{teor}}} \quad (1.9.)$$

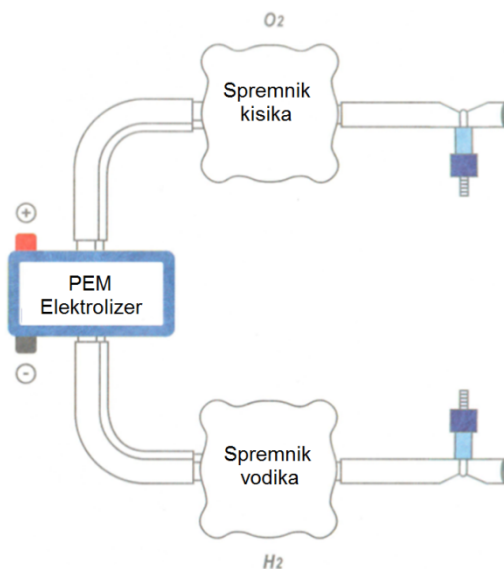
3.2. Zadatak:

- Prema shemi 4 spojiti elektrolizer na izvor struje te provesti elektrolizu vode. Tijekom provedbe eksperimenta pratiti promjenu volumena vodika u vremenu, promjenu napona i struje. Nacrtati odnos volumena proizvedenog vodika i vremena te naznačiti srednju vrijednost snage elektrolizera. Odrediti energijsku i Faradayevu učinkovitost PEM elektrolizera.
- Prema shemi 5 spojiti gorivni članak i postaviti otpornik na zadani otpor (0,3, 1, 3, 10, 15 Ω). Tijekom provedbe eksperimenta pratiti promjenu volumena vodika u vremenu te promjenu napona i struje. Nacrtati odnos potrošenog volumena vodika i vremena te naznačiti srednju vrijednost snage gorivnog članka. Odrediti energijsku i Faradayevu učinkovitost PEM gorivnog članka.

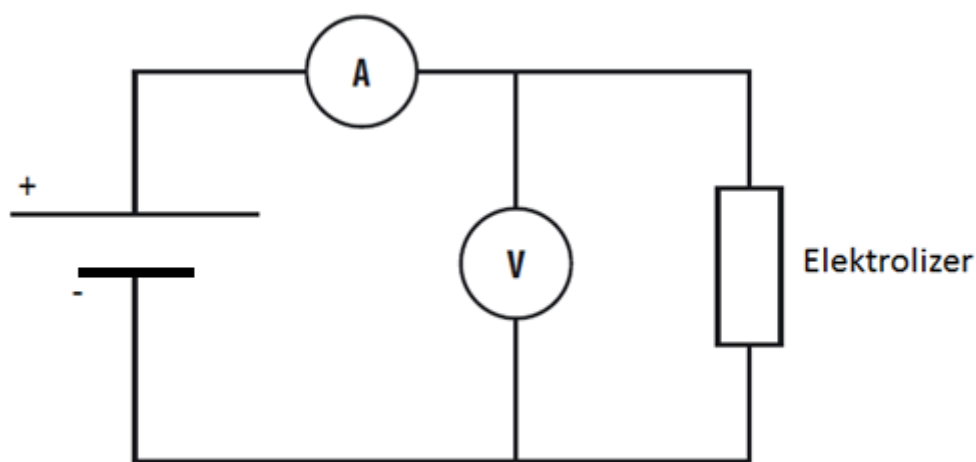
3.3. Izvedba mjerenja

Spojiti spremnike gumenim cjevčicama na elektrolizer, a na treći izlaz iz spremnika staviti gumenu cijev i stezaljku (slika 25). U prostor iznad spremnika nadoliti destilirane vode (preko druge bijele crte). Lagano otpustiti stezaljke pri čemu će voda iz gornjeg spremnika prijeći u donji. Nakon što je istisnut sav zrak iz spremnika ponovno zatvoriti stezaljku. U slučaju da ostane još zraka u spremniku vodika nakositi spremnik i špricom pokušat izvući preostali

zrak. Nakon što je izvučen preostali zrak pozvati asistenta da provjeri aparaturu i zada napon elektrolize (2, 3, 4,5, 6 V). Izmjeriti napon izvora struje. Spojiti elektrolizer u strujni krug prema shemi 4.

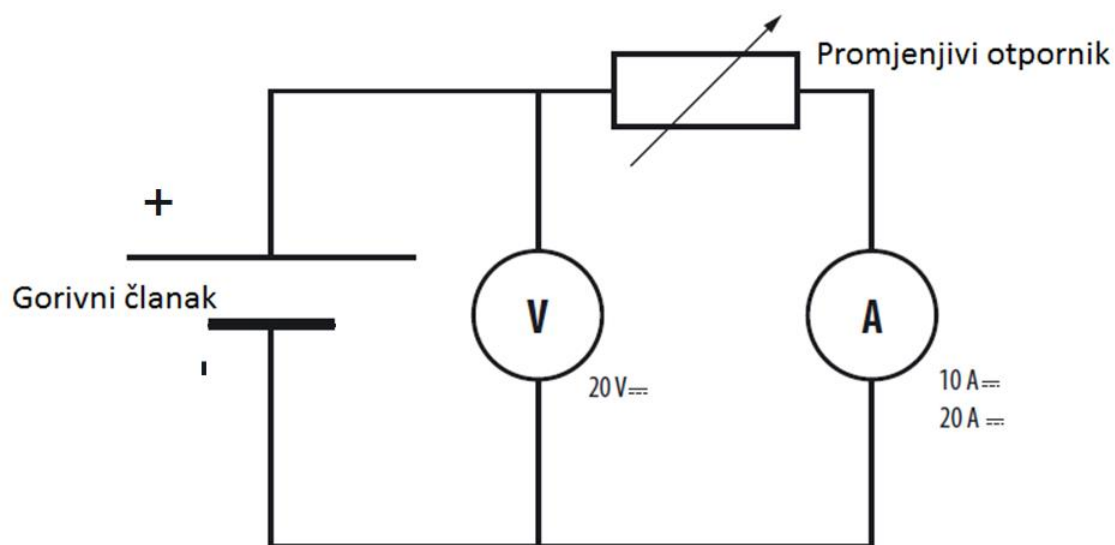


Slika 25. Tlocrt spoja elektrolizera i spremnika



Shema 4. Strujni krug koji sadrži izvor struje, elektrolizer, ampermetar i voltmetar

Razviti oko 5 cm^3 vodika i pratiti ima li fluktuacija u naponu i struji. Prekinuti dovod struje, otpustiti dobiveni vodik. Ponovno spojiti izvor struje te pratiti promjenu napona, struje i volumena razvijenog vodika s vremenom. Svakih 5 cm^3 zapisati vrijeme, struju i napon. Provoditi elektrolizu dok prvi balončić vodika ne izađe iz spremnika. Spojiti gorivni članak na cjevčice sa stezaljkama. Gornji izlaz spojiti s cjevčicama, a donji začeptiti s čepom. Otvoriti stezaljke i pozvati asistenta da propusti dio vodika kroz gorivni članak. Spojiti gorivni članak u električni krug prema shemi 5.



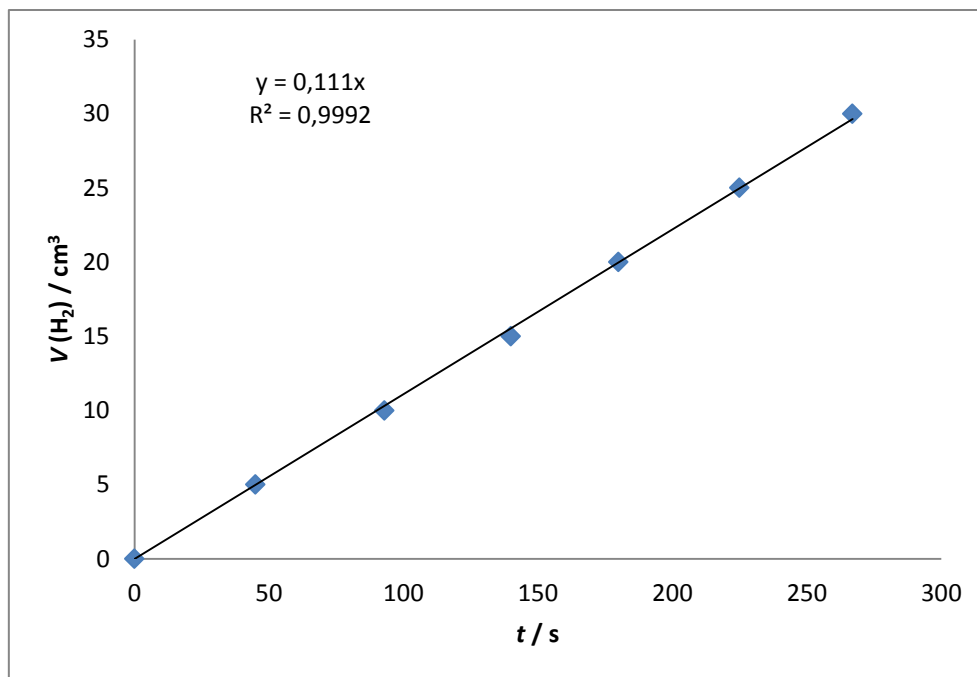
Shema 5. Strujni krug koji sadrži gorivni članak, promjenjivi otpornik, ampermetar i voltmetar

Otpornik namjestiti na zadani otpor (0,3, 1, 3, 10, 15 Ω) pri kojem će se mjeriti učinkovitost gorivnog članka. Tijekom mjerenja pratiti promjenu volumena vodika te fluktuacije struje i napona. Svakih 5 cm^3 zapisati vrijeme, struju i napon. Nakon završetka mjerenja rastaviti aparaturu i uredno ju složiti na stolu.

3.4. Primjeri rezultata

Tablica 4. Izmjerene eksperimentalne vrijednosti prilikom elektrolize vode

$V(\text{H}_2)/\text{cm}^3$	t / s	U / V	I / mA	P / W
0	0	2,012	967	1,946
5	45	2,002	965	1,932
10	93	1,991	968	1,927
15	140	1,996	966	1,928
20	180	2,007	967	1,941
25	225	2,011	967	1,945
30	267	2,007	964	1,935
Srednje vrijednosti		2,004	966	1,936



Slika 26. Grafički prikaz promjene volumena s vremenom

Izračun pod a) predstavlja iskorištenje dobiveno izravnim uvrštavanjem volumena vodika i vremena tj. nagiba pravca sa slike 26. Izračun b) predstavlja iskorištenje dobiveno uvrštavanjem molova vodika dobivenih iz plinske jednačbe, pri čemu je korištena korekcija za tlak vodika u slučaju da se vodik skuplja iznad vodene površine (Daltonov zakon).

$$a) \eta = \frac{E_{\text{korisna}}}{E_{\text{ulazna}}} = \frac{E_{\text{kemijaska}}}{E_{\text{električne}}} = \frac{n(H_2) \times h(H_2)}{I \times U \times t} = \frac{V(H_2) \times h_{\text{vol}}(H_2)}{I \times U \times t}$$

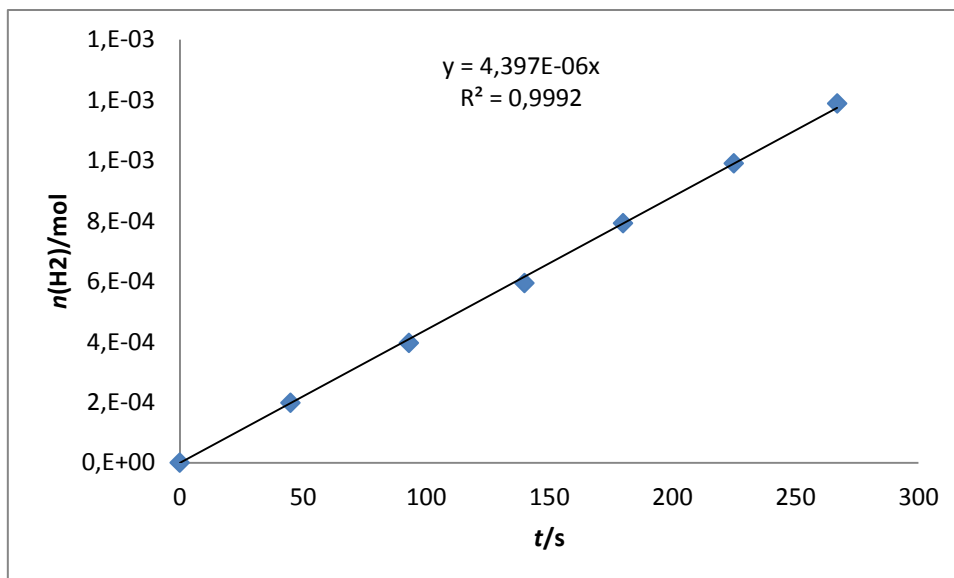
$$h_{\text{vol}}(H_2) = 12,74 \times 10^3 \text{ kJ m}^{-3}$$

$$b) \eta = \frac{E_{\text{korisna}}}{E_{\text{ulazna}}} = \frac{E_{\text{kemijaska}}}{E_{\text{električne}}} = \frac{n(H_2) \times h(H_2)}{I \times U \times t}$$

$$h(H_2) = 285,83 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$p_{\text{uk}} = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{H}_2}$$

$$p \times V = n \times R \times T$$



Slika 27. Grafički prikaz promjene molova s vremenom

Tablica 5. Tlak vodene pare pri različitim temperaturama

Tlak vodene pare							
Temperatura (°C)	Tlak (mmHg)		Temperatura (°C)	Tlak (mmHg)		Temperature (°C)	Tlak (mmHg)
0,0	4,6		19,5	17,0		27,0	26,7
5,0	6,5		20,0	17,5		28,0	28,3
10,0	9,2		20,5	18,1		29,0	30,0
12,5	10,9		21,0	18,6		30,0	31,8
15,0	12,8		21,5	19,2		35,0	42,2
15,5	13,2		22,0	19,8		40,0	55,3
16,0	13,6		22,5	20,4		50,0	92,5
16,5	14,1		23,0	21,1		60,0	149,4
17,0	14,5		23,5	21,7		70,0	233,7
17,5	15,0		24,0	22,4		80,0	355,1
18,0	15,5		24,5	23,1		90,0	525,8
18,5	16,0		25,0	23,8		95,0	633,9
19,9	16,5		26,0	25,2		100,0	760,0

* 1 mmHg = 133,322 Pa

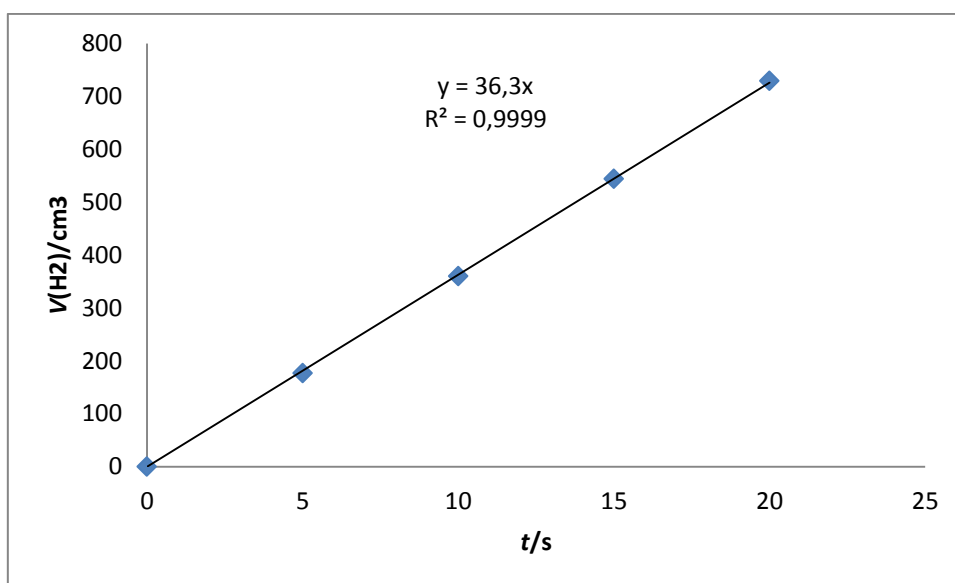
Formula za izračun Faradayeve učinkovitosti:

$$n_f = \frac{V(H_2)_{eksp}}{V(H_2)_{teor}}$$

gdje V_{eksp} označava volumen razvijenog vodika u spremniku, dok V_{teor} teoretski dobiven volumen vodika.

Tablica 6. Izmjerene eksperimentalne vrijednosti prilikom rada gorivnog članka

$V(H_2)/\text{cm}^3$	t / s	U / V	I / mA	P / W
30	0	0,762	220	167
25	177	0,731	219	160
20	360	0,752	217	163
15	544	0,754	219	164
10	729	0,743	217	161
Srednje vrijednosti		0,748	218	163



Slika 28 Grafički prikaz potrošnje vodika s vremenom

Izračun pod c) predstavlja iskorištenje dobiveno izravnim uvrštavanjem volumena vodika i vremena tj. nagiba pravca sa slike 10. Izračun d) predstavlja iskorištenje uvrštavanjem molova vodika dobivenih iz plinske jednadžbe, pri čemu je korištena korekcija za tlak vodika u slučaju da se vodik skuplja iznad vodene površine (Daltonov zakon).

$$c) \eta = \frac{E_{\text{korisna}}}{E_{\text{ulazna}}} = \frac{E_{\text{kemijska}}}{E_{\text{električne}}} = \frac{I \times U \times t}{n(H_2) \times h(H_2)} = \frac{I \times U \times t}{V(H_2) \times h_{\text{vol}}(H_2)}$$

$$h_{\text{vol}}(H_2) = 12,74 \times 10^3 \text{ kJ m}^{-3}$$

$$d) \eta = \frac{E_{\text{korisna}}}{E_{\text{ulazna}}} = \frac{E_{\text{kemijska}}}{E_{\text{električne}}} = \frac{I \times U \times t}{n(H_2) \times h(H_2)}$$

$$h(H_2) = 285,83 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$p_{\text{uk}} = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{H}_2}$$

$$p \times V = n \times R \times T$$

Formula za izračun Faradayeve učinkovitosti:

$$n_f = \frac{V(H_2)_{eksp}}{V(H_2)_{teor}}$$

gdje V_{eksp} označava volumen utrošenog vodika iz spremnika, dok V_{teor} teoretski potreban volumen vodika za proizvodnju dobivene električne energije.

3.5. Pitanja za ponavljanje

1. Što je energijska učinkovitost?
2. Kako glase Faradayevi zakoni elektrolize?
3. Koji su razlozi zbog kojih može doći do niske Faradayeve učinkovitosti?
4. Kod kojih će gorivnih članaka učinkovitost s temperaturom rasti, a kod kojih padati?
5. Koje se kemijske reakcije odvijaju u PEM elektrolizeru?
6. Koje se kemijske reakcije odvijaju u PEM vodikovom gorivnom članku?

Simboli

I - električna struja [A]

U - napon, napon članka [V]

R - električni otpor [Ω]

P - električna snaga [W]

η - energijska učinkovitost [broj]

E_{kemijska} – kemijska energija [J]

$E_{\text{električna}}$ – električna energija [J]

n – množina [mol]

h - molarna entalpija [J mol^{-1}]

t – vrijeme [s]

V – volumen [m^3]

h_{vol} – entalpija po volumenu [J m^{-3}]

Q – električni naboj [C]

z – broj izmijenjenih elektrona u elektrokemijskoj reakciji [broj]

F – Faradayeva konstanta, $96484,56 \text{ C mol}^{-1}$

m – masa [kg]

M – molarna masa [g mol^{-1}]

η_f – Faradayeva učinkovitost [broj]

p – tlak [Pa]

R – opća plinska konstanta, $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

T – temperatura [K]

$\Delta G_{\text{reakcije}}$ – slobodna Gibbsova energija reakcije [J]

$\Delta H_{\text{reakcije}}$ – reakcijska entalpija [J]

$\Delta S_{\text{reakcije}}$ – reakcijska entropija [J]

S_{tvar} – entropija nastajanja tvari [J mol^{-1}]

H_{tvar} – entalpija nastajanja tvari [J mol^{-1}]

HVV – H_g – gornja toplinska vrijednost [J]

LHV – H_d – donja toplinska vrijednost [J]

Literatura

A. J. Bard, L. R. Falkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, 2nd ed., Wiley, New York, 2001.

E. F. Obert, *Concepts of Thermodynamics*, McGraw-Hill, New York, 1960.

P. Atkins, J. Paula, Atkins, *Physical chemistry*, Oxford press, 2002.

J. Larminie A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons, 2003.

A. Z. Weber, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 150, No. 7, pp. A1008–A1015, 2003.

F. Barbir, *PEM Fuel Cells, Theory and Practice*, 2nd Edition, Academic Press, 2012.