

# Delovanje gorivnih celic in njihova uporaba v industriji električnih vozil

(seminar)

avtor: Gorazd Lampič

mentor: Prof. dr. Jadran Maček

November 2003

## Povzetek

Izkoristek je pri gorivnih celicah bistveno večji, kot pri motorjih na notranje izgorevanje. Trenutno tehnologija proizvodnje gorivnih celic še ni na dovolj visoki stopnji, da bi se električni avtomobili lahko v ekonomskem in tehničnem smislu enakovredno kosali z običajnimi. Glavna ovira so dragi materiali in zahtevni postopki obdelave ter težave s shranjevanjem in distribucijo goriva. Z razvojem masovne proizvodnje bi ekonomsko gledano, električna vozila že lahko konkurirala običajnim, ki so dolgoročno gledano, zaradi omejenosti fosilnih virov energije, precej neperspektivna.

Pri tipu gorivnih celic PEFC je glavna težava draga polimerna membrana in platina, ki se uporablja kot katalizator. Cena membran se z masovno proizvodnjo hitro zmanjšuje in bo kmalu dosegla sprejemljivo vrednost, količina platine pa se z optimiziranjem tehnologije nanosa tudi zmanjšuje. Vodik, ki je gorivo za PEFC, bo v najnovejših posodah, kjer je pod pritiskom 700 barov, dovolj učinkovito (masa, prostornina) skladiščen, da bo lahko nameščen na vozilu samem. PEFC se bodo uveljavile predvsem pri osebnih avtomobilih in motorjih deloma pa tudi pri večjih prevoznih sredstvih.

Pri avtobusih in tovornjakih, bodo prišle v poštev SOFC, katerih glavna odlika je sposobnost uporabe različnih tekočih goriv. Z nižanjem delovne temperature SOFC, bodo tudi materiali za njihovo proizvodnjo postali cenejši, same celice pa bolj zanesljive. Poleg uporabe v transportne namene bodo SOFC lahko učinkovito nadomestile toplotne in elektrarne.

Trenutno je cena gorivne celice med 300 in 500 USD/kW, v 5 letih naj bi po napovedih strokovnjakov padla na dobrih 100 USD/kW, še kasneje pa na okoli 50 USD/kW. Z vsemi ostalimi prednostimi, ki jih nudi električni avtomobil (ekološka neoporečnost, majhen hrup, regenerativno zaviranje in varčevanje z energijo, velik navor,... ) bo sedanjim konkurenčen že pri ceni malo nad 100 USD/kW, kar se bo zgodilo v nekaj letih.

## Kazalo

<b>1.</b>	<b>Uvod</b>	3
1.2	Motivacija za delo na področju gorivnih celic in električnih avtomobilov	3
<b>2.</b>	<b>Princip delovanja gorivne celice</b>	4
2.1	Elektroliza	4
2.2	Galvanski element (gorivne celice in baterije)	6
2.3	Gorivo	6
2.4	Napetost gorivne celice	7
2.5	Odvisnost napetosti od toka	9
2.6	Prevodnost elektrolitov	9
2.7	Gostota električnega toka	10
2.8	Povzetek delovanja gorivne celice	13
<b>3.</b>	<b>Izkoristek gorivne celice in primerjava s Carnotovim ciklom</b>	14
3.1	Izkoristek gorivne celice	14
3.2	Izkoristek Carnotovega cikla	15
3.3	Primerjava izkoristkov gorivnih celic in motorjev na notranje izgorevanje	16
<b>4.</b>	<b>Nizkotemperaturne gorivne celice tipa Polimer Electrolyte Fuel Cell</b>	18
4.1	Osnovne lastnosti PEFC	18
4.2	Membrana	18
4.3	Elektrodi	19
4.4	Katalizator	20
4.5	Vmesniki (bipolarne plošče)	22
4.6	Trenutno stanje razvoja PEFC	26
<b>5.</b>	<b>Visokotemperaturne celice tipa Solide Oxide Fuel Cell</b>	27
5.1	Osnovne lastnosti SOFC	27
5.2	Trdni oksid	27
5.3	Elektrodi	28
5.4	Vmesniki (bipolarne plošče)	29
<b>6.</b>	<b>Gorivo za gorivne celice</b>	32
6.1	Pomembne lastnosti goriva	32
6.2	Vodik v plinastem agregatnem stanju	32
6.3	Vodik v tekočem agregatnem stanju	33
6.4	Vodik v trdnem agregatnem stanju	35
6.5	Ogljikovodiki in njihova pretvorba v vodik na vozilu samem	37
6.6	Povzetek o gorivih	41
<b>7.</b>	<b>Trenutno stanje razvoja gorivnih celic in ekonomski vidiki</b>	42
7.1	Primerjava osnovnih karakteristik PEFC in SOFC	42
7.2	Cene gorivnih celic	43
7.3	Cena vodika	44
7.4	Prototipi električnih avtomobilov	44
<b>8.</b>	<b>Zaključek</b>	46
<b>9.</b>	<b>Viri</b>	47

## 1. Uvod

Zaradi potrebe po zmanjšanem onesnaževanju okolja in manjši porabi fosilnih goriv predvidevam, da bodo že v bližnji prihodnosti (5 do 10 let) gorivne celice začele v večjem obsegu nadomeščati motorje na notranje izgorevanje. V tem seminarju bom razložil princip delovanja gorivnih celic in možnosti za njihovo uporabo v električnih vozilih. Zanimalo me bo, kateri tip gorivnih celic bi bil najbolj primeren za različna vozila (motorna kolesa, osebni avtomobili, tovornjaki, avtobusi in idustrijska vozila (npr. viličarji)).

Začetek seminarja je namenjen natančni predstavitvi delovanja običajne gorivne celice in parametrom, od katerih je odvisna učinkovitost energijske pretvorbe kemične energije v električno.

V srednjem delu sta podrobneje opisana dva tipa gorivnih celic in sicer nizkotemperaturne gorivne celice tipa PEFC (Polimer Electrolyte Fuel Cell) in visokotemperaturne tipa SOFC (Solid Oxide Fuel Cell). Ta dva tipa sta trenutno najbolj zanimiva za aplikacije v avtomobilski industriji.

Na koncu so zbrane ugotovitve in kvantitativni podatki o najbolj pomembnih parametrih gorivnih celic (izkoristek, specifična moč, cena na enoto moči in podobno). Zaradi primerjave z ostalimi pretvorniki energije, je zelo pomembno, da imamo pregled nad konkretnimi vrednostmi posameznih karakteristik.

### 1.2 Motivacija za delo na področju gorivnih celic in električnih avtomobilov

Avtomobili z motorji na notranje izgorevanje prispevajo velik delež k onesnaževanju okolja (polovico vseh toplogrednih plinov in velik delež ostalih plinov, ki onesnažujejo zrak). Z razvojem azijskih držav se bo stanje še poslabšalo, zato je nujno, da se poišče tehnične rešitve, za zmanjšanje onasnaževanja, ki bodo tudi ekonomsko smiselne. V razvitem svetu na zahodu je avtomobilov približno pol toliko, kot je ljudi (ZDA, zahodna Evropa), na Kitajskem pa ima svoj avto le vsak stopetdeseti kitajec. V drugih azijskih državah je podobno (z izjemo Japonske). Ko se bo delež avtomobiliziranih azijcev povečal, se bo skupno število avtomobilov v svetu vsaj podvojilo. Zmanjšanje onesnaževanja je torej nujno, sicer se bo pojav tople grede še stopnjeval, količina strupenih snovi v zraku pa bo še večja.

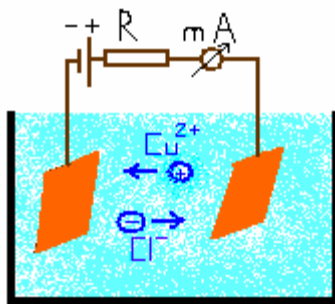
Rešitev za okolje je prehod na avtomobile, ki kot vir energije uporabljajo gorivne celice, gorivo pa temelji na vodiku in spojinah, ki ga vsebujejo.

## 2. Princip delovanja gorivne celice

Namen tega poglavja je predstavitev delovanja tipične gorivne celice. Zaradi lažjega razumevanja bom začel s pojavom elektrolize, ki je obratni pojav, kot tisti, ki se dogaja v gorivni celici. V nadaljevanju bomo pogledali, od česa sta odvisna napetost in električni tok, ki določata moč gorivne celice. Na koncu se bomo dotaknili še izkoristka pretvorbe kemijske energije v električno in primerjave s Carnotovim ciklom.

### 2.1 Elektroliza

Elektroliza je pojav, ki je zelo soroden dogajanju v gorivnih celicah, zato si ga podrobno oglejmo. Elektrokemično celico prikazuje shema 1.



Shema 1: Elektrokemijska celica

Shema 1 prikazuje sestavne dele tipične elektrokemijske celice. V vodno raztopino  $CuCl_2$  sta potopljeni bakreni elektrodi. Električni krog je sklenjen preko vira napetosti, upornika in ampermetra. Označeno je tudi gibanje ionov.

Ko vključimo stikalo, sklenemo električni krog. Tok po žicah prenašajo elektroni, po elektrolitu pa ioni. Negativni  $Cl^-$  ioni potujejo proti pozitivni elektrodi. Na elektrodi oddajo elektron, nastane klorov atom, ki se s sosednjim združi v molekulo klora ( $Cl_2$ ). Reakcijo lahko zapišemo v obliki (1).



Pozitivni  $Cu^{2+}$  ioni se gibljejo proti negativni elektrodi, kjer poteka reakcija (2).



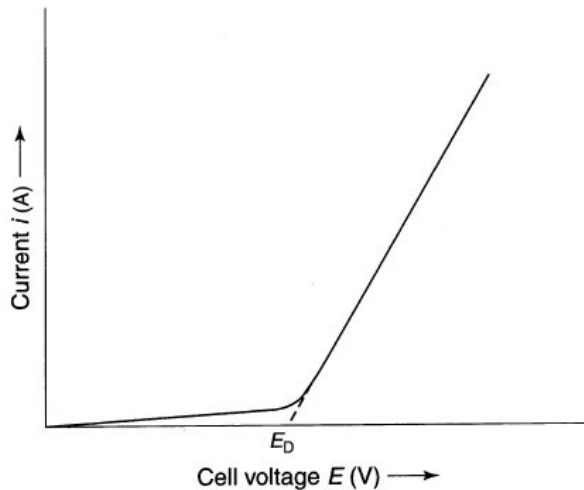
Na tem mestu se še ne bomo spuščali v podrobnosti kemijskih reakcij na elektrodah, očitno pa je, da je zelo pomembno območje med elektrolitom in elektrodo, kjer pride do kemijskih reakcij in prenosa naboja.

Elektrolit v elektrokemijski celici iz sheme 1 bi lahko nadomestili tudi z vodno raztopino HCl, ki disocira na hidroksilne ione  $H_3O^+$  in  $Cl^-$ . V tem primeru bi imeli na negativni elektrodi reakcijo, pri kateri nastajata vodik in voda.



Če hočemo, da bo tok v elektrokemijski celici znatno narasel, mora napetost s katero tok poganjamo, preseči določeno vrednost, ki jo imenujemo razkrojna napetost. Ta vrednost je običajno okoli enega volta. V primeru 1,2 M raztopine HCl in pri temperaturi 25 °C je razkrojna napetost 1,37 V. Odvisnost toka od napetosti prikazuje graf 1.

Graf 1: Odvisnost toka od napetosti pri elektrolizi

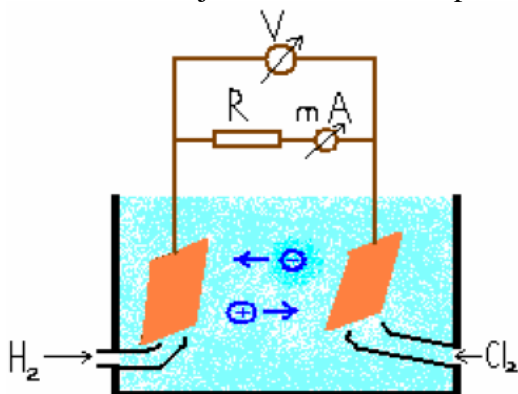


Graf 1: Na abscisi je napetost, na ordinati pa tok.  $E_0$  je približno en volt (odvisno od elektrolita in elektrod), tok pa je odvisen od upora celotnega električnega kroga.

Elektroliza je sama po sebi zelo uporabna za proizvodnjo različnih kemikalij. Oglejmo si obraten pojav, ki nam omogoča kemijsko energijo spreminjati v električno. Če bi med elektrolizo odstranili vir napetosti in ga zamenjali z voltmetrom, bi voltmeter še vedno kazal napetost okoli enega volta z obrnjenim predznakom. Če bi namesto voltmetra uporabili upornik in ampermeter, bi izmerili neničelen električni tok. Ta tok in napetost sta posledici obratnih reakcij, ki potekajo na elektrodah. Vodik bi oksidiral v hidroksilne ione, odvečni elektroni bi po električnem krogu prišli na drugo elektrodo in reducirali klor v kloridne ione. V opisanem primeru tako stanje ne bi trajalo dolgo, saj sta vodik in klor v vodi le delno topna in bi ju kmalu zmanjkalo. Električni tok in napetost bi lahko vzdrževali tako, da bi plina vpihavali na elektrodi (Shema 2).

Elektrodo, na kateri poteka redukcija imenujemo katoda, elektrodo na kateri poteka oksidacija pa anoda.

Shema 2: Obrnjena elektroliza in vpihavanje plinov na elektrodi.



Shema 2 je podobna shemi 1, le da nimamo vira napetosti, ampak na elektrodi vpihavamo vodik in klor, obenem pa merimo padec napetosti na upor.

## 2.2 Galvanski element (gorivne celice in baterije)

Galvanski element imenujemo elektrokemijsko celico, v kateri spontano potekajo kemijske reakcije, pri katerih se kemijska energija pretvarja v električno. Galvanske člene delimo na baterije in gorivne celice. V baterijah oziroma akumulatorjih so kemikalije, v katerih je shranjena kemijska energija, neločljivi del naprave. Pri gorivnih celicah pa so kemikalije shranjene posebej. Baterija lahko proizvede le določeno količino električne energije dokler je na novo ne »napolnemo« (z elektrolizo kemikalije spet spravimo v prvotno stanje), gorivna celica pa toliko, kolikor goriva ima na voljo. Obe napravi se po določenem času uporabe ali števila polnjen, izrabita zaradi sprememb na elektrodah in elektrolitu.

Gorivne celice so trenutno bolj perspektivne za uporabo v električnih vozilih, kot baterije, zato se bomo v nadaljevanju posvečali predvsem njim. Njihova glavna prednost je večja energijska gostota. Baterije, ki jih trenutno vgrajujejo v preiskusne električne avtomobile so še pretežke. Po drugi strani pa bo tudi električni avtomobil, ki bo imel za osnovni vir gorivno celico, izkoriščal tako imenovano sekundarno baterijo, ki bo pomagala pri večjih trenutnih obremenitvah in bo shranjevala energijo pri regenerativnem zaviranju.

## 2.3 Gorivo

Najbolj razširjene gorivne celice uporabljajo vodik kot gorivo, kisik iz zraka pa kot oksidant. Reakciji na anodi in katodi sta v tem primeru:



Skupno reakcijo pa lahko zapišemo kot:

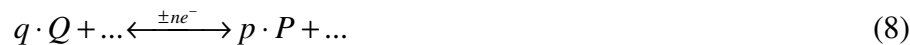


K vprašanju o primernosti goriv se bomo vrnili pri bolj natančni predstavitvi različnih tipov gorivnih celic in v poglavju o gorivih samih. Zgoraj omenjena izbira ima veliko prednosti. Najbolj očitna je uporaba zraka, tako da težave nastanejo zgolj pri pripravi in shranjevanju vodika.

## 2.4 Napetost gorivne celice

Do sedaj smo spoznali, kakšne reakcije potekajo v gorivnih celicah. Zelo pomembna je moč, ki jo lahko proizvede gorivna celica. Električna moč je odvisna od napetosti med elektrodama in od električnega toka, ki teče skozi celico. Najprej si oglejmo kakšen je potencial elektrod oziroma električna napetost med elektrodama. Največjo napetost dobimo, če teče skozi gorivno celico zelo majhen električni tok, kar dosežemo tako, da elektrodi sklenemo preko voltmetra, ki ima zelo velik upor.

Če na levi elektrodi poteka kemijska reakcija, ki jo prikazuje enačba (7) in na desni elektrodi reakcija (8), potem za napetost leve elektrode, glede na desno, velja enačba (9).



$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_Q^q \cdot a_R^r}{a_O^o \cdot a_P^p} \right) \quad (9)$$

$\Delta E$  je količina, ki nas najbolj zanima. Imenujemo jo Galvanijev potencial, ali kar napetost gorivne celice, ker se izmed vseh napetosti najbolj pogosto uporablja. Napetost med elektrodama je torej  $\Delta E$ .  $\Delta E^0$  pa je Galvanijev potencial pri standardnih pogojih, ki ga lahko izračunamo po enačbi (10). Zadnji člen enačbe (9) predstavlja popravek pri pogojih, ki se razlikujejo od standardnih. Torej pri nestandardni temperaturi in aktivnostih reaktantov.

$$\Delta E^0 = \frac{RT}{nF} \ln(K) = -\frac{\Delta G^0}{nF} \quad (10)$$

K je konstanta ravnovesja pri reakciji (11),  $\Delta G^0$  je razlika Gibsovih energij reaktantov in produktov.



F je Faradejeva konstanta, produkt osnovnega naboja in Avogadrovega števila, ki znaša  $96458 \frac{C}{mol}$ , R je plinska konstanta, njena vrednost je  $8,314 \frac{J}{mol \cdot K}$ , T predstavlja absolutno temperaturo, n pa valenco ionov v reakciji. Ostanjejo nam še aktivnosti, ki jih označujemo s črko a. Aktivnosti plinov lahko izračunamo kot kvocient med delnim tlakom izbranega plina in normalnim zračnim tlakom (100 kPa). Aktivnoti raztopin so, do korekcijskega faktorja ( $\gamma$ ), ki nastopi pri višjih koncentracijah in je specifičen za vsako raztopino, enake kvocientu molske koncentracije in arbitrarno določene koncentracije  $1000 \frac{mol}{m^3}$ . Aktivnosti trdnih snovi so enake ena.

Če bi z besedami želeli povedati vsebino zgornjih enačb bi rekli: »Napetost med elektrodama je odvisna predvsem od razlike Gibsovih energij reaktantov in produktov. Popravek k tej vrednosti pa prinesejo aktivnosti posameznih snovi vpletenih v reakcijo. Če se produkt aktivnosti poveča za en velikostni razred (10 krat), se napetost poveča za 0,059/z voltov, pri čemer je z naboj ionov ali število prenesenih elektronov pri vsaki reakciji.«

Zelo zanimivo je dejstvo, da napetosti na posamezni elektrodi ne moremo neposredno izmeriti. Če bi uporabili voltmeter in bi en priključek postavili na elektrodo, drugega pa v elektrolit blizu elektrode, bi drugi priključek deloval kot nova elektroda. Temu problemu se izognemo tako, da definiramo standardno elektrodo, in izmerimo napetosti vseh ostalih elektrod v kombinaciji s to elektrodo. Če merimo napetost med dvema elektrodama, omenjeni problem ne igra več vloge. Za standardno elektrodo je določena platinasta elektroda na katero dovajamo vodik v plinastem stanju. V naslednji preglednici so zbrani podatki za napetosti posameznih elektrod glede na standardno elektrodo. Napetost gorivne celice pri standardnih pogojih nato izračunamo kot razliko napetosti reakcije na levi elektrodi in desni elektrodi.

Tabela 1: Napetosti pri različnih kemijskih reakcijah

#	Electrode reaction	$E^{\circ}/V$
1	$\text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 8\text{H}^+ (\text{aq}) \xrightleftharpoons{\pm 5e^-} \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O} (\ell)$	+1.512
2	$\text{Cl}_2 (\text{g}) \xrightleftharpoons{\pm 2e^-} 2\text{Cl}^- (\text{aq})$	+1.3578
3	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (\text{aq}) + 14\text{H}^+ (\text{aq}) \xrightleftharpoons{\pm 6e^-} 2\text{Cr}^{3+} (\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O} (\ell)$	+1.33
4	$\text{O}_2 (\text{g}) + 4\text{H}^+ (\text{aq}) \xrightleftharpoons{\pm 4e^-} 2\text{H}_2\text{O} (\ell)$	+1.2288
5	$\text{Ag}^+ (\text{aq}) \xrightleftharpoons{\pm e^-} \text{Ag} (\text{s})$	+0.7989
6	$\text{Hg}_2^{2+} (\text{aq}) \xrightleftharpoons{\pm 2e^-} 2\text{Hg} (\ell)$	+0.7958
7	$\text{Fe}^{3+} (\text{aq}) \xrightleftharpoons{\pm e^-} \text{Fe}^{2+} (\text{aq})$	+0.771
8	$\text{O}_2 (\text{g}) + 2\text{H}^+ (\text{aq}) \xrightleftharpoons{\pm 2e^-} \text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq})$	+0.6946
9	$\text{I}_3^- (\text{aq}) \xrightleftharpoons{\pm 2e^-} 3\text{I}^- (\text{aq})$	+0.5362
10	$\text{O}_2 (\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} (\ell) \xrightleftharpoons{\pm 4e^-} 4\text{OH}^- (\text{aq})$	+0.4008
11	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} (\text{aq}) \xrightleftharpoons{\pm e^-} \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} (\text{aq})$	+0.355
12	$\text{Ag}_2\text{O} (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\ell) \xrightleftharpoons{\pm 2e^-} 2\text{Ag} (\text{s}) + 2\text{OH}^- (\text{aq})$	+0.3428
13	$\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) \xrightleftharpoons{\pm 2e^-} \text{Cu} (\text{s})$	+0.340
14	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) \xrightleftharpoons{\pm 2e^-} 2\text{Hg} (\ell) + 2\text{Cl}^- (\text{aq})$	+0.2680
15	$\text{AgCl} (\text{s}) \xrightleftharpoons{\pm e^-} \text{Ag} (\text{s}) + \text{Cl}^- (\text{aq})$	+0.22216
16	$2\text{H}^+ (\text{aq}) \xrightleftharpoons{\pm 2e^-} \text{H}_2 (\text{g})$	0
17	$\text{Pb}^{2+} (\text{aq}) \xrightleftharpoons{\pm 2e^-} \text{Pb} (\text{Hg})$	-0.1207
18	$\text{V}^{3+} (\text{aq}) \xrightleftharpoons{\pm e^-} \text{V}^{2+} (\text{aq})$	-0.255
19	$\text{Zn}^{2+} (\text{aq}) \xrightleftharpoons{\pm 2e^-} \text{Zn} (\text{s})$	-0.7628
20	$2\text{H}_2\text{O} (\ell) \xrightleftharpoons{\pm 2e^-} \text{H}_2 (\text{g}) + 2\text{OH}^- (\text{aq})$	-0.8280

V tabeli 1 je prikazana električna napetost, ki je posledica pripadajočih kemijskih reakcij.

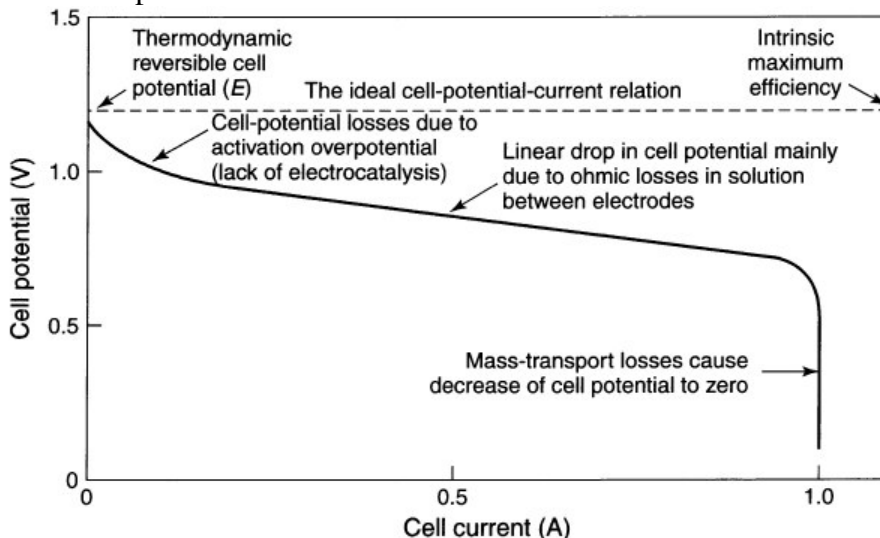
Če želimo doseči večje napetosti, lahko več gorivnih celic vežemo zaporedno. V praksi je tak postopek zelo pogost, saj so posamezne gorivne celice zelo tanke (manj kot 1 cm), moč na enoto mase pa je pri manjšem deležu ohišja tudi večja.

V naslednjem podpoglavju si oglejmo še odvisnost napetosti od električnega toka skozi gorivno celico in upornosti elektrolitov, nato pa se lotimo gostote električnega toka.

## 2.5 Odvisnost napetosti od toka

Napetost med elektrodama je odvisna tudi od toka skozi celico. Elektrolit deluje kot upornik in na njem opazimo padec napetosti. Tovrstne izgube imenujemo omska polarizacija. Če hočemo, da bo imela gorivna celica čim boljši izkoristek, je pomembno, da ima elektrolit čim večjo prevodnost (za ione) in da je čim tanjši. Pričakovali bi linearno padanje napetosti s tokom, vendar sta pomembna še dva druga vpliva. Pri majhnih odklkih od standardnega Galvanijevega potenciala je prenos elektronov po elektrodah neučinkovit, zato napetost pada eksponentno s tokom (aktivacijska polarizacija). Pri velikih tokovih pa pridemo do meje, ko ni možno učinkovito dovajanje reagentov na elektrodi (koncentracijska polarizacija). Na vmesnem območju je padanje res linearno. Odvisnost napetosti od toka prikazuje graf 2.

Graf 2: Napetost v odvisnosti od toka.



Na abscisi je električni tok (jakost toka je odvisna od lastnosti celice, kot so materiali, priprava materialov, dimenzije in podobno), na ordinati je napetost. Največja napetost je odvisna od kemijskih reakcij (glej tabelo 1), ki potekajo na elektrodah in je običajno okoli enega volta.

## 2.6 Prevodnost elektrolitov

Poglejmo si še samo prevodnost elektrolitov. Pri gibanju iona v raztopini sta najbolj pomembni sili upora in električna sila. Če ti dve sili izenačimo, lahko izračunamo največjo hitrost, s katero se giblje ion.

$$v_{\max} = \frac{z_{\alpha} e_0 E}{6\pi\eta r_{\alpha}} = u_{\alpha} \cdot E \quad (12)$$

$r_{\alpha}$  je polmer iona in molekul, ki so nanj vezane,  $z_{\alpha}$  je število osnovnih nabojev, ki jih nosi ion.  $\eta$  pa je viskoznost raztopine.  $u_{\alpha}$  je koeficient med jakostjo električnega polja in največjo hitrostjo iona.

Gostota električnega toka je enaka produktu hitrosti ionov (kot zadovoljiv približek vzamemo kar največjo hitrost), števila ionov in naboja posameznega iona. Na prvi pogled bi rekli, da je prevodnost raztopin z bolj nabitimi ioni večja, kot tistih z npr. le enim osnovnim nabojem viška ali manjka. Pravzaprav ni tako, saj ioni z večjim nabojem privlačijo več molekul topila, tako da je polmer kompleksnega iona in nanj vezanimi molekulami topila, tudi primerno večji. Molarne prevodnosti posameznih, v vodi raztopljenih ionov, so zbrane v tabeli 2.

Tabela 2: Mobilnosti posameznih ionov v raztopinah

Ion	$\lambda_0^+, \lambda_0^- / \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$	Ion	$\lambda_0^+, \lambda_0^- / \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$
H <sup>+</sup>	349.8	Ag <sup>+</sup>	62.2
OH <sup>-</sup>	197	Na <sup>+</sup>	50.11
K <sup>+</sup>	73.5	Li <sup>+</sup>	38.68
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73.7	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	440
Rb <sup>+</sup>	77.5	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	303
Cs <sup>+</sup>	77	[CrO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	166
Ba <sup>2+</sup>	126.4	[SO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	161.6
Ca <sup>2+</sup>	119.6	I <sup>-</sup>	76.5
Mg <sup>2+</sup>	106	Cl <sup>-</sup>	76.4
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71.5
		CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	40.9
		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	32.4

$\lambda_0^+$  in  $\lambda_0^-$  sta mobilnosti ionov ( $u_{\alpha}$  iz enačbe 12), pomnoženi s številom osnovnih nabojev iona in Faradayevo konstanto.

Razlog za visoko prevodnost raztopin s hidroksilnimi ioni tiči v dejstvu, da naboja ne prenaša en sam ion, ampak se pozitivni naboj seli med različnimi skupki vodnih molekul.

Prevodnosti polimerov in prevodnosti trdnih oksidov, ki se uporabljajo v industriji gorivnih celic, se bomo dotaknili v poglavjih o tovrstnih tipih gorivnih celic.

## 2.7 Gostota električnega toka

Pri računanju moči, ki jo proizvaja gorivna celica je pomembna tudi jakost električnega toka, ki teče skozi gorivno celico. Ker je električni tok sorazmeren s površino, na kateri potekajo kemijske reakcije, bom raje računal gostoto električnega toka na enoto površine ( $j$ ). Gostota električnega toka je odvisna od hitrosti kemijskih reakcij. Če v istem času oksidira več goriva in se reducira več zraka, dobimo večji pretok elektronov.

Mehanizem prenašanja elektronov iz elektrolita na elektrodo je zelo zapleten, vendar ga lahko, ob nekaterih približkih, bolj enostavno prikažem. Zamislimo si

molekule vode, ki so zbrane okoli nabitega iona. Njihova oddaljenost od težišča sistema, ion-molekule vode, naj bo  $x_0$ . Tu smo predpostavili sferno simetričnost in upoštevali smo le molekule vode, ki so najbližje osrednjemu ionu. Te molekule vode nihajo z določeno frekvenco. Če napišemo potencialno energijo sistema iona in molekul vode dobimo enačbo (13).

$$U_{pot} = \frac{1}{2} M \omega^2 (x - x_0)^2 + B + U_{el} \quad (13)$$

$M$  je masa sistema molekul,  $\omega$  je frekvenca nihanja,  $x - x_0$  je odmik od ravnovesne lege, poleg tega pa smo upoštevali še  $U_{el}$ , ki predstavlja električno energijo sistema delcev in elektrode,  $B$  pa vezavno energijo.

V enačbi (13) smo privzeli en sam nihajni način. V resnici ni tako, saj sistem niha po dosti bolj zapletenem vzorcu, vendar je približek zadosten za pregleden opis dogajanja.

Po prehodu elektrona lahko za potencialno energijo zapišemo enako enačbo, kot je enačba (13), le da količine, ki v njej nastopamo opremimo z indeksom  $k$ . Prvotnim količinam v enačbi (13) dodamo indekse  $z$  za začetno stanje. Prehod elektrona se zgodi v trenutku, ko sta energiji obeh stanj enaki. Ko energiji izenačimo in iz enačbe izrazimo  $x$  dobimo enačbo (14).

$$x_s = \frac{B^k - B^z + U_{el}^k - U_{el}^z + (M\omega^2/2) \cdot ((x_0^k)^2 - (x_0^z)^2)}{M\omega^2(x_0^k - x_0^z)} \quad (14)$$

Z  $x_s$  smo označili odmik vodnih molekul v trenutku elektronskega prehoda. Minimalni razliki energij, ki jo potrebujemo, da spravimo sistem iz prvotnega stanja v prehodno stanje ob  $x_s$ , imenujemo aktivacijsko energijo. Lahko jo zapišemo tako, kot prikazuje enačba (15).

$$U_{akt} = \frac{M\omega^2}{2} (x_s - x_0)^2 = \frac{(U_s + U_{el}^k - U_{el}^z + B^k - B^z)^2}{4U_s} \quad (15)$$

Uvedli smo reorganizacijsko energijo  $U_s$  ki je enaka  $(M\omega^2/2)(x_0^k - x_0^z)^2$ , njena običajna vrednost pa je razreda enega eV. Konstanto neke reakcije (16) lahko zapišemo z enačbo (17).



$$k_k = A \cdot e^{\left(\frac{U_{akt}}{kT}\right)} \quad (17)$$

$A$  je tako imenovan frekvenčni faktor. Aktivacijsko energijo bi lahko razpisali po enačbi (13) in nato izračunali še konstanto obratne reakcije.

Uporabimo še zadnji privzetek in sicer enakost koncentracij  $Fe^{2+}$  in  $Fe^{3+}$ . Ko upoštevamo razliko električnih energij pri reakciji (16) in obrnjeni reakciji, ki sta

posledica različnega naboja ionov in enačbi pomnožimo s koncentracijo in Faradejevo konstanto, dobimo enačbi za električni tok v obeh primerih.

Če je potencial enak standardnemu Gibsovemu potencialu, potem sta pozitivni in negativni tok enaka, in lahko enačbi za oba toka izenačimo. Z vpeljavo nove količine  $\eta$ , ki je enaka razliki dejanskega potenciala in Gibsovega, lahko zapišemo tok v pozitivni in negativni smeri še bolj pregledno.

$$j^+ = F \cdot A \cdot c \cdot e \left( \frac{(U_s - e_0 \eta)^2}{4U_s kT} \right) \quad (18)$$

$$j^- = F \cdot A \cdot c \cdot e \left( \frac{(U_s + e_0 \eta)^2}{4U_s kT} \right) \quad (19)$$

V primeru, ko je napetost enaka ničelni napetosti ali Gibsovemu potencialu je  $\eta$  enaka nič. Zapišemo lahko izmenjujoči se tok (enačba (22)).

$$j_0 = FAc \cdot e \left( \frac{U_s}{4kT} \right) \quad (20)$$

Električni tok, pri nižjih napetostih pa lahko zapišemo kot vsoto pozitivnega in negativnega toka.

$$j = j^+ + j^- = j_0 \cdot \left( e^{\frac{F\eta}{2RT}} - e^{-\frac{F\eta}{2RT}} \right) \quad (21)$$

Namen vsega dosedanjega računanja je prikaz izrazite odvisnosti gostote električnega toka, od materiala elektrode. To prikazuje tabela 3.

Tabela 3: Gostota električnega toka pri različnih elektrolitih in elektrodah

System	Electrolyte	Temperature (°C)	Electrode	$j_0$ (A cm <sup>-2</sup> )
Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup> (0.005 M)	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25	Pt	2 × 10 <sup>-3</sup>
K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> /K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> (0.02 M)	0.5 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25	Pt	5 × 10 <sup>-2</sup>
Ag/10 <sup>-3</sup> M Ag <sup>+</sup>	1 M HClO <sub>4</sub>	25	Ag	1.5 × 10 <sup>-1</sup>
Cd/10 <sup>-2</sup> M Cd <sup>2+</sup>	0.4 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25	Cd	1.5 × 10 <sup>-3</sup>
Cd(Hg)/1.4 × 10 <sup>-3</sup> M Cd <sup>2+</sup>	0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25	Cd(Hg)	2.5 × 10 <sup>-2</sup>
Zn(Hg)/2 × 10 <sup>-2</sup> M Zn <sup>2+</sup>	1 M HClO <sub>4</sub>	0	Zn(Hg)	5.5 × 10 <sup>-3</sup>
Ti <sup>4+</sup> /Ti <sup>3+</sup> (10 <sup>-3</sup> M)	1 M acetic acid	25	Pt	9 × 10 <sup>-4</sup>
H <sub>2</sub> /OH <sup>-</sup>	1 M KOH	25	Pt	10 <sup>-3</sup>
H <sub>2</sub> /H <sup>+</sup>	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25	Hg	10 <sup>-12</sup>
H <sub>2</sub> /H <sup>+</sup>	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25	Pt	10 <sup>-3</sup>
O <sub>2</sub> /H <sup>+</sup>	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25	Pt	10 <sup>-6</sup>
O <sub>2</sub> /OH <sup>-</sup>	1 M KOH	25	Pt	10 <sup>-6</sup>

V tabeli 3 so zbrani podatki o gostoti električnega toka ( $j$ ), pri različnih kemijskih reakcijah, na različnih elektrodah in pri različnih elektrolitih.

## 2.8 Povzetek delovanja gorivne celice

Gorivo dovedemo v bližino anode, kjer oksidira (odda elektron). Ta elektron potuje po elektrodi in žicah, preko porabnika do katode. Pozitivni ion (kation), ki ostane po oksidaciji, recimo  $H^+$ , preko elektrolita potuje do katode. Na katodi se združijo elektron, omenjeni ion ( $H^+$ ) in kisik, ki ga dovajamo v bližino katode. Nastane voda, ki jo odvedemo. Celotno reakcijo lahko zapišemo kot  $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ , energija, ki se ob tem sprosti, pomnožena z izkoristkom, se porabi za opravljanje električnega dela, npr. pogon elektromotorja.

Ključni stvari pri delovanju gorivne celice sta izbira in priprava materialov. Stični površini med anodo, elektrolitom in gorivom ter katodo elektrolitom in reducentom, morata biti čim večji. Na večji površini se lahko v enakem času zgodi več kemijskih reakcij. Stično površino se poveča z natančno obdelavo materiala. Narediti je potrebno veliko »fraktalnih« struktur (porozne elektrode). Dovajanje plinov mora biti smotno speljano, tako da čim večji delež plina pride v stik z elektrodama in elektrolitom.

Materiali različnih komponent morajo ustrezati določenim merilom. Izbrati moramo kemijsko reakcijo, pri kateri je sprememba Gibsovih energij največja (da dobimo čim višjo napetost), obenem pa mora biti aktivacijska energija majhna (da dobimo čim večjo gostoto električnega toka). Elektrodi morata biti dobro prevodni in obstojni. Na njih se ne smejo nabirati nečistoče ali druge snovi, ki bi prekrile površino. Elektrolit mora biti obstojen, dobro prevoden za ione in neprevoden za elektrone. Za poenostavitev proizvodnje je zaželeno tudi trdno agregatno stanje. Pri visokotemperaturnih gorivnih celicah, je potrebno paziti tudi na različne termične raztezke materialov. Zelo rado se namreč zgodi, da pride do prevelikih materialnih defektov in posamezni elementi gorivne celice počijo.

### 3 Izkoristek gorivne celice in primerjava s Carnotovim ciklom

V tem poglavju bom primerjal izkoristek gorivne celice in motorja na notranje izgorevanje.

#### 3.1 Izkoristek gorivne celice

Pri kemijski reakciji je največje delo, ki ga je moč dobiti, enako razliki Gibsovih energij reaktantov in produktov. Idealni izkoristek energijske pretvorbe pri kemijski reakciji je kvocient spremembe Gibsove energije in spremembe entalpije. Gibsovo energijo lahko zapišemo kot razliko entalpije in produkta absolutne temperature ter spremembe entropije. Tako za izkoristek gorivne celice ( $\epsilon_{GC}$ ) dobimo enačbo 22.

$$\epsilon_{GC} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T \cdot \Delta S}{\Delta H} \quad (22)$$

Sprememba entalpije je negativna količina, sprememba entropije pri kemijskih reakcijah, ki nas zanimajo, pa običajno tudi. V tabeli 4 so prikazane spremembe entalpij in Gibsovih energij ter izkoristek za posamezne reakcije. Zanimivo je, da je izkoristek lahko celo večji od ena. To pomeni, da reakcija srka toploto iz okolice.

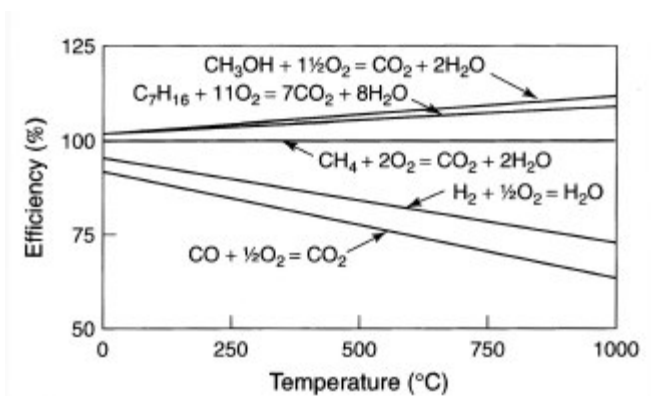
Tabela 4: Sprememba entalpij, sprememba Gibsove energije in napetosti ter izkoristki pri posameznih reakcijah.

Fuel cell	Reaction	n	$-\Delta H^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$-\Delta G^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$E^{00}$ (V)	$\xi_{th}$ (%)
Hydrogen	$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$ equation (l)	2	286.0	237.3	1.229	83.0
CO	$CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$	2	283.1	257.2	1.066	90.9
Formic acid	$HCOOH + 1/2O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O_l$	2	270.3	285.5	1.480	105.6
Formaldehyde	$CH_2O_g + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O_l$	4	561.3	522.0	1.350	93.0
Methanol	$CH_3OH + 3/2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O_l$	6	726.6	702.5	1.214	96.7
Methane	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O_l$	8	890.8	818.4	1.060	91.9
Ammonia	$NH_3 + 3/4O_2 \rightarrow 1/2N_2 + 3/2H_2O_l$	3	382.8	338.2	1.170	88.4
Hydrazine	$N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 + H_2O_l$	4	622.4	602.4	1.560	96.8
Zinc	$Zn + 1/2O_2 \rightarrow ZnO$	2	348.1	318.3	1.650	91.4

V tabeli 4 so navedene spremembe entalpij in Gibsovih energij produktov in reaktantov pri kemijskih reakcijah pri različnih tipih gorivnih celic. Poleg omenjenega pa sta izračunana še napetost celice in izkoristek.

Za najbolj zanimive reakcije lahko po enačbi 22 izračunamo idealne izkoristke pri različnih temperaturah. Izkoristki so lahko večji od 100%, zato je potrebno vedeti, da ne gre za izkoristek znotraj samega sistema gorivne celice, ampak da v nekaterih primerih dodatna toplota pride iz okolice (v primerih, kjer je izkoristek večji od 100%). Na naslednjem grafu so prikazani izkoristki nekaterih reakcij v odvisnosti od temperature.

Graf 3: »Izkoristki« kemijskih reakcij pri različnih temperaturah. [Vir 3, stran 160]



Na ordinati je izkoristek, na abscisi pa temperatura v enotah °C.

Izkoristek delujoče gorivne celice seveda ni enak idealnemu izkoristku, saj pride do izgub tudi zaradi drugih pojavov. Poleg že omenjenega upora v elektrolitu, sta pomembna tudi dovajanje reaktantov in odvajanje produktov, ki igrata pomembno vlogo predvsem pri velikih močeh. Pri visokih temperaturah je reaktante potrebno tudi segreti, zato bi pričakovali manjši izkoristek. Za segrevanje lahko uporabimo toploto, ki jo proizvaja gorivna celica (ki seveda ni idealna), zato segrevanje reaktantov, med delovanjem gorivne celice, ne vpliva veliko na izkoristek. Vpliva le pri zagonu gorivne celice.

Učinkovitost energijske pretvorbe gorivnih celic je odvisna od temperature. Kemijska energija se spremeni v električno energijo in toploto, ki se porabi za povečanje entropije. Večja, ko je temperatura, večja je sprememba entropije.

### 3.2 Izkoristek Carnotovega cikla

Največje delo, ki ga lahko dobimo iz motorja na notranje izgorevanje opisuje naslednja enačba (23).

$$A = \varepsilon_{TS} \cdot |\Delta H| \quad (23)$$

Pri čemer je  $\Delta H$  sprememba entalpije in  $\varepsilon_{TS}$  izkoristek idealnega toplotnega stroja, ki ga izračunamo po enačbi 24.

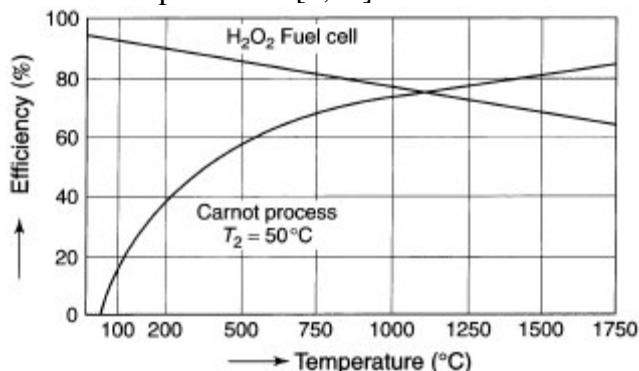
$$\varepsilon_{TS} = \frac{T_V - T_N}{T_V} = 1 - \frac{T_N}{T_V} \quad (24)$$

$T_V$  je višja temperatura, pri kateri toplotni stroj prejema toploto,  $T_N$  pa nižja temperatura, pri kateri toplotni stroj toploto oddaja.

### 3.3 Primerjava izkoristkov gorivnih celic in motorjev na notranje izgorevanje.

Najprej si pogledjmo primerjavo idealnih izkoristkov gorivnih celic in toplotnih strojev. Kot primer navajam najbolj običajno gorivno celico, ki troši vodik in toplotni stroj, ki oddaja toploto pri temperaturi 50 stopinj Celzija.

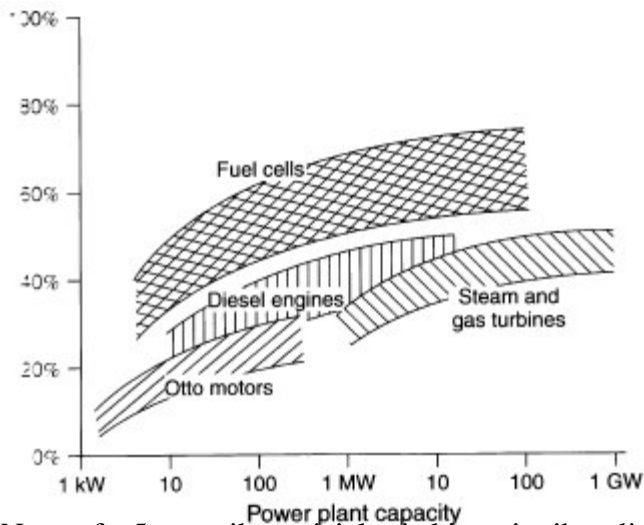
Graf 4: Primerjava izkoristkov gorivnih celic in motorjev na notranje izgorevanje pri različnih temperaturah. [1,28]



Graf 4 prikazuje približno razmerje med učinkovitostjo idealne  $H_2/O_2$  gorivne celice in idealnim toplotnim strojem.

Poglejmo si še izkoristke, ki jih pri različnih močeh dosegajo različni motorji na notranje izgorevanje in gorivne celice.

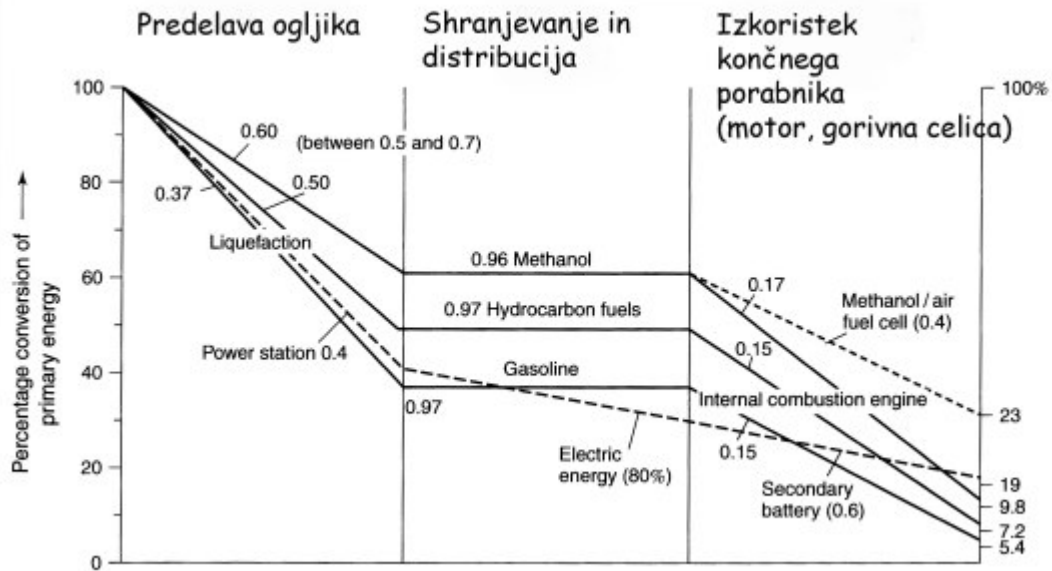
Graf 5: Izkoristki gorivnih celic in motorjev na notranje izgorevanje pri različnih obratovalnih močeh. [1,29]



Na grafu 5 so prikazani izkoristki gorivnih celic, dizelskih in bencinskih motorjev ter plinskih turbin, pri različnih obratovalnih močeh.

Podatki na grafu 5 jasno kažejo na prednosti gorivnih celic, ki imajo najboljši izkoristek na celem območju moči. Kot zadnje, pa si pogledjmo še izkoristek celotnega procesa, od pridobivanja goriva do dejanske uporabe.

Graf 6: Izkoristek celotnega procesa pridobivanja energije za končnega porabnika. [1,29]



Na ordinati je izkoristek shranjene energije, izražen v odstotkih. Za surovino, ki jo predelujemo je izbran premog. Graf je le okvirjen, saj različna goriva bolj učinkovito pridobivamo iz drugih surovin. Vidi pa se, da so motorji na notranje izgorevanje spet najmanj učinkoviti, gorivne celice pa najbolj.

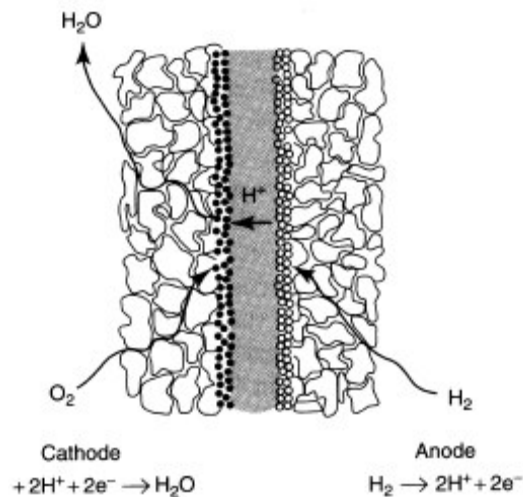
## 4. Nizkotemperaturne gorivne celice tipa Polimer Electrolyte Fuel Cell

V tem poglavju bom podrobneje opisal nizkotemperaturne gorivne celice tipa PEFC. Zanimajo me predvsem lastnosti materialov in oblike oziroma lastnosti posameznih komponent PEFC.

### 4.1 Osnovne lastnosti PEFC

Gorivne celice iz polimernih elektrolitov delujejo tako, kot večina gorivnih celic. Način delovanja je že opisan v drugem poglavju. Ključna razlika v primerjavi z gorivnimi celicami iz drugega poglavja je v naravi elektrolita. Le ta ni raztopina, ampak trdna snov. Na naslednji skici so prikazane bistvene komponente PEFC.

Shema 3: Elementi PEFC



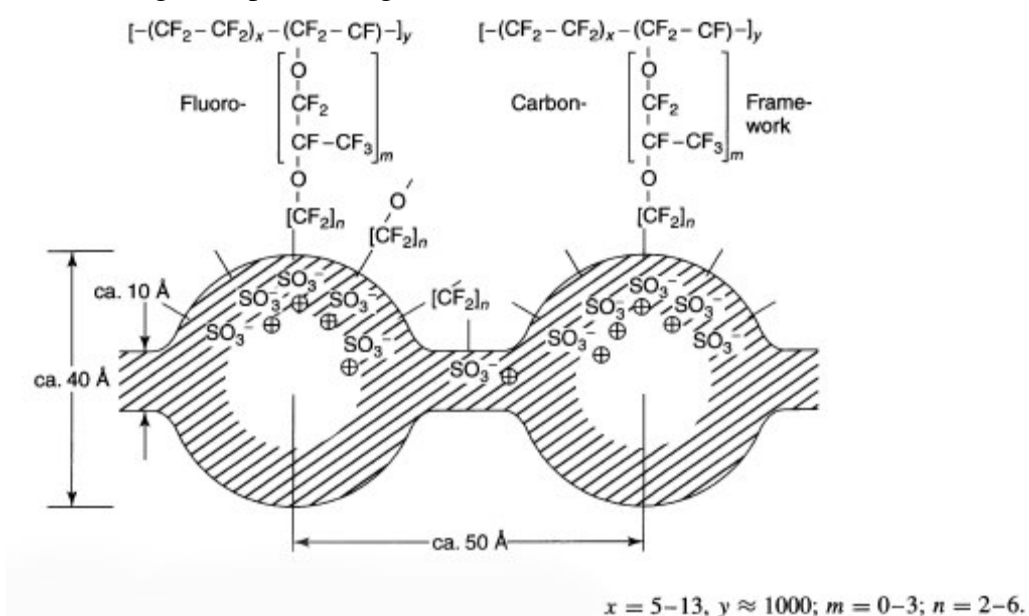
Na shemi 3 so prikazani glavni elementi gorivne celice. Od leve proti desni: katoda, katalizator na katodi, polimerni elektrolit, anodni katalizator, anoda. Napisani sta tudi reakciji, ki potekata na elektrodah, označeni pa so tudi plini in proton, ki soelujejo v reakciji.

V naslednjih poglavjih bom bolj natančno predstavil posamezne komponente PEFC.

### 4.2 Membrana

Ionomerska membrana ali polimerni elektrolit igra v PEFC vlogo prenašalca ionov. Prednost polimernega elektrolita v primerjavi z običajnim tekočim je predvsem v enostavnosti vgradnje, dobri obstojnosti (korozija) in majhnem volumnu. Poznamo več vrst polimernih elektrolitov, trenutno pa so najbolj znani Nafion®, Flemion® in Aciplex®. Njihova kemijska zgradba je zelo podobna, razlikujejo se predvsem pri številu členov posameznih verig. Zgradba polimera z imenom Nafion® je prikazana na shemi 4.

Shema 4: Zgradba polimernega elektrolita (Nafion®)



Naboj se prenaša s pozitivnimi  $H^+$  ioni, ki se selije z ene veje na drugo. Prevodnosti polimernih elektrolitov so približno  $0,05 \Omega^{-1} cm^{-1}$ , kar je primerljivo z vodno raztopino NaCl. Debeline membran so približno pol milimetra, kar od tipični gostoti električnega toka  $0,1 A cm^{-2}$ , pomeni padec napetosti na membrani 0,1 V.

Zaradi majhnega obsega proizvodnje, začetnih razvojnih stroškov in zapletene ter nevarne proizvodnje, je cena polimernih membran še zelo visoka. Osnovna surovina iz katere jih izdelujejo je perfluorirana žveplove kisline, katere kilogram stane okoli 2000\$. Zgornja meja za trenutno letno prodajo polimernih elektrolitov je približno 65 ton. To vrednost lahko primerjamo z 1,2 milijoni ton letne prodaje Nylona ali 2,4 milijona ton polystirena. DuPont (tovarna, kjer proizvajajo Nafion®) je leta 1998 objavil podatek, da se bo cena polimernih membran spustila do 10\$ za kW moči, ki ga proizvede PEFC. Trenutna cena je okoli 100\$, načrtovani obseg proizvodnje pri kateri bi znižali ceno pa ni pretiran, 150000 osebnih avtomobilov letno.

### 4.3 Elektrodi

Obe strani polimernega elektrolita obdajata elektrodi. Elektroda, na kateri oksidira vodik, je anoda. Na katodi poteka redukcija kisika. Elektrodi sta skoraj vedno iz trdnega materiala.

Dobra elektroda mora izpolnjevati naslednje pogoje:

- visoka električna prevodnost (za elektrone)
- visoka mehanska obstojnost
- poroznost oziroma velika efektivna površina
- čim nižja cena

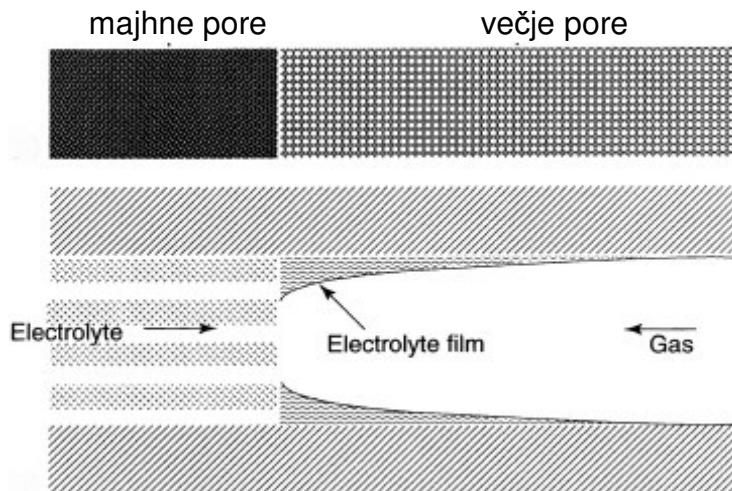
Prve elektrode v gorivnih celicah so morale ustrezati tudi dodatnemu kriteriju, da so delovale kot katalizator za pospeševanje kemijskih reakcij. Tako so za njihovo

izdelavo uporabljali platino, kar je gorivno celico močno podražilo. Danes elektrode le prevlečejo s tanko platinasto plastjo, elektroda sama pa tej plasti nudi trdno podlago in prevaja elektrone.

Dobra električna prevodnost je razumljiva, saj nočemo, da elektroda zmanjšuje električno moč, izgube pa so sorazmerne z upornostjo. Velika obstojnost materiala je pomembna vsaj zaradi dveh razlogov. Prvi je možnost izdelave zelo tanke elektrode (majhen volumen, masa, električni upor), drugi pa je povezan s poroznostjo. Kot smo že ugotovili v drugem poglavju je gostota električnega toka linearno povezana s površino, na kateri potekajo kemijske reakcije. Elektrodi zato naredimo porozni, kar pomeni, da sta zelo »grobi«, nagubani, oziroma skoraj fraktalne oblike. S tem povečamo stično površino polimernega elektrolita, goriva oziroma zraka in katalizatorja, s katerim je elektroda prevlečena. Več o katalizatorju bom povedal v naslednjem poglavju. Če elektroda ne bi bila dovolj mehansko trda, bi prišlo do manjših poškodb in bi se zmanjšala njena efektivna površina. To je drugi razlog za mehansko obstojnost. Nizka cena je nujna za konkurenčnost v serijski proizvodnji. Elektroda v primerjavi s polimernim elektrolitom in katalizatorjem trenutno ne predstavlja velikega stroška, zato cena ni tako zelo pomembna.

Na naslednji shemi si pogledjmo idealizirano trofazno mejo porozne elektrode, plina in elektrolita.

Shema 5: Idealizirana trofazna meja pri PEFC



Na shemi 5 je prikazano stičišče elektrolita, elektrode (pravzaprav katalizatorja s katerim je prevlečena) in goriva (plina). pomembno je, da je stična površina oziroma trofazna meja čim večja.

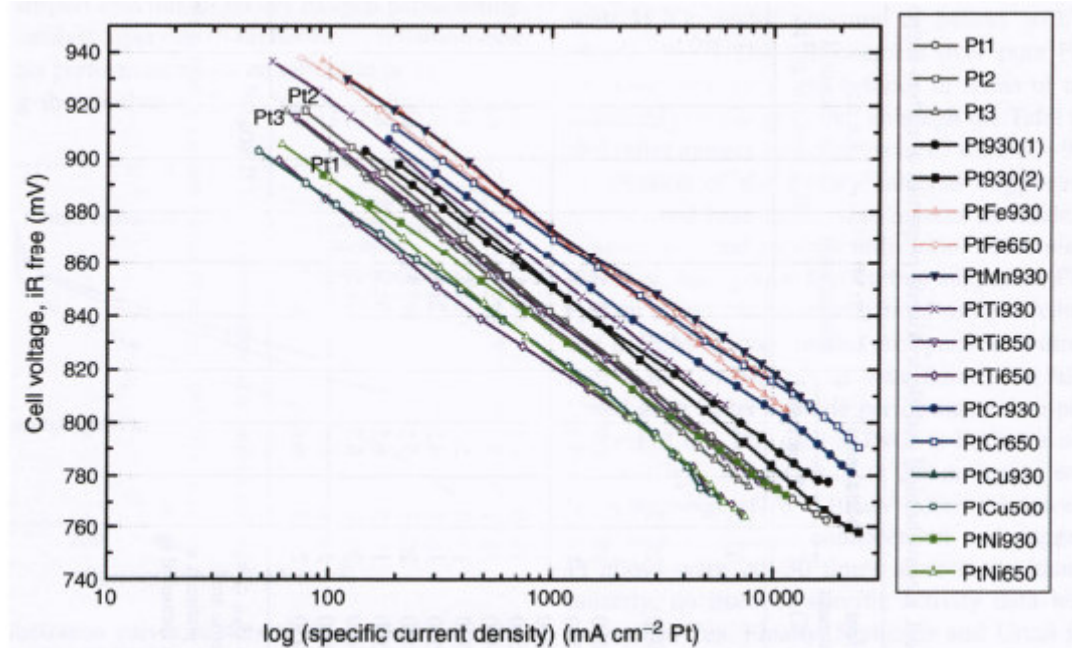
Ze elektrode pri PEFC se uporabljajo predvsem materiali iz ogljikovih vlaken. So dobro prevodni, trdni in poceni. Obenem omogočajo izdelavo poroznih struktur.

#### 4.4 Katalizator

Katalizator je snov, ki pospešuje kemijske reakcije. Zato sta elektrodi v gorivni celici prevelečeni s tanko plastjo primerne katalizatorja. Na katodi in anodi sta običajno različna katalizatorja. Debelina plasti nanosa je lahko zelo majhna, običajno meri le nekaj nm. Tako en gram katalizatorja uporabimo za prekritje več deset, ali celo sto, kvadratnih metrov efektivne površine elektrode. Katalizator mora biti obstojen, tehnologija nanosa na elektrode pa ne sme biti prezahtevna. Dobro se mora obnašati pri različnih obremenitvah, kot sta gostota električnega toka in temperatura. Na katalizatorju se ne sme nabirati preveč adsorbiranih materialov, ki zmanjšujejo efektivno površino.

Na katodi se običajno uporablja mešanica platine in ogljikovih vlaken. Običajno gledamo, pri kakšnem masnem deležu platine je katalizator najbolj učinkovit. Lahko se uporablja tudi kombinacije platine in drugih kovin kot so Ni, Cr, Ti, Cu in podobno. Naslednji graf prikazuje učinkovitost posameznih katalizatorjev.

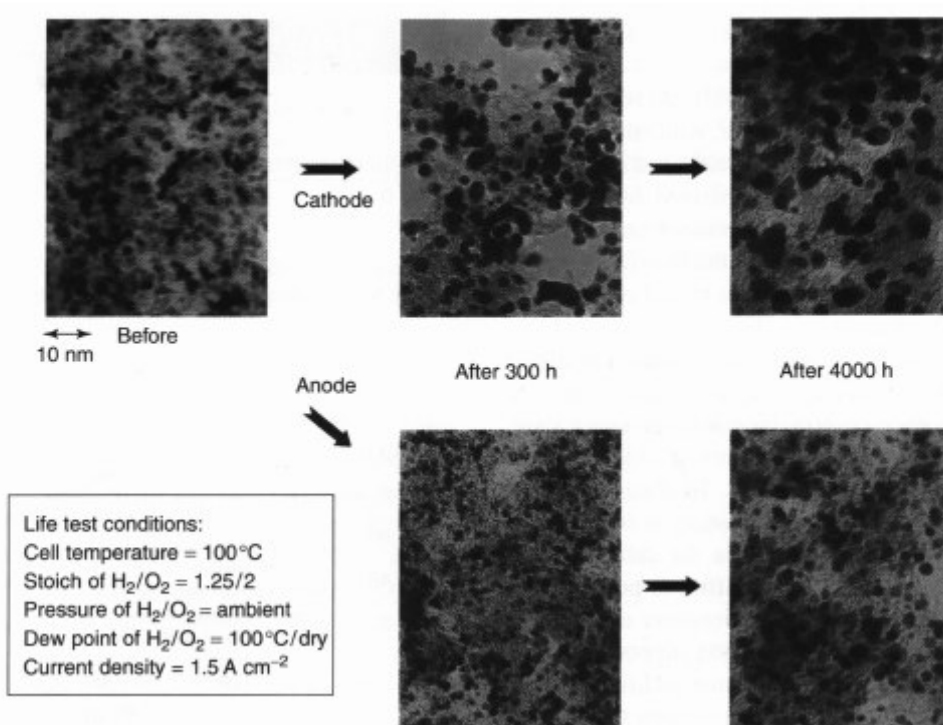
Graf 7: Napetost celice v odvisnosti od električnega toka pri različnih katalizatorjih. [3,469]



Različne barve in simboli prikazujejo učinkovitost različnih katalizatorjev. Očitno je, da je platina nepogrešljiv sestavni del katalizatorja in da z uporabo najbolj primerne pridobimo okoli 5% moči.

Anodni katalizator je podoben katodnemu, vendar je anodo potrebno zaščititi pred adsorbcijo CO. To se naredi z mešanico Pt in Ru, običajno v razmerju 1:2. Poglejmo si, slike površin katode in anode pred, med in po testiranju (shema 6, na naslednji strani).

Shema 6: Spremembe površin elektrod po testiranju. [3,484]



Na slikah vidimo drobce katalizatorja. Na začetku so drobci manjši, s časom obratovanja elektrod pa rastejo. Rast je še posebej očitna na katodi. Večji delci seveda pomenijo manjšo efektivno površino, kar slabo vpliva na moč gorivne celice. (Slike so narejene s tunnelskim elektronskim mikroskopom)

Razlog za učinkovitost platine, kot katalizatorja, ni povsem jasen. Obstaja več hipotez:

- primerne medatomske razdalje pri Pt in ugodna mesta za disociativno adsorbcijo kisika
- nastanek tako imenovanih Raneyevih površin
- velika obstojnost Pt
- ugodna orientacija ravnin
- elektronski efekt zaradi nepolnih d-orbital (posledica dopiranja Pt z drugimi kovinami)
- najbolj ugodna velikost delca za redukcijo kisika je 3 nm, čemur se najboklj približa ravno Pt

#### 4.5 Vmesniki (bipolarne plošče)

Vmesniki ali bipolarne plošče so plošče preko katerih na elektrodi dovajamo pline, ki reagirajo. Poleg tega morajo biti dobri električni in toplotni prevodniki, saj po njih teče električni tok in se odvaja toplota. Poskrbeti morajo tudi za odvajanje vode in ostalih produktov, ki nastanejo pri reakciji. Ključne kriteriji, ki jim mora ustrezati dobra bipolarna plošča so torej:

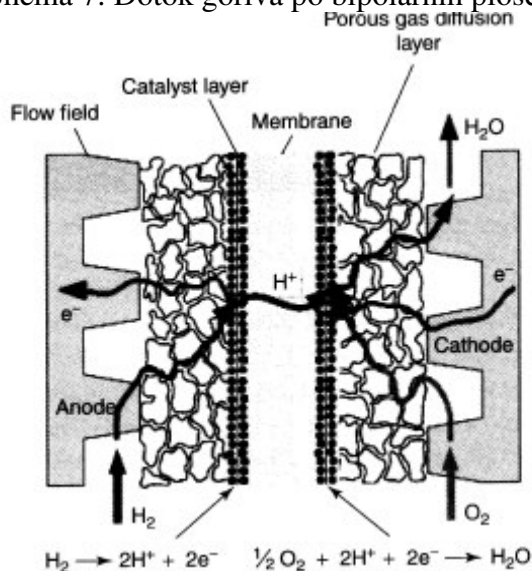
- dobra električna prevodnost ( $>10\text{S/cm}$ )
- dobra toplotna prevodnost ( $>20\text{W}/(\text{cm K})$ )
- zadrževanje plinov (dobro tesnenje) ( $<10^{-7}\text{mBar} \cdot \text{dm}^3 \text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ )
- majhna korozija v kislini, kisiku, ob prisotnosti vlage in pri povišanih temperaturah
- majhna teža in prostornina
- poceni materiali in proizvodnja

Omenjene vrednosti za električno in toplotno prevodnost so potrebne, da izgube zaradi električnega upora omejimo pod 3% in da je temperaturni gradient v celici čim manjši.

V preteklosti so se za bipolarne plošče uporabljali predvsem grafitni materiali, danes pa jim konkurirajo tudi kovine kot so nerjavno jeklo, titan, aluminij ali grafitni kompoziti. Vsak izmed materialov ima svoje prednosti in slabosti. Pri odločitvi kateri material je najbolj primerno uporabiti gre za kompromis med ceno, vzdržljivostjo in energijsko gostoto. Titan je dober prevodnik, z njim dosežeš visoko energijsko gostoto, vendar je drag in ne zdrži dolgo. Lahko ga sicer prevlečejo s tanko kovinsko plastjo in tako podaljšajo čas delovanja, vendar to izdelavo dodatno podraži in malenkostno poslabša ostale karakteristike celice. Aluminij ima podobne lastnosti kot titan, obenem pa je lažji in cenejši. Nerjavno jeklo je zelo vzdržljivo in poceni, dobro prevaja elektriko in toploto, njegova slaba stran pa je velika gostota in s tem manjša energijska gostota celice. Kompozitni materiali so solidni prevodniki, so vzdržljivi in poceni, a imajo slabo volumsko gostoto energije. Za različne potrebe (vojska, vesoljska tehnologija, električna vozila, elektrarne,...), so primerne različne rešitve. V avtomobilski industriji bodo verjetno, kljub slabši volumski moči, prevladovale PEFC z bipolarnimi ploščami iz grafitnih kompozitov.

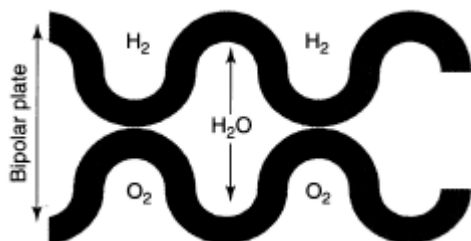
Sama oblika bipolarnih plošč je lahko različna. Predstavil bom nekaj načinov, kako gorivo pripelje do porozne elektrode.

Shema 7: Dotok goriva po bipolarnih ploščah in delovanje gorivne celice. [3,297]



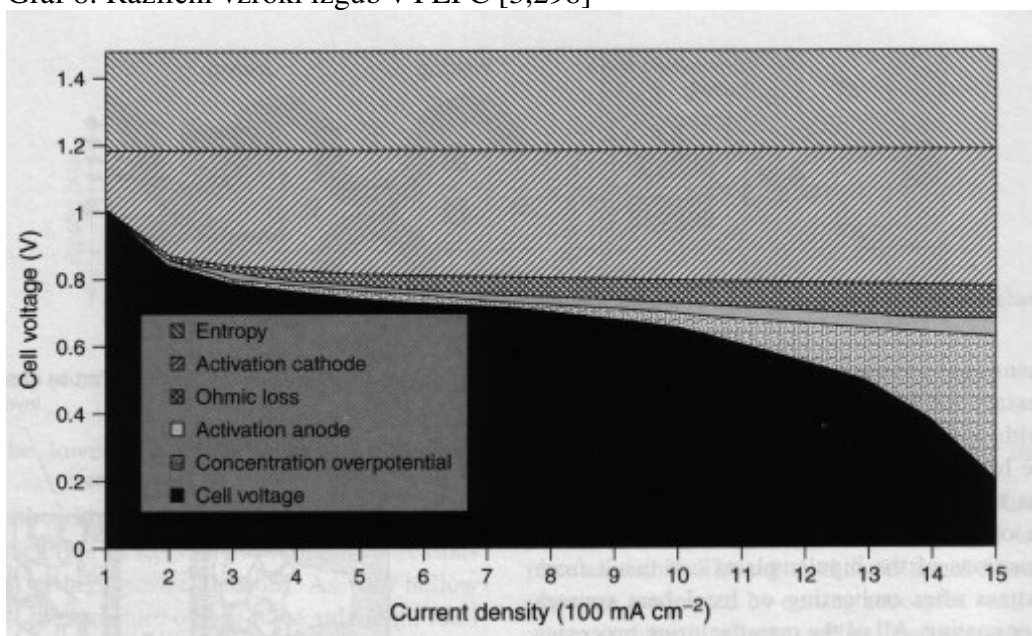
Na shemi 7 je prikazana postavitve bipolarnih plošč, preko katerih do elektrod dovedemo vodik in kisik. Označene so tudi bistvene komponente gorivne celice, zapisane kemijske reakcije, nakazana pa je tudi pot reaktantov in produktov. Vidimo, da sta bipolarni plošči zadolženi za dovajanje reaktantov in odvajanje produktov, obenem pa tudi skleneta električni krog.

Shema 8: Shematični prikaz bipolarne plošče[3,296]



Prikaz bipolarne plošče (ločenost kanalov za različne reaktante in produkte)

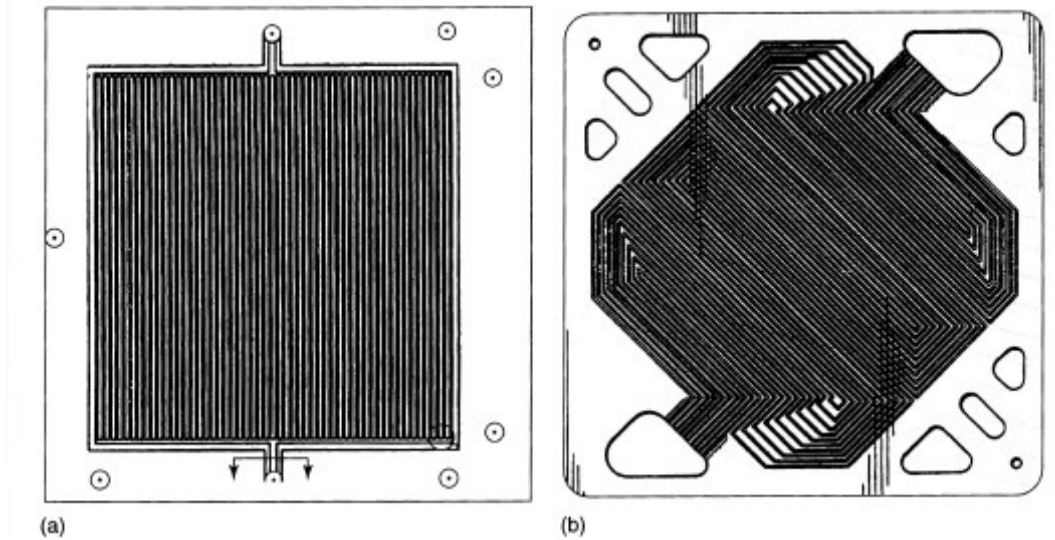
Graf 8: Različni vzroki izgub v PEFC [3,298]



Na ordinati je napetost celice, na abscisi pa gostota električnega toka. Vrh črnega območja predstavlja napetost celice pri pripadajočem toku, napetost deljena z 1.2 V je izkoristek glede na idealni izkoristek, napetost deljena z 1.45 pa izkoristek v primerjavi z energijsko vsebnostjo goriva.

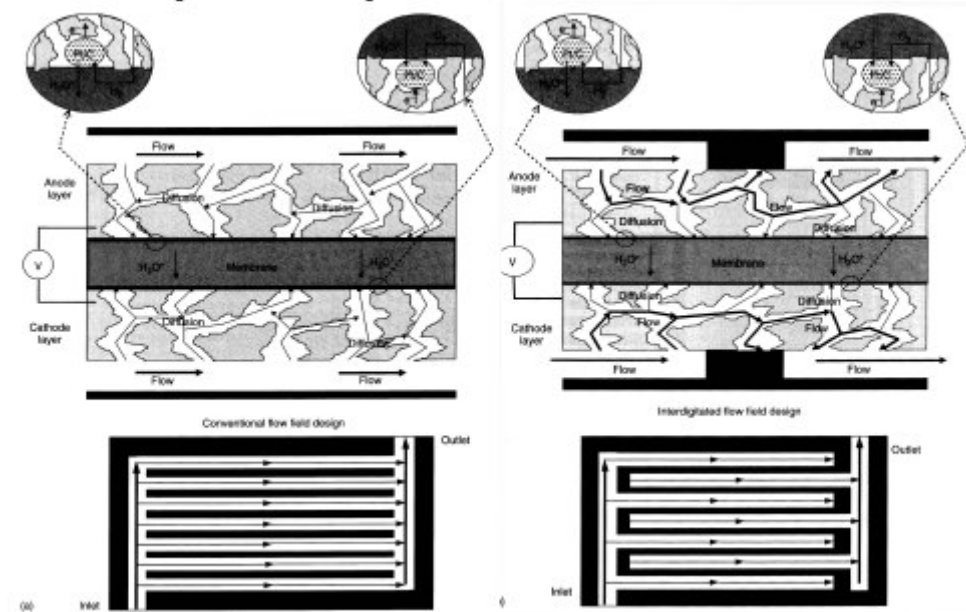
Graf 8 sem na tem mestu prikazal zaradi povezave z bipolarnimi ploščami. Nekatere izgube (aktivacija katode in anode ter koncentracijsko polarizacijo) lahko zmanjšamo z nastavitvijo tlaka pod katerim dovajamo reaktante in odvajamo produkte. Omske izgube v bipolarni plošči so običajno manjše, kot v polimerni membrani, vseeno pa je pri izdelavi bipolarnih plošč, potrebno iskati kompromis med stično površino kanalov za gorivo in produkte ter prevodnimi kontakti, kjer sklenemo električni krog (Glej tudi shemo 7 na prejšnji strani).

Shema 9: Primerjava starih in novih načinov speljevanja kanalov po bipolarnih ploščah [1,316]



Leva slika (a) prikazuje starejši način razporeditve kanalov na bipolarnih ploščah, desna (b) pa novejšega, pri katerem se gorivna celica bolj obnaša.

Shema 10: Podrobna primerjava starega in novega načina povezanosti kanalov z elektrodama [3,326 in 3,327]



Na levi shemi (a) je prikazan stari način povezave med kanali v bipolarni plošči in elektrodo. Tok plina nemoteno teče mimo porozne elektrode. V novem primeru (b) je plin prisiljen ubrati pot skozi elektrodo, kar poveča njegovo koncentracijo na mestih, kjer potekajo kemijske reakcije (trofazna meja), s tem pa se poveča učinkovitost gorivne celice. Na spodnjih slikah so kanali v bipolarni plošči prikazani še bolj shematično. Zgornje ovalne slikice prikazujejo dogajanje na trofazni meji.

#### 4.6 Trenutno stanje razvoja PEFC

Napredek zadnjega desetletja:

- Tanjše membrane, prehod iz 175 do 125  $\mu\text{m}$  na 50 ali celo 25  $\mu\text{m}$ .
- Zamenjava katalizatorja iz čiste platine na nanos platine na ogljikovem substratu. S tem zmanjšamo porabo Pt s 5 do 10  $\text{mg} / \text{cm}^2$  na manj kot 1  $\text{mg} / \text{cm}^2$ .

Danes lahko dosežemo napetost na celici 0,68 V pri toku 1  $\text{A} / \text{cm}^2$  in temperaturi 65 °C. Pomembna je tudi vzdržljivost gorivnih celic. Za uporabo v osebnih vozilih so zahteve med 3000 in 5000 urami, pri avtobusih pa okoli 20000 ur. Tem vrednostim se PEFC vztrajno približujejo in jih tudi že dosežajo. Specifična moč je blizu 1 kW/kg in preko 1 kW/l. Več o vseh karakteristikah pa je zbrano v sedmem poglavju.

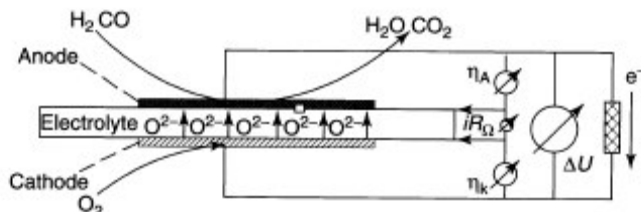
## 5. Visokotemperaturne celice tipa Solide Oxide Fuel Cell

### 5.1 Osnovne lastnosti SOFC

Visokotemperaturne celice delujejo na območju med 650 °C in 1000 °C, po nekaterih podatkih celo do 500 °C. Visoke temperature so potrebne zaradi višje ionske prevodnosti elektrolita, poveča pa se tudi hitrost kemijskih reakcij. Težave nastopijo predvsem zaradi različnih termičnih raztezkov materialov iz katerih je celica sestavljena.

Že samo ime trdni oksid (Solide Oxide) pove, da je elektrolit v trdnem agregatnem stanju. Ioni, ki prenašajo naboj po elektrolitu, so ioni kisika ( $O^{2-}$ ). Shema 11 prikazuje delovanje SOFC.

Shema 11: Delovanje SOFC [1,336]



Postavitev elementov je podobna, kot pri PEFC. Očitna razlika je nastajanje produktov (voda, ogljikov dioksid) na anodi in ne na katodi, kot je bilo to pri PEFC.

Slaba stran visokih temperatur je, poleg obremenitve materialov, tudi manjša sprememba Gibsove energije in s tem malo nižja napetost celice. Del energije se sprosti kot toplota in s tem poveča spremembo entropije in zniža teoretično najvišji možni izkoristek celice. Pri oksidiranju metana in drugih ogljikovodikov je razlika v entropiji manjša.

### 5.2 Trdni oksid

Funkcija trdnega oksida je ločevanje dveh plinov in prenos kisikovih ionov z ene elektrode na drugo. Lastnosti, ki jim mora ustrezati trdni oksid so naslednje:

- velika ionska prevodnost ( $0.1 \cdot \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  do  $0.01 \cdot \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
- majhna debelina (10 do 100  $\mu\text{m}$ ), odvisno od prevodnosti, tako da je padec napetosti pri gostoti toka  $1 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$  manjši od 0,1 V
- majhna prevodnost za elektrone. Približno velja, da 1% elektronske prevodnosti za 1% zmanjša napetost celice, tok pa zmanjša za več kot 5%.
- kemijska stabilnost materiala
- mehanska trdnost, predvsem zaradi raztezanja in krčenja ob velikih temperaturnih spremembah (Pomembno je, da imajo vsi uporabljeni materiali čim bolj podobne koeficiente termičnega raztezka.)
- nizka cena materialov (samih surovin) in enostavni (poceni) postopki obdelave

Do sedaj se je kot trdni oksid uporabljal predvsem tako imenovani z itrijem stabiliziran cirkonijev oksid ( $ZrO_2$ ). Itrija ( $Y_2O_3$ ) je v zmesi približno 8 do 10%. Namesto itrija se lahko uporabi tudi Ca ali Sc. Dopiranje je potrebno zato, da se primerna kristalna struktura (kubična) ohrani tudi pri temperaturah pod  $1000^\circ\text{C}$ .

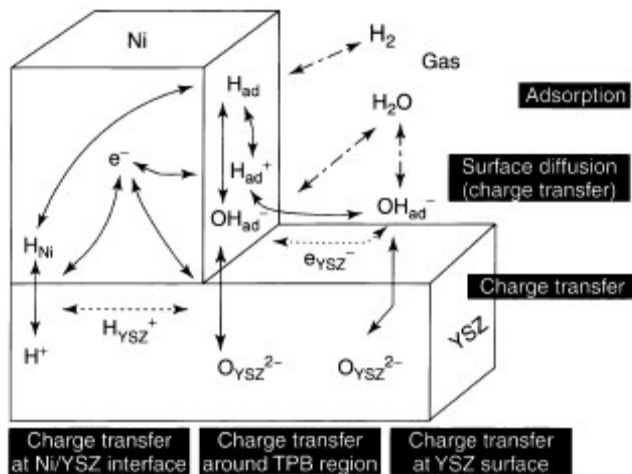
### 5.3 Elektrodi

Zahteve za lastnosti elektrod so naslednje:

- katalitska aktivnost (pospeševanje disociacije kisika na katodi in elektrokemijske oksidacije vodika, CO ali drugih ogljikovodikov na anodi)
- visoka prevodnost ( $>10 \cdot \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
- kemijska stabilnost materiala
- mehanska stabilnost in usklajenost termičnega raztezka z drugimi komponentami
- nizka cena

Za elektrode se običajno uporablja materiale, ki so podobni  $LaMnO_3$ . Kot pri vsaki gorivni celici, reakcije potekajo meji elektroda-elektrolit-gorivo. Spet je pomembna velika površina tega območja. Elektrodi je potrebno narediti čim bolj porozni, tako da reakcije potekajo tudi v notranjem delu. Kot anodni material se najpogosteje uporablja Ni/YSZ kompozit.

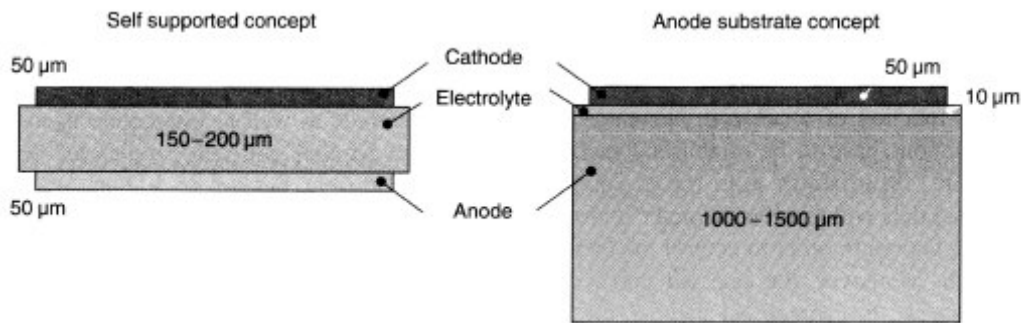
Shema 12: Možni elektrokemijski procesi na trofazni meji pri SOFC [1,339]



Najbolj poenostavljen način branja zgornje sheme bi bil: »Vodik se adsorbira na niklju, od druge elektrode pride kisikov ion, ki se na YSZ in niklju združi z dvema vodikoma in nastane voda.« Tega ne smemo jemati dobesedno, saj gre za ravnovesne kemijske reakcije.

Pri izdelavi SOFC se lahko odločimo za dva različna načina razmerja dimenzij elektrod in elektrolita. Starejša izvedba vsebuje tanki elektrodi ( $50\ \mu\text{m}$ ), vmes pa debelejša plast elektrolita ( $150$  do  $200\ \mu\text{m}$ ). Novejši način katerega prednosti so boljše mehanska stabilnost, delovanje pri nižjih temperaturah in odpornost proti staranju, pa sestavljata tanka katoda ( $50\ \mu\text{m}$ ) in elektrolit ( $10\ \mu\text{m}$ ) ter široka anoda ( $1000$  do  $1500\ \mu\text{m}$ ). Različni izvedbi prikazuje shema 13.

Shema 13: Različne dimenzije elektrod in elektrolita pri SOFC [4,1016]



Leva slika prikazuje elektrolit, ki je samopodporen, desna pa široko podporno anodo, na katero je nameščen elektrolit.

Prednost desne variante je boljše termična in mehanska vzdržljivost ter manjša upornost elektrolita, leve pa manjša teža in prostornina. Zadnje čase se večinoma uporablja načine nanosa elektrolita, ki je prikazan na desni strani.

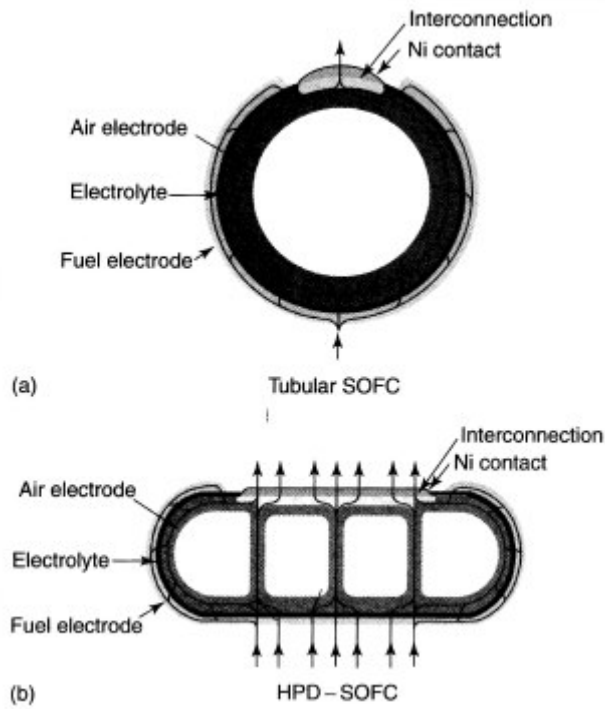
#### 5.4 Vmesniki (bipolarne plošče)

Vmesniki trenutno predstavljajo najdražji del SOFC gorivnih celic. Lastnosti, ki jim morajo ustrezati so podobne kot pri PEFC, bistvena razlika pa je temperaturna odpornost materialov, ki pri spremembah temperature okoli 800 K igra pomembno vlogo. Ključne lastnosti, ki jim morajo ustrezati bipolarne plošče uporabljene v SOFC so:

- temperaturna odpornost materialov in primerljivi termični raztezki z drugimi komponentami
- dobra električna prevodnost
- dobra toplotna prevodnost
- zadrževanje plinov (dobro tesnenje)
- majhna korozija
- majhna teža in prostornina
- poceni materiali in proizvodnja

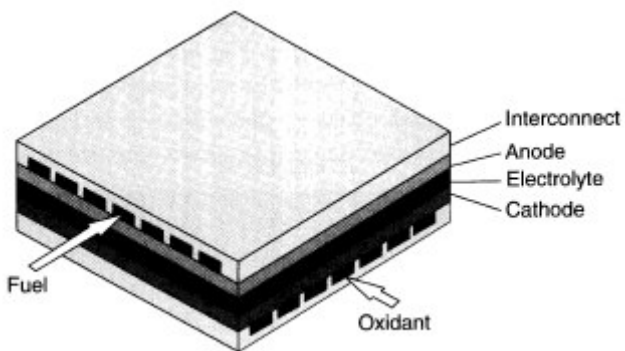
Pri SOFC poznamo dve osnovni obliki vmesnikov. Shema 14 prikazuje tubularno cilindrično obliko, shema 15 pa planarno.

Shema 14: Cilindrična (tubular) oblika SOFC in HPD SOFC [1,342]



Zgornja shema (a) predstavlja cilindrično obliko SOFC, kakršne izdelujejo danes, spodnja pa HPD (High Power Density) SOFC, ki bodo prišle v poštev v bližnji prihodnosti.

Shema 15: Ploska SOFC [1,343]



Na shemi 15 vidimo, kako se sestavi komponente SOFC pri planarnem načinu. Označeni so dotok goriva in oksidanta (zraka) ter elektrodi in elektrolit.

Materiali, ki se trenutno uporabljajo pri izdelavi posameznih komponent SOFC so predstavljeni v tabeli 5.

Tabela 5: Materiali komponent SOFC. Poudarjeni so tisti, ki so se že resno uveljavili. [4,1016]

Electrolyte	<b>YSZ</b> <b>ScSZ</b> CeO <sub>2</sub> (mod.)
Anode	LaGaO <sub>3</sub> (mod.) <b>Ni/YSZ</b> Ni/CeO <sub>2</sub> (mod.) Cu/YSZ Cu/CeO <sub>2</sub> /YSZ Ni/SrTi <sub>1-x</sub> Nb <sub>x</sub> O <sub>3</sub> Ni/La <sub>x</sub> Sr <sub>1-x</sub> TiO <sub>3</sub> Ni/(Y, Zr, Ti)O <sub>2</sub> Ni/(Y, Sc, Zr, Ti)C Ni/Sr <sub>2</sub> Ga NbO <sub>6</sub>
Anode substrate	<b>Ni/YSZ</b> Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ni/TiO <sub>2</sub> Ni/NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Cathode	<b>(La, Sr, Ca)MnO<sub>3</sub></b> <b>(La, Sr,Ca)CoO<sub>3</sub></b> <b>(Pr, Sr,Ca)MnO<sub>3</sub></b> La(Sr, Ca)FeO <sub>3</sub> La(Ni, Fe)O <sub>3</sub>
Interconnect, ceramic/metallic	<b>LaCrO<sub>3</sub>(mod.)</b> <b>Ferritic steel</b> <b>Cr-based alloys</b> <b>Austenitic steel</b>
Sealing	<b>Glass</b> <b>Glass ceramic</b> <b>Metallic gasket</b>

SZ je okrajšava za stabilni cirkonij.

## 6. Gorivo za gorivne celice

Pri obravnavi delovanja gorivnih celic in predstavitvi posameznih tipov smo že naleteli na gorivo, ki ga uporabljajo gorivne celice. V tem poglavju bom to področje predstavil bolj pregledno. Zanima me predvsem kakšna goriva lahko uporabljamo pri posameznih tipih gorivnih celic, kakšne so lastnosti goriv, kako jih shranjujemo in proizvajamo. V naslednjih poglavjih se bom dotaknil goriv, ki so trenutno najbolj perspektivna. Najprej bom opisal vodik v plinastem, nato v tekočem in trdnem agregatnem stanju, končal pa bom s produkcijo vodika iz tekočih ogljikovodikov. Pomemben je tudi ekološki vidik, kjer iščem razloge za razvoj novih tehnologij.

### 6.1 Pomembne lastnosti goriva

Najbolj učinkovite gorivne celice delujejo na vodik v plinastem stanju. Izjema so visokotemperaturne celice (npr. SOFC), ki lahko dobivajo energijo tudi iz ogljikovodikov in drugih goriv. V teh primerih nimamo težav z gorivom, saj sta tehnologija priprave ogljikovodikov in njihova distribucija že zelo razviti. Pri čistem vodiku pa naletimo na še ne popolnoma rešene težave shranjevanja v vozilu in pri distribuciji. Izbiramo lahko med shranjevanjem čistega vodika na vozilu samem (plinasto, tekoče ali vodik absorbiran v trdni snovi) in shranjevanjem v obliki ogljikovodikov, iz katerega pridobivamo vodik na vozilu samem. Parametri, ki so najbolj pomembni pri odločitvi za način shranjevanja goriva so očitni:

- energijska gostota (masna in volumska), pri čemer je potrebno upoštevati tudi maso oziroma prostornino posode za gorivo
- cena celotnega procesa priprave, shranjevanja, nastavitve in uporabe goriva
- nevarnosti pri nesrečah in splošni previdnostni ukrepi
- spremembe infrastrukture
- čas polnenja

### 6.2 Vodik v plinastem agregatnem stanju

Najprej si pogledjmo nekaj najbolj osnovnih podatkov o vodiku:

- pri običajnem zračnem tlaku je gostota vodika le  $0,09 \text{ kg} / \text{m}^3$
- vrelišče vodika je pri temperaturi  $-253^\circ\text{C}$  ali  $20 \text{ K}$
- sežigna toplota vodika je  $120 \text{ MJ} / \text{kg}$

Popolnoma jasno je, da moramo vodik v plinastem stanju shraniti pod dovolj visokim tlakom, če želimo doseči veliko energijsko gostoto. Pri velikih tlakih, zaradi odstopanja od idealne plinske enačbe, gostota plina ne raste več linearno s tlakom. Tako je razmerje gostot pri tlakih 700 in 200 barov le 2,7 in ne 3,5, kakor bi napovedala plinska enačba. Praktična posledica omenjenega dejstva je nesmotrnost shranjevanja pri tlakih dosti večjih od 700 barov. Trenutno so standardni tlaki shranjevanja 350 barov, 700 barni pa se počasi uveljavljajo. V naslednji tabeli si pogledjmo ključne podatke o vodiku pri različnih tlakih.

Tabela 6: podatki o vodiku [3,84]

Tlak [bar]	1,0132	200	400	700
Temperatura [K]	273,15	300	300	300
Gostota [ $kg / m^3$ ]	0,09	14,5	25,95	39,55
Gostota energije [MJ/kg]	120	120	120	120
Gostota energije [MJ/l]	0,0108	1,74	3,11	4,75

Posode, kjer je gorivo shranjeno pod visokim pritiskom so jeklene ali pa iz kompozitnih materialov. V naslednji tabeli si pogledjmo približne podatke o lastnostih različnih posod za gorivo.

Tabela 7: Povzetek lastnosti tipičnih posod za gorivo [3,87]

Količina\Material	Jeklo	Kompozit	Kompozit	Kompozit
Notranja prostornina [l]	50	50	50	50
Tlak [bar]	200	200	400	700
Premer [mm]	220	300	300	300
Dolžina [mm]	1600	1000	1000	1000
Teža [kg]	70	25	45	85
Shranjena energija v 50 l [MJ]	87	87	155,5	237,5
Shranjena energija v 50 l [kWh]	24	24	43	66
Masa shranjenega vodika [kg]	0,7	0,7	1,4	2
Specifična energijska gostota [kWh/kg]	0,35	0,96	0,96	0,78
Specifična energijska gostota [kWh/l]	0,48	0,48	0,86	1,32

Iz podatkov v zgornji tabeli je razvidno, da so kompozitne posode za gorivo boljše, predvsem kar zadeva masne gostote energije. Njihova glavna slabost je (zaenkrat še) cena. Masa same posode raste hitreje kot tlak, poleg tega pa gostota vodika raste počasneje kot tlak. Zato je masna gostota shranjene energije ugodnejša pri nižjih tlakih, volumska pa pri višjih.

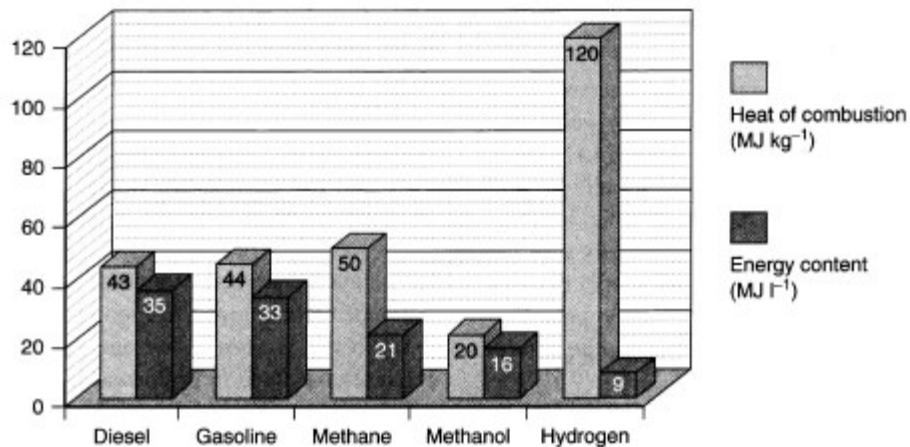
Zanimivo je tudi izračunati energijo, ki jo porabimo, da vodik stisnemo do visokih tlakov. Pri stiskanju do 700 barov in ob predpostavki, da pri stiskanju ne izgublamo energije, porabimo približno 5% energije, ki jo nato pridobimo iz shranjenega vodika. 5% ni zanemarljiv delež.

### 6.3 Vodik v tekočem agregatnem stanju

Težavi, da vodik pri običajnem tlaku zavzema veliko prostornino, se lahko izognemo z utekočinjanjem. Omenili smo že, da vodik vre pri temperaturi  $-253^{\circ}\text{C}$  oziroma 20 K. Če torej vodik ohladimo pod vrelišče, ga utekočinimo, in s tem zelo povečamo njegovo energijsko gostoto.

Naslednji graf prikazuje specifične energijske gostote različnih goriv v tekočem agregatnem stanju (graf 9 na naslednji strani).

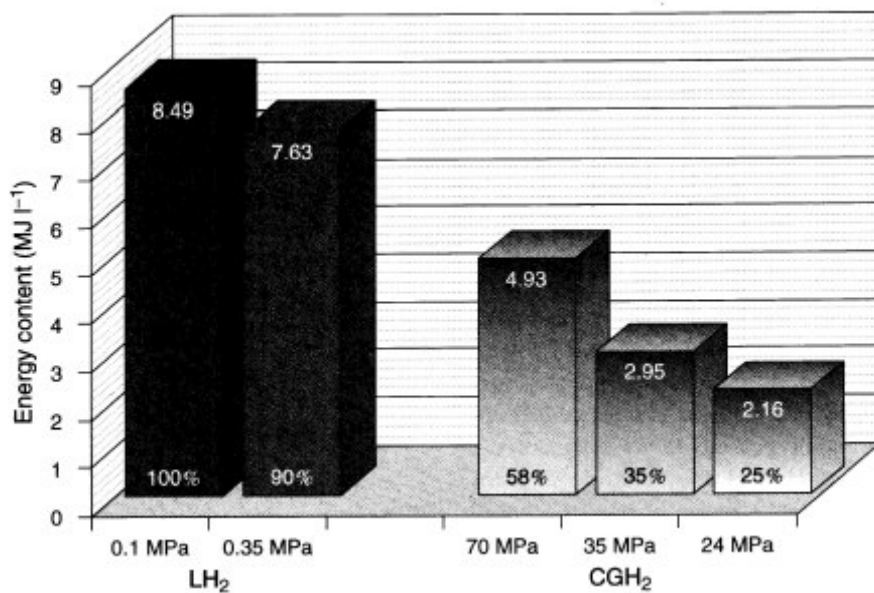
Graf 9: Energijska gostota posameznih goriv [3,90]



Prikaz energijskih gostot različnih goriv (masna in volumska). Podatki za vodik veljajo za tekoče agregatno stanje.

Tekoči vodik ima zelo veliko masno gostoto energije, a precej nižjo volumsko. To pomeni, da bi v vozilu posoda z gorivom zavzela več prostora, bila pa bi lažja. Če upoštevamo, da je izkoristek vozila z gorivnimi celicami precej večji od običajnih vozil z motorji na notranje izgorevanje, vidimo da tudi razlika v prostornini ni občutna. V primerjavi z vodikom pod visokim tlakom ima utekočinjeni vodik precej večjo energijsko gostoto (volumsko seveda, masna je enaka). Primerjavo prikazuje graf 10.

Graf 10: Primerjava energijske vsebnosti tekočega in plinatega vodika [3,91]



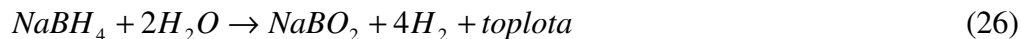
Na ordinati je vsebnost energije (MJ/l). Zgornja številka v vsakem stolpcu je absoluten podatek, spodnja pa delež glede na tekoči vodik pri normalnem zračnem tlaku.

Težava pri uporabi tekočega vodika je predvsem ohranjanje nizke temperature in polnenje posode z gorivom. Nizko temperaturo se doseže z izolacijo, trenutno stanje tehnologije pa je tako, da lahko vodik v posodi ostane do 12 dni, preden začne vreti in se s tem izgublja. Prva delujoča »črpalka« za dotakanje tekočega vodika deluje na Muenchenskem letališču. Ravno črpalne naprave so zelo zapletene, saj je potrebno poskrbeti za nepropustnost stika avtomobil-črpalka in za zelo dobro toplotno izolacijo.

Energija, ki jo potrebujemo, da vodik utekočinimo, je približno 30% celotne energijske vrednosti. V primerjavi s stisnjnim plinastim vodikom, kjer je ta delež energije okoli 10% je to precej več.

#### 6.4 Vodik v trdnem agregatnem stanju

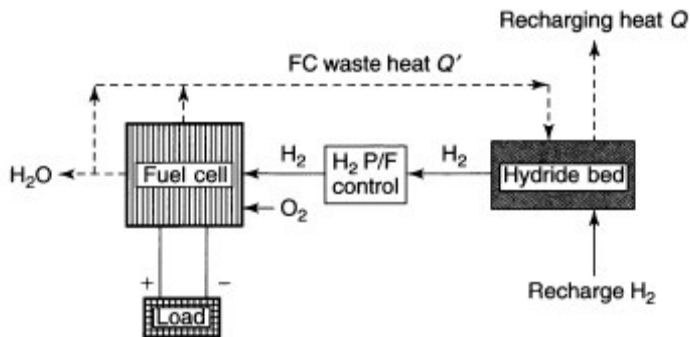
Vodik lahko shranjujemo tudi v trdnem agregatnem stanju. Ena možnost je shranjevanje znotraj nekaterih kovin, pri čemer kovinski hidrid reverzibilno hidrira ali dehidrira. Druga možnost pa je shranjevanje vodika v umetno pripravljenih »kemijskih hidridih«, ki ob reakciji z vodo sprostitjo vodik. Omenjena načina prikazujeta naslednji reakciji.



Namesto  $NaBH_4$  lahko uporabimo tudi  $CaH_2$  ali  $LiAlH_4$ .

Omejimo se le na prvo možnost, kjer je pojav reverzibilen. Kemijski hidridi bi namreč morali biti ponovno sintetizirani, preden bi jih na novo uporabili. Če hidridu dodamo toploto, nastaja vodik. Posodo z gorivom (posteljo hidrida), bi povezali v sistem z gorivno celico tako kot prikazuje naslednja shema.

Shema 16: Povezava gorivne celice in »hidridne postelje« [3,102]

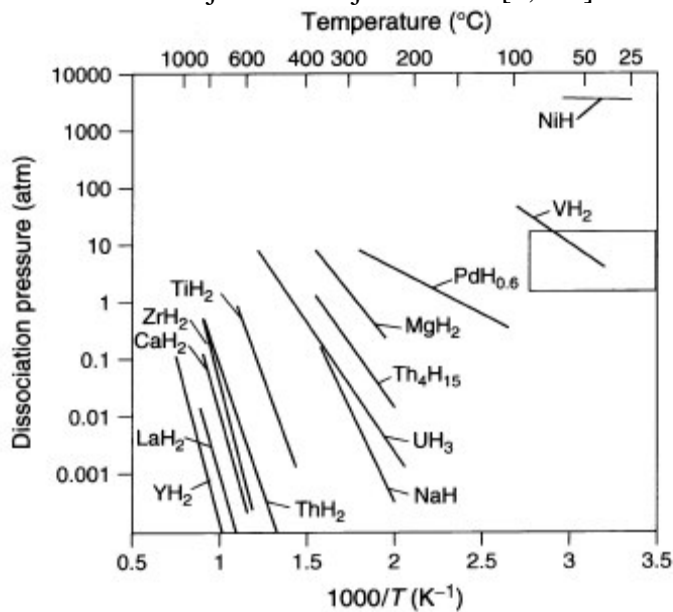


Hidridna postelja je z gorivno celico povezana preko vmesnika (H<sub>2</sub> P/F), ki nadzira tlak in uravnava dovajanje vodika iz hidridne postelje v gorivno celico. Odvečno toploto iz gorivne celice uporabi za gretje hidridne postelje in s tem sprošča potreben vodik. Ko v hidridni postelji zmanjka vodika ga je potrebno napolniti. Na shemi je prikazano tudi odvajanje vode in odvečne toplote.

Ker gorivne celice nimajo 100% izkoristka lahko nekaj odvečne toplote speljemo do hidridne postelje, kjer to toploto porabimo za vplinjaje vodika. Sistem sam po sebi dobro deluje, težava nastopi le pri zagonu mrzle postelje, ker je potrebno doseči dovolj visok tlak vodika v kratkem času. Dokler gorivna celica ne deluje, moramo uporabiti drugačen vir energije, npr. sekundarno baterijo.

Glavna težava pri uveljavitvi metalnih hidridov kot načinu shranjevanja vodika je masna neučinkovitost. Kovine so zelo težke in ni jih veliko, ki so primerne za shranjevanje in sproščanje vodika, pri običajnih temperaturah (0-100°C), kjer delujejo običajne gorivne celice (SOFC tu nismo upoštevali). Naslednji graf prikazuje temperaturna in tlačna območja, kjer poteka disociacija metalnih hidridov.

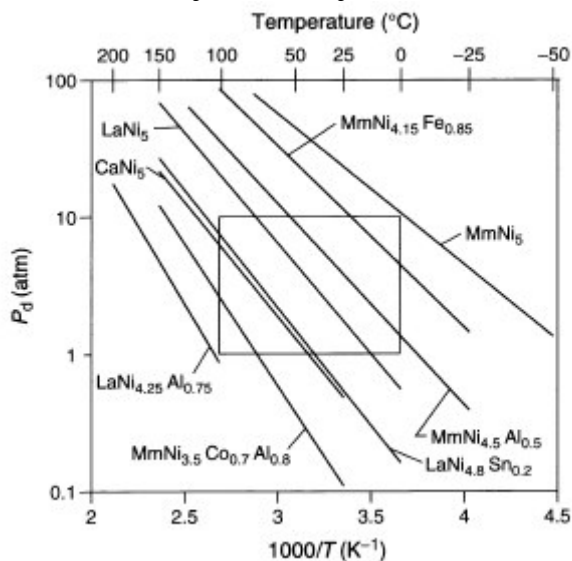
Graf 11: Območje disociacije hidridov [3,105]



Na ordinati je tlak v barih (logaritemsko merilo), na abscisi pa obratna vrednost temperature pomnožena s 1000. Območje, ki je označeno s pravokotnikom (desno na sredini višine) ustreza območju delovanja nizekotemperaturnih gorivnih celic.

Kot vidimo je od kovin primeren le vanadij. Različna podjetja so vložila veliko sredstev v razvoj drugih materialov, kjer bi lahko shranjevali vodik na uporabnem temperaturnem in tlačnem območju, so prišli do sledečih rezultatov (graf 12 na naslednji strani):

Graf 12: Območje disociacije hidridov [3,106]



Na ordinati je tlak v barih, na abscisi pa obratna vrednost absolutne temperature pomnožena s 1000. Območje znotraj notranjega pravokotnika je najbolj zanimivo za uporabo pri nizkotemperaturnih gorivnih celicah.

Snovi, ki bi lahko služile kot shranjevalec vodika, je kar nekaj. Težava je v tem, da je v optimalnem primeru masni delež vodika, ki se sprosti iz spojine, le 2%. To je bistveno slabši masni izkoristek, kot v primeru stisnjene plinastega vodika, kjer je delež blizu 10%.

Res je, da bi lahko uporabljali tudi snovi, ki so uporabne pri drugačnih pogojih (tlak, temperatura), a to bi zelo zapletlo (podražilo) celoten sistem, učinkovitost pa verjetno ne bi bila dosti boljša. Nikjer še nisem zasledil, kakšna je disociacija hidridov pod vplivom magnetnega ali električnega polja. Morda bi lahko z njima vplivali na disociacijo, kar bi pomagalo pri spremembi temperaturnega območja. Kakorkoli že, trenutno so bolj aktualni drugačni načini shranjevanja.

## 6.5 Ogljikovodiki in njihova pretvorba v vodik na vozilu samem

Vodik bi lahko pridobivali tudi iz tekočih ogljikovodikov. Tehnološko najbolj enostavna je pridelava iz metanola, saj ga lahko pridobivamo pri temperaturah okoli 250°C. Poleg tega je letna proizvodnja metanola kar velika, ocenjuje se na 28 milijonov metričnih ton. Trgovanje z metanolom poteka že po skoraj celem Svetu. Standardi in predpisi so dobro uveljavljeni, večjih ekoloških tveganj pa ni, saj je metanol hitro razgradljiv. Sicer je metanol strupen, se dobro meša z vodo in je brez vonja, zato bi ga bilo pri množični uporabi dobro obarvati, da se prepreči zastrupitve. Če metanol zmešamo z vodno paro in kot katalizator uporabimo baker, sprožimo reakcijo 27.



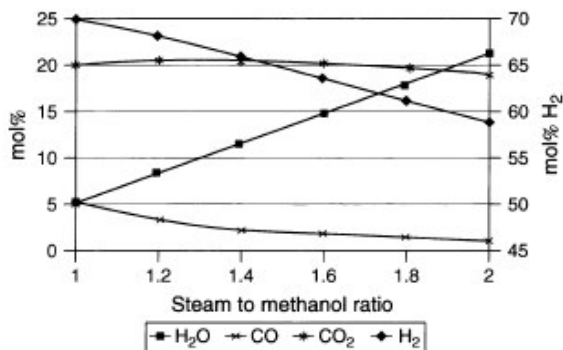
Reakcija je endotermna,  $\Delta H=49,6$  kJ/mol

Obenem ogljikov dioksid in vodik zreagirata v ogljikov monoksid in vodo.



Tudi ta reakcija je endotermna z  $\Delta H=41,2$  kJ/mol. Na naslednjem grafu si pogledjmo, kakšno je ravnovesje snovi pri zgornjih reakcijah.

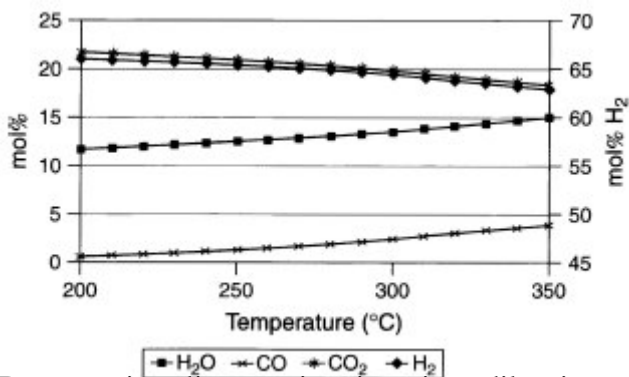
Graf 13: Delež posameznih plinov pri reformaciji, v odvisnosti od razmerja vodne pare proti metanolu (po reakcijah 27 in 28) [3,142]



Ravnovesje plinov pri formiranju vodika iz metanola. Na ordinati je molški delež posameznih snovi (skala za vodik je na desni strani). Z različnimi simboli so označeni različni plini. Na ordinati je razmerje deleža vodne pare proti metanolu. Temperatura je 280 °C, tlak pa 3 bare.

Vidi se, da je delež vodika precej visok, težave pa povzroča previsok delež CO. Že 50 ppm CO onemogoča normalno delovanje gorivnih celic (PEFC), zato je iz nastale mešanice CO potrebno odstraniti, preden pride do elektrode. Naslednji graf prikazuje deleže posameznih plinov (istih kot na prejšnjem grafu), v odvisnosti od temperature, pri kateri poteka reforming.

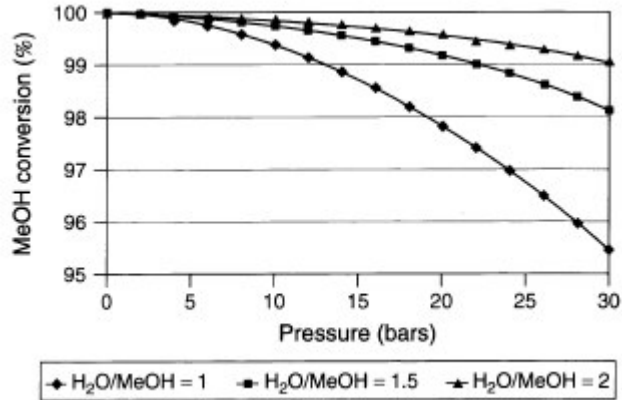
Graf 14: Delež posameznih plinov pri reformingu, v odvisnosti temperature (po reakcijah 27 in 28) [3,142]



Ravnovesje plinov pri pripravi vodika iz metanola. Na ordinati je molški delež posameznih snovi (skala za vodik je na desni strani). Z različnimi simboli so označeni različni plini. Na ordinati je temperatura izražena v °C. Razmerje vodne pare proti metanolu je 1.5, tlak pa 3 bare.

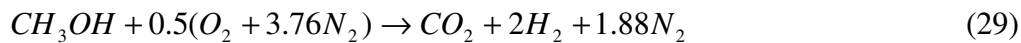
Z višanjem temperature se delež vodika manjša, delež CO pa povečuje. Pretvorba metanola je v temperaturnem območju 200-350 °C zelo visoka, od 99.83% do 99.99%. Poglejmo si še odvisnost deleža spremenjenega metanola v odvisnosti od tlaka pri treh različnih deležih razmerja vodne pare proti metanolu.

Graf 15: Delež reformiranega metanola v odvisnosti od tlaka (po reakcijah 27 in 28) [3,142]



Na ordinati je delež reformiranega metanola (%), na abscisi tlak v barih, tri krivulje pa ustrezajo različnim razmerjem vodne pare in metanola.

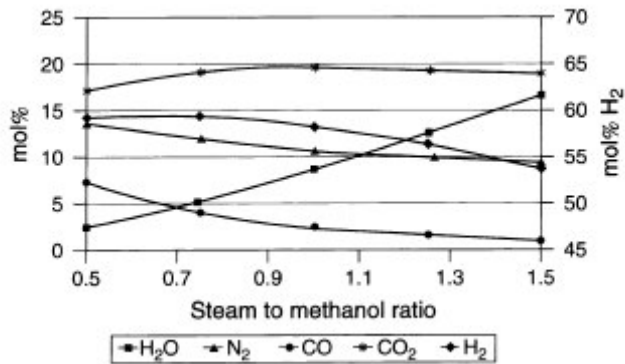
Reformerji metanola običajno delujejo pri tlaku, ki so malo višji od tlaka v gorivni celici. Le ti so okoli treh barov, kjer je pretvorba metanola zelo učinkovita. Poleg spajanja metanola z vodno paro (enačba 27), lahko uporabimo tudi zrak. Ob predpostavki, da zrak sestavljata le kisik in dušik lahko zapišemo naslednjo enačbo.



Ta reakcija je eksotermna z  $\Delta H = -192,3$  kJ/mol.

Metanol lahko torej reformiramo termično nevtrarno, če uporabimo primerno mešanico vodne pare in zraka. Odvisnost molskih deležev nastalih plinov prikazuje graf 16.

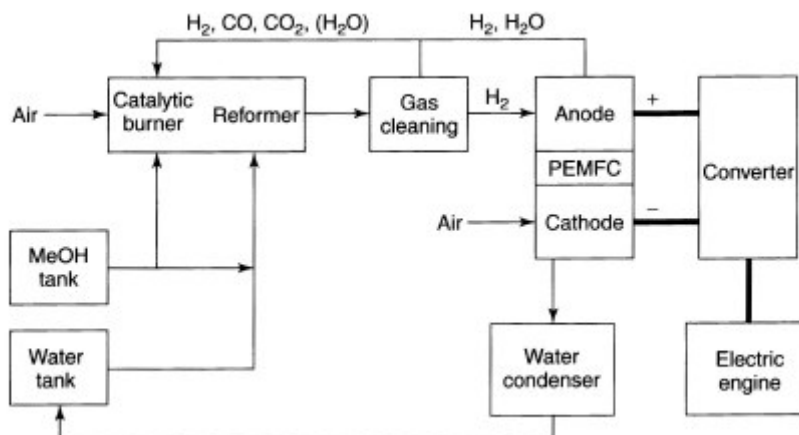
Graf 16: Molski deleži pri reformaciji metanola v odvisnosti od molskega razmerja kisika in metanola [3,142]



Na ordinati je molski delež (%), na abscisi molsko razmerje kisika in metanola, različne krivulje prikazujejo deleže različnih plinov.

Poglejmo si še shemo celotnega sistema pogona električnega motorja, pri uporabi reformerja metanola.

Shema 17: Vključitev reformerja metanola v sistem pogona elektromotorja. [3,143]



Shema prikazuje povezave med sistemi od posode z metanolom do električnega motorja. Z označenimi povratnimi zvezami je reformer zelo učinkovit.

Smernice, katerim mora ustrezati reformer so naslednje:

- majhna prostornina (750W/l)
- majhna masa (750W/kg)
- velika energijska učinkovitost (>80%)
- nizka cena (<10USD/kW)
- nizek in stabilen padec tlaka
- zadovoljiv delež pretvorbe metanola
- majhen delež nastalega CO (10ppm pri konstantni obremenitvi, 100ppm pri spremembah obremenitve)
- kratek čas zagona (<30s)

- hiter odzivni čas (10s od 10% do 90% moči)
- enostavnost proizvodnje
- enostavnost nanosa katalizatorja
- vzdržljivost (>5000 h)

Dosedaj so uspešno testirali več metanolskih reformerjev v različnih močnostnih razredih. Motorola in Casio pri nizkih močeh (1 do 40 W), IdaTech pri 5 kW in DaimlerChrisler pri 50 kW. Več o trenutnem stanju tehnologije je zbrano v poglavju o trenutnem stanju razvoja.

## **6.6 Povzetek o gorivih**

Prehod na nova goriva je ena izmed glavnih ovir pri uveljavitvi električnih vozil. Izgradnja novih ali posodobitev obstoječih »črpalk«, je zaradi tehnoloških zahtev v povezavi z novimi gorivi zamudna in draga.

Glede na trenutno mrežo »črpalk«, je najbolj enostavno uporabljati metanol, ki je najbolj podoben sedanjim gorivom. Vodik v plinastem ali tekočem stanju za seboj potegneta cel kup dodatnih tehnoloških problemov. Metalni hidridi bi bili enostavni za distribucijo, a imajo ob sedanji tehnologiji preslabo masno gostoto razpoložljivega vodika. Glede tega je najboljši tekoči vodik, zelo blizu pa mu sledi metanol (upoštevajoč tudi maso posode, kjer je gorivo shranjeno). Pri volumski gostoti je podobno, le metanol je ugodnejši kot tekoči vodik. Izkoristek gorivne celice je najboljši pri vodiku v plinastem stanju, vendar so izkoristki zadovoljivi tudi pri drugih gorivih (še vedno precej boljši od motorjev na notranje izgorevanje). Glede na vse omenjeno se zdi, da bo odločitev padla med metanolom in vodikom pod visokim pritiskom.

## 7. Trenutno stanje razvoja gorivnih celic in ekonomski vidiki

Na tem mestu bom predstavil konkretne podatke o karakteristikah obstoječih gorivnih celic in prototipnih avtomobilov. Parametri, ki me zanimajo pri gorivnih celicah so predvsem moč, masa, prostornina teža in izkoristek. Pri avtomobilih pa še doseg (prevožena razdalja z enkratno zalogo goriva), najvišja hitrost in poraba ter tip goriva. Ker so podatki zbrani iz različnih virov, nekateri parametri ponekod manjkajo, ponekod pa podajam še druge koristne podatke.

### 7.1 Primerjava osnovnih karakteristik PEFC in SOFC

V naslednji tabeli so zbrani podatki o osnovnih lastnostih PEFC in SOFC.

Tabela 8: Primerjava osnovnih lastnosti PEFC in SOFC [16,17,18,19,21]

Tip	Elektrolit	Temperatura delovanja	Izkoristek	Gostota energije	Gorivo	Reforming	Stanje razvoja	Materiali	Aktualne teme	Uporaba
PEFC	Polimerna membrana	50-100 °C	35-55%	3.8-13.5 kW/m <sup>2</sup> in 1kW/l	H <sub>2</sub>	Zunanje	Prototipi	Platinast katalizator	50 ppm CO uniči katalizator	Avtomobili, avtobusi,...
SOFC	Keramika iz cirkonijevih oksidov	500-1000 °C	50-65% z 75% uporabo odvečne toplote	1.5-5 kW/m <sup>2</sup>	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> / ostali ogljikov odiki	Zunanje ali notranje	Prototipi	Keramika	Temperatura in mehanska vzdržljivost materialov	Predvsem večje moči. Elektrarne-Toplarne, Tovornjaki,...

Za primer PEFC, uporaben v avtomobilski industriji, bom navedel podatke gorivne celice BALLARD MARK 902 [23]. Nazivna moč je 85 kW, masa 96 kg, prostornina 75 l, tlak zraka in vodika sta med enim in dvema baroma.

Glede na vse omenjene razlike med tipom PEFC in SOFC se zdi, da je uporaba PEFC primernejša za aplikacije v industriji manjših električnih vozil, SOFC pa pri večjih vozilih, kot so tovornjaki, avtobusi in podobna vozila. Težava PEFC je predvsem v trenutni visoki ceni polimernih membran in platine ter pri oskrbi s čistim vodikom. SOFC imajo veliko prednost v možnosti uporabe različnih goriv, težave pa izvirajo iz termično mehanskih obremenitev materialov. Keramike, ki jih trenutno uporabljajo so še zelo drage in ne povsem zanesljive. Te težave bodo v bližnji prihodnosti zanesljivo rešene. Temperaturno območje delovanja SOFC se namreč premika proti nižjim temperaturam, kjer obremenitve materialov niso več tako velike. Na območju pod 500 °C, se bo lahko uporabljalo tudi kovine, kar bo proizvodnjo dodatno pocenilo. Z nižanjem temperature pa se bo nižal tudi čas zagona gorivne celice. Čas zagona pri avtobusih ali tovornjakih ne predstavlja omembe vredne ovire, pri osebnih avtomobilih pa bi se zadevo lahko rešilo z daljinskim upravljalcem, s katerim bi voznik vključil segrevanje gorivne celice, ko bi bil na poti k avtomobilu.

Trenutno večina prototipnih električnih avtomobilov uporablja PEFC, v prihodnosti pa lahko pričakujemo, da se bo delež SOFC povečal.

## 7.2 Cene gorivnih celic

Gorivne celice ne bodo namenjene le avtomobilski industriji, ampak tudi proizvajalcem električne energije ter napajanju manjših elektronskih naprav (prenosni računalniki, mobilni telefoni, kamere,...). Cene, do katerih morajo pasti gorivne celice, da bodo komercialno zanimive za široko množico uporabnikov, so odvisne od namena uporabe. Naslednja tabela prikazuje odvisnost ciljne cene od namena uporabe.

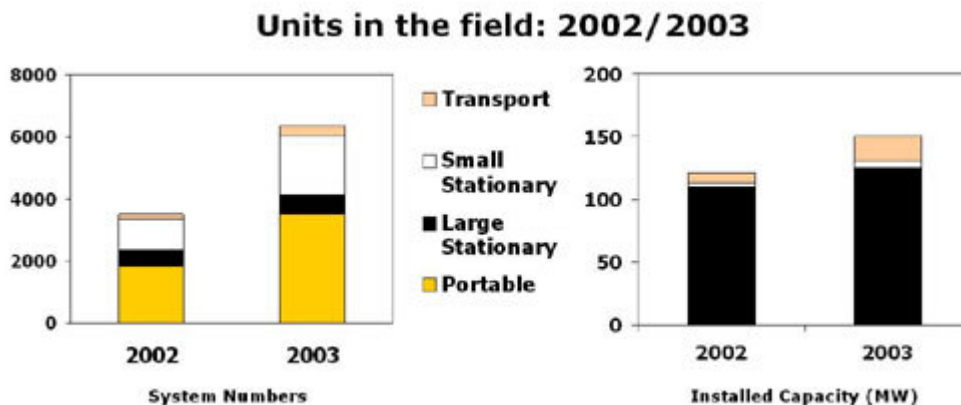
Tabela 9: Ciljna cena za različne načine uporabe. [20]

Uporaba	Cena za komercialno uspešnost
Transport	\$50 za kW
Stacionarne elektrarne	\$1000 do \$1500 za kW
Majhne prenosne naprave	\$5,000 do \$10,000 za kW

Jasno je, da je cena za kW energije pri manjši prenosni napravi lahko večja, saj absolutno gledano ne predstavlja velikega stroška. Pri velikih stacionarnih elektrarnah pa je višja cena posledica daljše dobe delovanja in nižjih stroškov goriva. Tako avtomobilska industrija predstavlja najbolj kritično področje, glede nižanja cen gorivnih celic.

Število narejenih gorivnih celic, glede na način uporabe in deleži moči, ki jih le te proizvajajo, so prikazani na naslednjem grafu. Podatki veljajo za leti 2002 in za začetek leta 2003.

Graf 17: Število in skupna moč različnih tipov gorivnih celic, glede na namen uporabe. [21]



Levi graf prikazuje število narejenih komponent v letih 2002 in začetku 2003, desni pa moč posameznih tipov. Jasno je, da kljub dejstvu, da je večjih elektraren manj po številu, prevladujejo po moči.

Trenutna cena gorivnih celic za avtomobilsko industrijo ni natančno določena. Vse gorivne celice so še v prototipni fazi izdelave in jih proizvajalci še ne tržijo na velikih trgih. Razlog za to so verjetno zelo visoke cene. Pri večini proizvajalcev raje omenjajo ciljne cene, po katerih nameravajo prodajati svoje izdelke.

Ballard na primer trenutno ocenjuje cene svojih gorivnih celic na 300 USD/kW, leta 2008 pa nameravajo doseči ceno 120 USD/kW. To bi za 50kW gorivno celico pomenilo 6000 USD, kar je realno konkurenčna cena. Zavedati se je potrebno, da bodo zmogljivosti avtomobila s 50kW gorivno celico dosti boljše kot sedanji 50kW avtomobili na notranje izgorevanje. Razlog je v sekundarni bateriji, regenerativnem zaviranju, velikem navoru elektromotorja, direktnem pogonu in podobnem.

Pri NASI je bila cena prvih gorivnih celic v sedemdesetih letih prejšnjega stoletja, nezaslišano visoka, kar 500,000 USD/kW. To je posledica začetnih stroškov razvoja takrat popolnoma nove tehnologije. Današnje ocene cen so različne, gibljejo pa se med 300 in 500 USD/kW [24].

### **7.3 Cena vodika**

Trenutna cena vodika je približno 26 USD za kilogram [22]. To pomeni da 1 kWh električne energije pridobljene iz vodika stane 0,78 USD, brez upoštevanih izgub gorivne celice in 1,56 USD, s predpostavljenim 50% izkoristkom. Porabo vodika na prevoženih 100km lahko ocenimo kot približno 20 kWh (20 kW moči zaradi premagovanja zračnega upora (z že upoštevanimi izgubami gorivnih celic) in 1h vožnje 100 km/h). Na 100 km torej električni avtomobil porabi približno 0.6 kg vodika, kar stane okoli 15 USD ali 3000 SIT. Ta cena je za enkrat še višja, kot cena goriva. Ob porabi 8 litrov bencina na 100 km in trenutni ceni okoli 180 SIT, so stroški za prevoženih 100 km dobrih 1400 SIT ali približno polovico manj, kot pri električnem avtomobilu.

Upoštevati pa je potrebno, da se bo v prihodnosti, ob povečani porabi vodika, njegova cena drastično znižala. Dolgoročno gledano se bo verjetno uveljavila elektroliza, kot vir energije pa sončna energija. Če bi vodik pridobivali z elektrolizo bi ob trenutni ceni kWh električne energije 16 SIT, lahko računali ceno 1 kWh energije iz vodika kot približno 2 do 3 krat večjo. Predpostavili smo veliko proizvodnjo in izkoristek okoli 1/2 pri pretvorbi električne energije v vodik. Taka cena pa bi pomenila ceno okoli 800 SIT za vsakih 100 prevoženih kilometrov, kar je pol manj, kot cena motorja na notranje izgorevanje. Zavedati se je tudi potrebno, da bo fosilnih goriv zmanjkalo (čez npr. 50 do največ 100 let), elektroliza vode in s tem pridobivanje vodika pa je neomejeno.

Trenutna cena prevoza z električnim vozilom na vodik je približno dvakrat dražja od vožnje z motorji na notranje izgorevanje. V prihodnosti pa obstajajo realne možnosti, da se bo vodik pocenil, s tem pa bi vožnja postala za približno polovico cenejša, kot je trenutna cena vožnje z bencinskimi motorji.

### **7.4 Prototipi električnih avtomobilov**

V naslednji tabeli so prikazane osnovne karakteristike prototipnih električnih avtomobilov različnih avtomobilskih znamk.

Tabela 10: Osnovne karakteristike prototipnih avtomobilov različnih znamk.[5,147]

Features	Daimler-Chrysler	Daimler-Chrysler	General Motors
Vehicle	NECAR 4A	NECAR 5	HydroGen1
Platform	A-Class	A-Class	Opel Zafira
Body Style	4-Door	4-Door	Van
Overall Length	3.57 m	3.57 m	4.32 m
Curb Weight	1750 kg	1430 kg	1570 kg
Comparable ICE weight	1190 kg	1190 kg	1393 kg
Fuel	Compressed H <sub>2</sub>	Methanol	Liquid H <sub>2</sub>
Fuel Pressure	35 MPa	--	--
Range	190 km	480 km	400 km
Top Speed	145 km/h	150 km/h	135 km/h
Fuel Cell	Ballard Mark 900	Ballard Mark 900	GM 60 kW PEMFC
Electric Motor	55 kW	55 kW	56 kW
Features	Ford	Ford	Mazda
Vehicle	Focus FCV	Focus FCV	Premacy
Platform	Ford Focus	Ford Focus	Premacy
Body Style	4-Door Sedan	4-Door Sedan	5-Door Sedan
Overall Length	4.34 m	4.34 m	4.35 m
Curb Weight	1727 kg	1769 kg	1850 kg
Comparable ICE weight	1180 kg	1180 kg	1630 kg*
Fuel	Compressed H <sub>2</sub>	Methanol	Methanol
Fuel Pressure	24 MPa	N/A	N/A
Range	160 km	-	-
Top Speed	128 km/h	128+km/h	124 km/h
Fuel Cell	Ballard Mark 900	Ballard Mark 901	65 kW Ballard Mark 901
Electric Motor	67 kW	65 kW	65 kW
Features	Volkswagen	Honda	Toyota
Vehicle	Bora Hymotion	FCX-V3	FCHV-4
Platform	Volkswagen Jetta	EV Plus	Highlander
Body Style	4-Door Sedan	2-Door	SUV
Overall Length	4.38 m	4.05 m	2.72 m
Curb Weight	N/A	1750 kg	N/A
Comparable ICE weight	1355 kg	1630 kg*	1636 kg
Fuel	Liquid H <sub>2</sub>	Compressed H <sub>2</sub>	Compressed H <sub>2</sub>
Fuel Pressure	--	25 MPa	25 MPa
Range	355 km	180 km	250 km
Top Speed	145 km/h	130 km/h	150 km/h
Fuel Cell	Ballard Mark 900	Ballard Mark 900	90 kW PEMFC
Electric Motor	67 kW	75 kW	80 kW

Hitro se opazi, da je glavna težava električnih vozil iz tabele 10, majhen doseg (range). To težavo bodo odpravile boljše posode za gorivo (do tlaka 70 MPa ali 700 barov) in napredek v tehnologiji SOFC, ki lahko uporabljajo tudi tekoča goriva.

## 8. Zaključek

Razvoj gorivnih celic je prišel že tako daleč, da bodo v nekaj letih gorivne celice lahko začele nadomeščati motorje na notranje izgorevanje. Med gorivnimi celicami samimi prevladujeta tipa PEFC in SOFC. Pri obeh tipih se raziskovalci srečujejo predvsem s težavami pri izbiri primernih materialov.

Pri nizkotemperaturnih gorivnih celicah tipa PEFC je največja ovira v ceni katalizatorja (Pt) in polimernih elektrolitov. Poleg tega pa bi za širšo uporabo potrebovali novo mrežo distributerjev vodika, kar predstavlja ekonomske in tehnološke težave.

Visokotemperaturne celice tipa SOFC so v veliki prednosti zaradi možnosti uporabe različnih tekočih goriv, tako da so težave z distribucijo goriva bistveno manjše. Večji problem spet predstavljaja izbira materialov, ki morajo biti odporni na visoke temperature in morajo biti dovolj trdni. Trenutno uporabljajo različne keramike, ki pa so še zelo drage. Pomembno je, da imajo vsi uporabljeni materiali podobne termične raztezke, sicer pri spremembah temperatur prehitro počijo. Z nižanjem delovne temperature pri SOFC, se manjšajo tudi težave z odpornostjo materialov.

Za učinkovito delovanje vseh gorivnih celic je pomembno učinkovito dovajanje goriva in odvajanje produktov ter čim večja površina trofazne meje (elektroda, elektrolit, gorivo), na kateri potekajo kemijske reakcije. Pri aplikacijah v avtomobilski industriji je potrebno izbrati lahke in trdne materiale, ki niso predragi.

Nizkotemperaturne celice se bodo uveljavile predvsem pri manjših vozilih (osebni avtomobili, motorji,...), visokotemperaturne pa pri večjih (avtobusi, tovornjaki) in pri stacionarnih proizvajalcih elektrike ter toplarnah.

Trenutno je cena gorivne celice v razredu nekaj 10 kW, okoli 300 do 500 USD/kW. To je še preveč za tržno uspešnost, vendar proizvajalci napovedujejo znižanje cene do okoli 100 USD/kW v naslednjih nekaj letih.

Fosilnih goriv nezadržno zmanjuje, razvoj gorivnih celic pa tudi nezadržno napreduje, tako da je samo vprašanje časa, kdaj bodo gorivne celice nadomestile motorje na notranje izgorevanje. Njihove bistveno prednosti so boljši izkoristek in čistejše delovanje. V primeru manjših stacionarnih elektrarn je prednost tudi v temu, da trošijo gorivo le v primeru, ko uporabnik potrebuje električno energijo, turbine v elektrarnah pa delujejo vseskozi, saj zagotavljajo željene nazivne moči. Kateri tip gorivnih celic bo namenjen določeni uporabi pa bo verjetno odvisno od glavnih proizvajalcev in njihovih ekonomskih interesov. Ni nujno, da se bo obdržal tehnično najboljši izdelek, ampak verjetno ekonomsko najperspektivnejši.

Poleg cenovnih problemov in težav pri shranjevanju goriva bo zelo težaven bo tudi prehod na novo tehnologijo (enosmerni električni tok). Uveljavljanje gorivnih celic se bo zato začelo postopoma. Pravzaprav se je že začelo!

## 9. Viri

### Literatura:

1. Handbook of Fuel Cells, VOLUME 1, Vielstich, Lamm, Gasteiger; Willey 2003
2. Handbook of Fuel Cells, VOLUME 2, Vielstich, Lamm, Gasteiger; Willey 2003
3. Handbook of Fuel Cells, VOLUME 3, Vielstich, Lamm, Gasteiger; Willey 2003
4. Handbook of Fuel Cells, VOLUME 4, Vielstich, Lamm, Gasteiger; Willey 2003
5. Fuel Cells Power for Transport 2002; Society of Automotive Engineers, 2002
6. Fuel Cell Technology Handbook, Gregor Hoogers; CRC Press LLC, 2003
7. Physical Chemistry, Ira N. Levine; McGraw-Hill, 1995
8. Fundamentals of Electrochemical Science, Oldham, Mylard; Academic Press 1994
9. Electrochemistry, Hamann, Hamnett, Vielstich; Willey, 1998
10. Electrolyte Solutions, Robinson, Stokes; Dover Publications, 2002
11. Fizika 1. del, Janez Strnad, DMFA Slovenije, 1995
12. Fizika 2. del, Janez Strnad, DMFA Slovenije, 1995
13. Fizika 3. del, Janez Strnad, DMFA Slovenije, 1998
14. Fizika 4. del, Janez Strnad, DMFA Slovenije, 1998
15. Toplota, Ivan Kuščer, Slobodan Žumer, DMFA Slovenije, 1987

### Internetni naslovi:

- 16 <http://www.benwiens.com/energy3.html#energy1.10>
- 17 <http://www.dodfuelcell.com/fcdescriptions.html>
- 18 <http://americanhistory.si.edu/csr/fuelcells/index.htm>
- 19 <http://www.h2fc.com/table.html>
- 20 [http://solstice.crest.org/hydrogen/hydrogen\\_fuelcell\\_pricepoints.html](http://solstice.crest.org/hydrogen/hydrogen_fuelcell_pricepoints.html)
- 21 [http://www.jxj.com/magsandj/cospp/2003\\_04/fuel\\_cells.html](http://www.jxj.com/magsandj/cospp/2003_04/fuel_cells.html)
- 22 <http://www.islandnet.com/~hburke/hydrogen.htm>
- 23 [http://www.ballard.com/pdfs/Mark\\_902.pdf](http://www.ballard.com/pdfs/Mark_902.pdf)
- 24 <http://www.sae.org/automag/features/fuelcells/fuelcell3.htm>
- 25 <http://www.peo.on.ca/publications/DIMENSIONS/1998articles/maraprilfuelcell.pdf>
- 26 <http://www.methanol.org/fuelcell/special/ami.pdf>

Ljubljana, 1. December 2003