



FKITMCMXIX

SEMINARSKI RAD:

Gorivni članci s proton izmjenjivačkom membranom

Suzana Sopčić

Zagreb, veljače 2011.

SADRŽAJ :

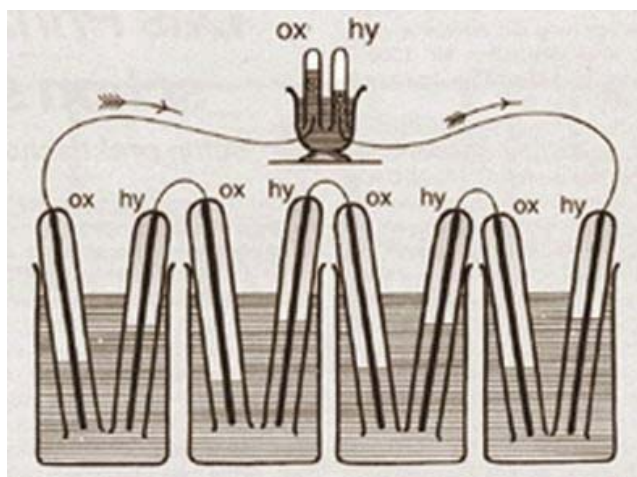
1. UVOD:	1
2. KRATKA POVIJEST GORIVNIH ČLANAKA:	2
3. OPĆENITO O GORIVNIM ČLANCIMA	3
4. PEM (Polymer Electrolyte Membrane ili Proton Exchange Membrane) GORIVNI ČLANCI	6
5. SASTAVNI DIJELOVI PEM GORIVNOG ČLANKA	7
5.1). Elektrode	8
5.1.a). Katalitički sloj	9
5.1.b). Porozni difuzni sloj	9
5.2). Polimerna membrana	10
5.3). Potporne ploče s difuznim kanalima i bipolarne ploče	13
6. JEDNADŽBA REAKCIJE I VELIČINE KOJIMA SE OPISUJU KARAKTERISTIKE PEM GORIVNIH ČLANAKA	14
7. SAŽETAK PREDNOSTI I NEDOSTAKA PEM GORIVNOG ČLANKA	16

1. UVOD:

U posljednjih 30 godina mnogo pažnje je posvećeno razvitku alternativnih izvora energije, uređajima za pretvorbu energije te uređajima za skladištenje energije. Zbog kontinuirano rastuće cijene sirove nafte, sve veće potrebe za energijom, želje za energetsom neovisnošću, a prvenstveno i zagađivanje okoliša koje uzrokuje njihovo izgaranje, nameće se potreba za osiguravanjem povoljnijih pretvornika energije u koje spadaju i gorivni članci. Osnovni gorivni članak koristi vodik kao gorivo zbog čega je, prilikom rada, povoljniji za okoliš. Elektrokemijskom reakcijom koja se odvija unutar članka, ne dolazi do štetnih emisija stakleničkih plinova već nastaje električna struja, voda i toplina koja se pritom oslobađa. U mnogim literaturnim podacima može se pronaći da gorivni članci imaju veću djelotvornost od motora s unutarnjim izgaranjem jer umjesto klasičnog unutarnjeg sagorijevanja imaju proces oksidacije na elektrodi. Prosječna djelotvornost gorivnih članaka je 50%, a djelotvornost motora s unutarnjim izgaranjem iznosi oko 15%. Isto tako, rad gorivnih članaka je tiši jer nema pokretnih dijelova. Osim ovih zavidnih prednosti, gorivni članci imaju i svoje nedostatke. Još uvijek su jako skupi za proizvodnju, no smatra se da će biti ekonomski isplativi kada počne njihova masovna proizvodnja, kao što se dogodilo s kalkulatorima i kompjutorima. Trenutno nema infrastrukture koja bi omogućila skladištenje i dostavu vodika pa je u tijeku razvoj tehnologije koja bi to osigurala. Vodik je jedan od najrasprostranjenijih elemenata na planeti, i što se tiče gorivnih članaka, postoji više potencijalnih načina pomoću kojih bi se provodilo njegovo dobivanje. Kao najidealnije rješenje smatra se dobivanje vodika procesom elektrolize pomoću obnovljivih izvora energije kao što su sunce i vjetar, zatim dobivanje reformingom prirodnog plina, propana, metanola, butana ili iz biomasa. Tako dobiveni vodik najčešće nije 100 % čist pa se u svrhu njegova pročišćavanja provodi postupak tlačne naizmjenične adsorpcije (pressure swing adsorption, PSA). Znanstvenici svakodnevno razvijaju nove materijale sa željom da se postigne odgovarajuća trajnost i pouzdanost. Postoji općeniti podatak da broj radnih sati za sada iznosi 1000-3000 h, a želi se povećati na 5000-40000 h. Istražuju se povoljniji načini proizvodnje vodika, nove vrste katalizatora i elektrolita, pokušava se suzbiti korozija korištenih materijala te se radi na veličini i masi gorivnih članaka kako bi bili praktičniji za svakidašnju primjenu. Svaka vrsta gorivnih članaka ima svoje prednosti i nedostatke pa je za optimizaciju potrebno uzeti u obzir sve navedene parametre s ciljem dobivanja što boljeg iskorištenja pretvorbe energije, pristupačnije cijene i praktičnosti upotrebe. Ovaj seminarski rad posvećen je proton-izmjenjivačkim (PEM) gorivnim člancima koji se smatraju najboljim tipom članaka za pokretne sustave. Detaljno su opisani sastavni dijelovi i ukratko su iznesene najveće prednosti i nedostaci takvih članaka.

2. KRATKA POVIJEST GORIVNIH ČLANAKA:

Prvi gorivni članak izumio je britanski pravnik, sudac a u slobodno vrijeme i fizičar, sir William Robert Grove 1839.godine. Otkrio je da se uranjanjem dvije platinske žice, jednim krajem u spremnik sa sumpornom kiselinom a drugim krajem u spremnik s vodom, generira električna struja. Spremnik s vodom sastojao se od dvaju odvojenih spremnika za vodik i kisik i zapazio je da razina vode u spremniku raste kako teče električna struja. Nekoliko takvih ćelija spojio u seriju i kreirao takozvanu plinsku bateriju (slika 1).



Slika 1. Prvi gorivni članak [1]

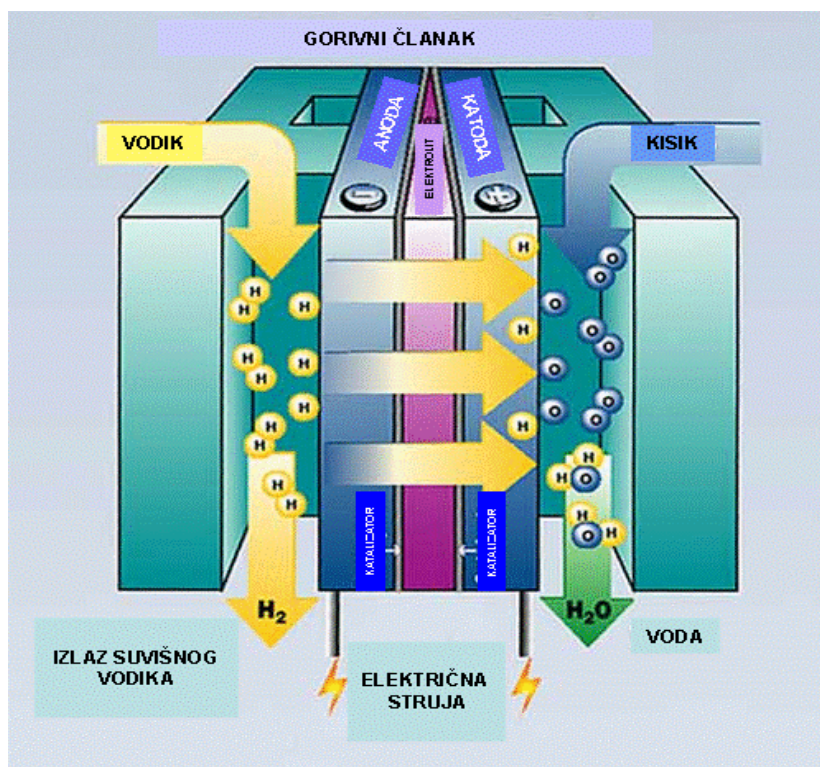
Sličan fenomen postigao je N. Gutherot 1802. godine, ali iz nekog razloga nije dobio priznanje za svoje otkriće [2]. Izraz «gorivni članak » dodjeljuju mu L. Mond i C. Langer 1889. godine, koji su pokušali proizvesti gorivni članak koji koristi tzv.industrijski plin od ugljena (danas poznat pod nazivnom vodeni plin ($C+H_2O$)) i zrak, no tehnologija nema praktičnu primjenu sve do 1930-tih kada Francis T. Bacon krene u detaljnije istraživanje. Za izvedbu gorivnog članka koristi manje korozivan alkalni elektrolit i elektrode od nikla, a za katalizator, baš kao i Mond i Langer, koristi platinu. Baconu je godinama trebalo da savlada sve tehnološke izazove i napokon 1959., on i njegovi suradnici uspješno predstavljaju svežanj gorivnih članaka sa postignutom snagom od 5 kW.

Do tada mnogi znanstvenici studiraju takvu vrstu ćelija i otkrivaju nove elektrode, reaktante i elektrolite, no pravi interes počinje tek 60-tih godina kada NASA traži kompaktniji i praktičniji način proizvodnje električne energije za svemirske misije. Nuklearna energija predstavljala je veliki rizik, baterije su bile preteške, a solarna energija preglomazna i nezgrapna pa su gorivni članci bili najbolje rješenje [3]. NASA je uključila veliki istraživački tim koji je kao najbolje rješenje predložio alkalni gorivni članak i polimer-elektrolitni gorivni

članak. Ti gorivni članci korišteni su u programu svemirskih letjelica (Apollo, Gemini i Space Shuttle) [4]. Brzo su inženjeri uvidjeli da su gorivni članci pouzdani i da mogu odigrati ozbiljnu ulogu kao generatori struje za sve vrste električnih uređaja. Bilo je samo pitanje vremena kada će kao ekološki prihvatljiviji dobiti prednost pred klasičnim motorima s unutarnjim izgaranjem.

3. OPĆENITO O GORIVNIM ČLANCIMA

Gorivni članci su elektrokemijski uređaji koji služe za direktnu pretvorbu kemijske u električnu energiju. Svaki gorivni članak se sastoji od dvije elektrode, jedna pozitivna-katoda i jedna negativna elektroda-anoda, elektrolita, katalizatora te strujnog kolektora (slika 1).



Slika 1. Sastavni dijelovi gorivnog članka [5]

U tipičnom gorivnom članku, plinovito gorivo se uvodi kontinuirano na anodu stranu a oksidans (npr. kisik iz zraka) na katodnu stranu. Elektrokemijska reakcija se odvija na elektrodama, a kao rezultat toga proizvodi se električna struja. Iako gorivni članak ima komponente i karakteristike slične onima koje posjedu baterije, između njih postoji nekoliko razlika.

Baterije su uređaji koji služe kao izvor energije. Maksimalna raspoloživa energija ograničena je količinom aktivnog materijala koji je pohranjen unutar same baterije. Baterija

će proizvoditi električnu struju sve dok se ne potroši aktivni materijal. U sekundarnim baterijama, aktivna tvar će se obnavljati punjenjem koje uključuje korištenje struje iz vanjskog izvora. Za razliku od njih, gorivni članci su pretvornici energije koji teoretski mogu proizvoditi energiju sve dok postoji dobava goriva i oksidansa na površinu elektroda. U praktičnoj primjeni životni vijek gorivnog članka ovisi o koroziji, degradaciji komponenata i nepravilnostima u radu.

Gorivo ili oksidans uvodi se na poroznu površinu anode ili katode a zatim se njihovom elektrokemijskom oksidacijom ili redukcijom generira električna energija. Appleby i Foulkes [6] došli su do zaključka da bilo koja supstanca koju je moguće kemijski oksidirati može služiti kao gorivo koje će "izgorjeti" na anodnoj strani. Slično, oksidans može biti bilo koji fluid koji će se reducirati nekom određenom brzinom. Plinoviti vodik je najčešće upotrebljavano gorivo zbog visoke reaktivnosti uz prisutstvo prikladnog katalizatora, mogućnosti dobivanja iz ugljikovodika i zbog visoke gustoće struje koja se postiže kada je skladišten na niskoj temperaturi kao npr. u svemirskim letjelicama [7]. Kisik se pak najčešće koristi kao oksidans zbog toga što je dostupan iz zraka i ekonomski isplativ, a i jednostavan je za skladištenje.

Da bi se reakcija ubrzala, elektrode sadrže čestice katalizatora i one su porozne kako bi se osigurao put reaktanta do katalizatora i izlaz produkata reakcije iz članka. Na poroznoj elektrodi postoji granica triju faza pa je to ujedno i kritični parametar, pogotovo u ćelijama s tekućim elektrolitom gdje taj elektrolit moći dijelove porozne elektrode. Ako je porozna elektroda previše mokra može doći do "preplavljiivanja" elektrode i do sprječavanja prolaska plinovitog reaktanta do elektrolita pa se na taj način smanjuje djelotvornost članka. Uloga elektrolita je transport reaktanta do elektrode, ali i vođenje ionskog naboja između elektroda što osigurava zatvaranje strujnog kruga. Elektrolit ujedno osigurava fizičku barijeru da ne bi došlo do direktnog miješanja goriva i oksidansa. Katalitička uloga elektrode važnija je kod nisko-temperaturnih ćelija nego kod visoko-temperaturnih jer brzina elektrokemijske reakcije raste s temperaturom. Kao što je rečeno, u području porozne elektrode ostvaruje se kontakt triju faza: reaktant, elektrolit i katalizator pa je za dizajn takve elektrode potrebno postići dobru raspršenost slobodnog prostora u katalitičkom sloju kako bi se smanjili gubici transporta za sve tri faze.

Gorivni članci mogu biti klasificirani prema raznim kategorijama, ovisno o tome koji tip goriva i oksidansa se koristi, je li gorivo obrađeno van (vanjski reforming) ili unutar (unutarnji reforming) gorivnog članka, prema tipu elektrolita, radnoj temperaturi itd. Ipak oni se najčešće klasificiraju prema vrsti elektrolita koji koriste. O elektrolitu ovisi koje gorivo će

se upotrijebiti, koji katalizator, koja elektrokemijska reakcija će se odvijati, kod koje temperature će se odvijati pretvorba energije itd.

Glavne vrste gorivnih članka podijeljene prema vrsti elektrolita su:

- s polimernim elektrolitom (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC i Direct methanol fuel cell, DMFC)
- s alkalnim elektrolitom (Alkaline Fuel Cell, AFC)
- s fosfornom kiselinom (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)
- s rastaljenim karbonatom (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)
- s čvrstofaznim oksidom (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)

Odabir gorivnog članka ovisit će o navedenim karakteristikama koje su prikazane u tablici 1.

Odabir materijala koji se koriste za izradu komponenata članaka (npr. elektrode, elektrolit, unutarnji kontakti, strujni kolektor itd...) i njihova fizikalno-kemijska i termo-mehanička svojstva ovisit će o radnoj temperaturi samog članka. Kapljeviti elektroliti su limitirani temperaturom od oko 200 °C ili čak i nižom, zbog tlaka isparavanja vode i/ili brže degradacije na višim temperaturama. Radna temperatura isto tako određuje tip goriva koji će se upotrebljavati. Za nisko-temperaturne članke s kapljevitim elektrolitom kao gorivo najčešće se upotrebljava vodik, a kod visoko-temperaturnih članaka češće se koriste CO i CH₄ upravo zbog svojstvene brze kinetike reakcije i mogućnost korištenja materijala sa niskom katalitičkom aktivnošću.

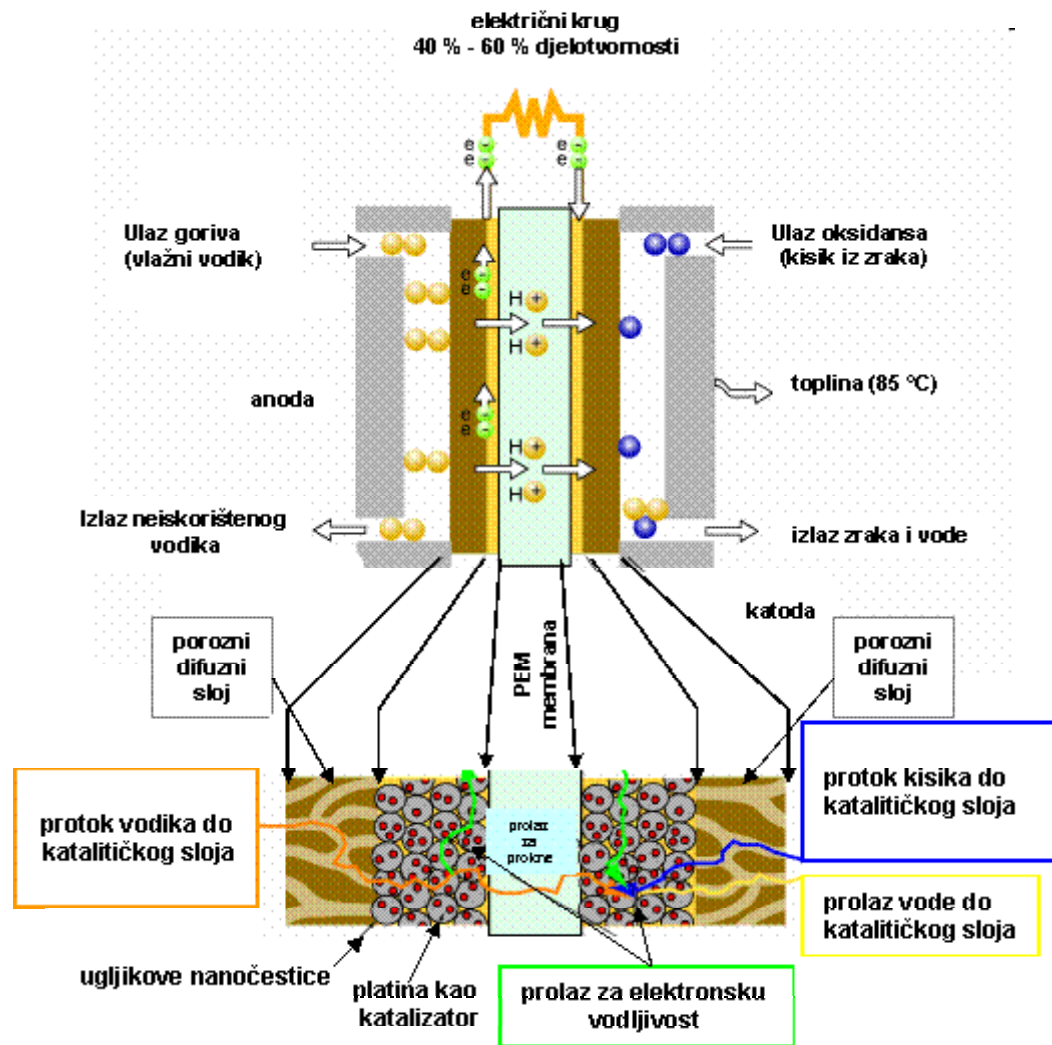
Tablica 1. Neke od karakteristika glavnih vrsta gorivnih članaka [8]

Gorivni članak	Elektrolit	Radna temperatura	Djelotvornost	Gorivo Oksidant
AFC	KOH	~20 °C do 90° C	60-70%	H ₂ O ₂
PEMFC	Proton izmjenjivačka membrana	~20 °C do 90° C	40-60%	H ₂ O ₂ , zrak
DMFC	Proton izmjenjivačka membrana	~20°C do 130° C	20-30%	CH ₃ OH O ₂ , zrak
PAFC	H ₃ PO ₄	160°C do 220° C	55%	Prirodni plin, bio plin, H ₂ O ₂ , zrak
MCFC	Talina smjese alkalijskih karbonatnih soli	620°C do 660° C	65%	Prirodni plin, bio plin, H ₂ O ₂ , zrak
SOFC	Čvrstofazni neporozni keramički spoj (Ca/Zr-oksidi)	800°C do 1000° C	60-65%	Prirodni plin, bio plin, H ₂ O ₂ , zrak

4. PEM (Polymer Electrolyte Membrane ili Proton Exchange Membrane) GORIVNI ČLANCI

PEM gorivni članci su karakterizirani viskom gustoćom struje, malim volumenom i masom, a u usporedbi s drugim člancima, i manjim troškovima. Kruta elektrolitna membrana omogućuje dobro brtvljenje, lakše rukovanje, smanjuje utjecaj korozije i na taj način omogućuje dulji životni vijek takvih ćelija. Radna temperatura je niska što omogućuje brzo paljenje i trenutni signal odziva na promjenu nekog od parametara. PEM gorivni članci se najviše upotrebljavaju za pogon raznih pokretnih uređaja ali u posljednje vrijeme puno se radi na njihovoj primjeni za manje stacionarne izvore energije [6,9].

PEM gorivni članak kao gorivo koristi vodik ili plin koji je bogat vodikom, a kao oksidans se upotrebljava kisik. Vodik se oksidira na anodi u protone pri čemu dolazi do otpuštanja elektrona, koji kroz vanjski strujni krug putuju prema katodi i na taj način proizvode električnu struju. Protoni difundiraju kroz proton-izmjenjivačku membranu do katode na kojoj reagiraju s kisikom i elektronima te kao produkt nastaje voda i toplina koja se pritom oslobađa. Princip rada PEM gorivnog članka prikazan je na slici 3.



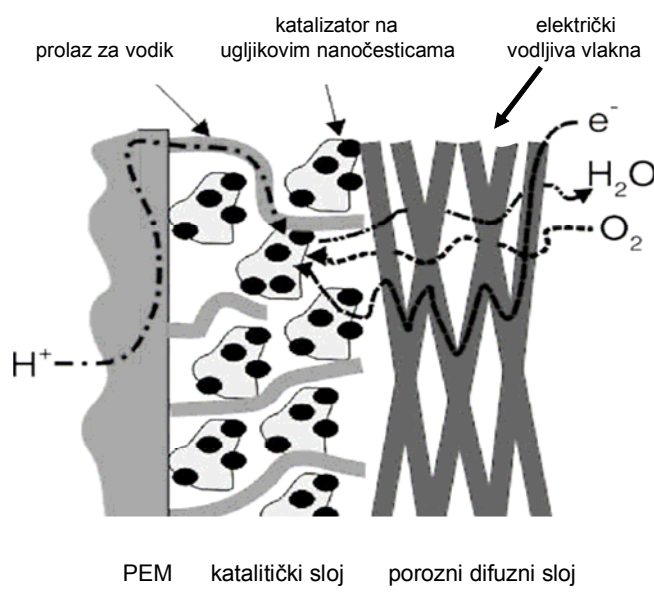
Slika 3. Princip rada gorivnog članka [10].

5. SASTAVNI DIJELOVI PEM GORIVNOG ČLANKA

Glavni dio gorivnih članaka je MEA (Membrane Electrode Assembly) ili sklop membrane i elektroda. Kao što sama riječ govori, radi se o konstrukciji koja sadrži proton-izmjenjivačku membranu, dvije elektrode s raspršenim katalitičkim slojem i poroznim difuznim slojem. Te komponente se proizvode svaka za sebe, a potom se uz pomoć visokog tlaka i temperature sastave u kompaktan sklop.

5.1). Elektrode

Gorivni članak sadrži dvije elektrode (negativno nabijena- anoda i pozitivno nabijena- katoda), na kojima se odvija elektrokemijska reakcija. Elektrode su najčešće napravljene kao trodimenzionalne mreže od porozne smjese ugljikovih nanočestica s platinom i od ionomera. Porozna elektroda u članku ima više funkcija: a) osigurava veću površinu na kojoj će doći do ionizacije plina/tekućine, b) vodljivost iona od/do granice triju faza, pa stoga mora biti od materijala koji je karakteriziran dobrom električnom vodljivošću, c) osigurava fizičku barijeru između plinovite faze i elektrolita. U području porozne elektrode ostvaruje se granica triju faza- reaktant, elektrolit i katalizator. Upravo ona ima mjerodavnu ulogu u elektrokemijskoj izvedbi gorivnog članka jer direktno utječe na njegovu djelotvornost. Na slici 4. prikazan je transport plinova, protona i elektrona u PEM gorivnom članku.



Slika 4. Transport plinova, protona i elektrona u poroznoj elektrodi [11].

Mnogo truda je posvećeno razvitku gorivnih članaka s namjerom da se smanji debljina komponenata ćelije, da se poboljša i unaprijedi međufazna granica elektrode i elektrolita s ciljem bolje i stabilnije elektrokemijske izvedbe ćelije te da se smanje troškovi proizvodnje.

5.1.a). Katalitički sloj

Pošto PEM gorivni članka spada u nisko-temperaturne članke prijeko potrebno je koristiti katalizator koji će ubrzati elektrokemijsku reakciju na površini elektrode. Katalitički sloj je u direktnom kontaktu s polimernom membranom i poroznim difuznim slojem. Najčešće se koristi platina ili neke njezine legure (npr. Pt-Ru, Pt-Ni, Pt-Co, Pt-Cr, Pt-V, Pt-Mn itd...)[12]. Prvi PEM gorivni članci koristili su platinu povezanu s politetrafluoretilenom a količina platine bila je čak 4 mg/cm^2 [13]. Zbog cijene platine, koja je jedna od najskupljih metala na svijetu ($53.72 \text{ \$/g}$) [14], znanstvenici svakodnevno rade na smanjenju količine platine pa prema nekim izvorima, količina koja se danas koristi za gorivne članke iznosi 0.0014 mg/cm^2 [15,16]. Zahvaljujući tome, platina više nije najveći problem u komercijalizaciji PEM gorivnih članaka. Nedostatak platine kao katalizatora leži u činjenici da je ona jako podložna trovanju. Naime, ugljični monoksid se lako adsorbira na platinu kod temperatura nižih od $150 \text{ }^\circ\text{C}$ i na taj način zauzima aktivna mjesta na kojima bi se oksidirao vodik. Zbog toga je bolje za ovakve članke koristiti prethodno pročišćeni vodik.

5.1.b). Porozni difuzni sloj

Porozni difuzni sloj u PEM gorivnom članku osigurava reaktantu put do katalizatora. On je električki vodljiv i omogućuje prolazak elektrona do i od katalitičkog sloja. Takvi difuzni slojevi su napravljeni od poroznog ugljikovog papira ili platna debljine $100\text{-}300\mu\text{m}$. Oni sudjeluju i u upravljanju vodom, propuštajući određenu količinu vode kako bi membrana bila dovoljno hidratizirana. Porozni difuzni sloj je obično presvučen Teflonom kako bi bilo vodootporan i na taj način spriječio začepljenje pora vodom [11].

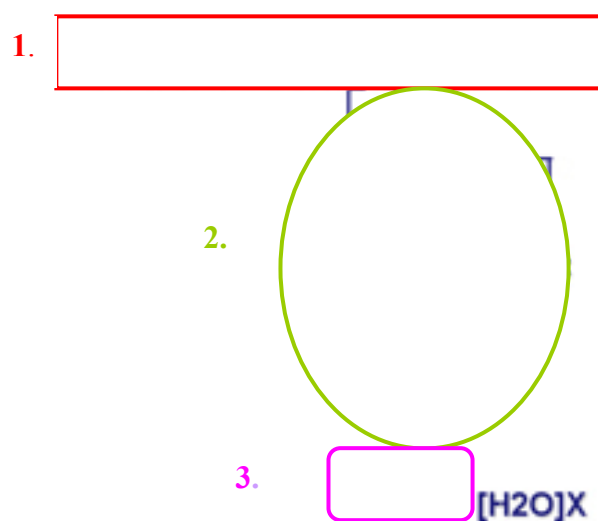
5.2). Polimerna membrana

William T. Grubbs je 1959. predložio upotrebu kationsko-izmjenjivačke polimerne membrane [17] u gorivnim člancima. On je zamislio membranu kao barijeru koja bi sprječavala miješanje plinova, a sumpornu kiselinu je koristio za ostvarivanje kontakta između membrane i površine katalizatora. Daljnjim ispitivanjem je uvidio da gorivni članak može funkcionirati i bez tekućeg elektrolita tj. samo s hidratiziranom membranom [18].

Najčešće se kao polimerna elektrolitna membrana koristi Nafion[®] (slika 4.) Po kemijskom sastavu to je kopolimer tetrafluoretilena (Teflon[®]) i perfluorovinil eterske skupine i sastoji se od tri djela: 1) politetrafluoretilenskog kostura (PTFE, a.k.a. DuPont's Teflon[®]), 2) bočnih lanaca -O-CF₂-CF-O-CF₂-CF₂- koji povezuju kostur molekule s trećim djelom, 3)

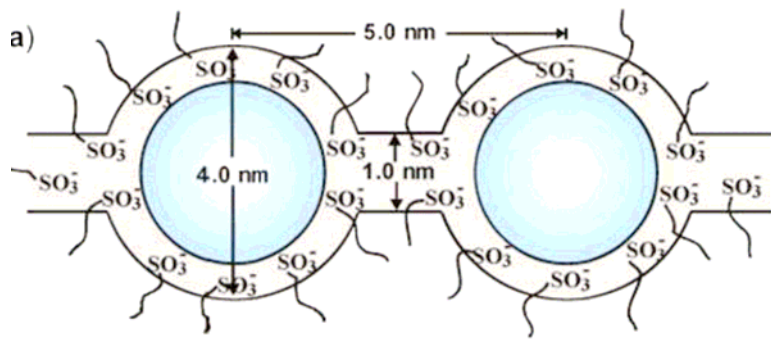


ionske skupine koje sadrže ione sumporne kiseline[19].



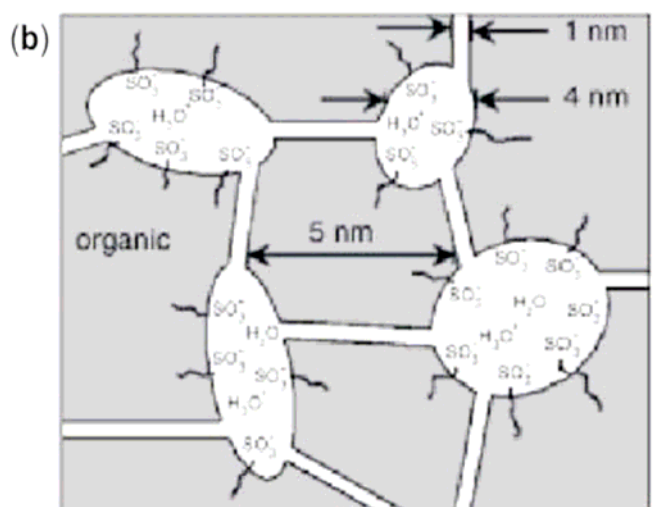
Slika 4. Općenita struktura Nafion[®] membrane

Politetrafluoretilenski kostur je hidrofoban a sulfonske skupine na kraju lanca su hidrofilne pa se oko njih zadržavaju molekule vode [20]. Spontano se formiraju micle koje se međusobno povezuju porama ili kanalićima veličine 1.0 nm, te na taj način formiraju mrežastu strukturu (Slika 5a). Kanalići sa -SO₃⁻ skupinama potiču „skakanje“ tj. gibanje pozitivno nabijenih iona unutar ionskih skupina.



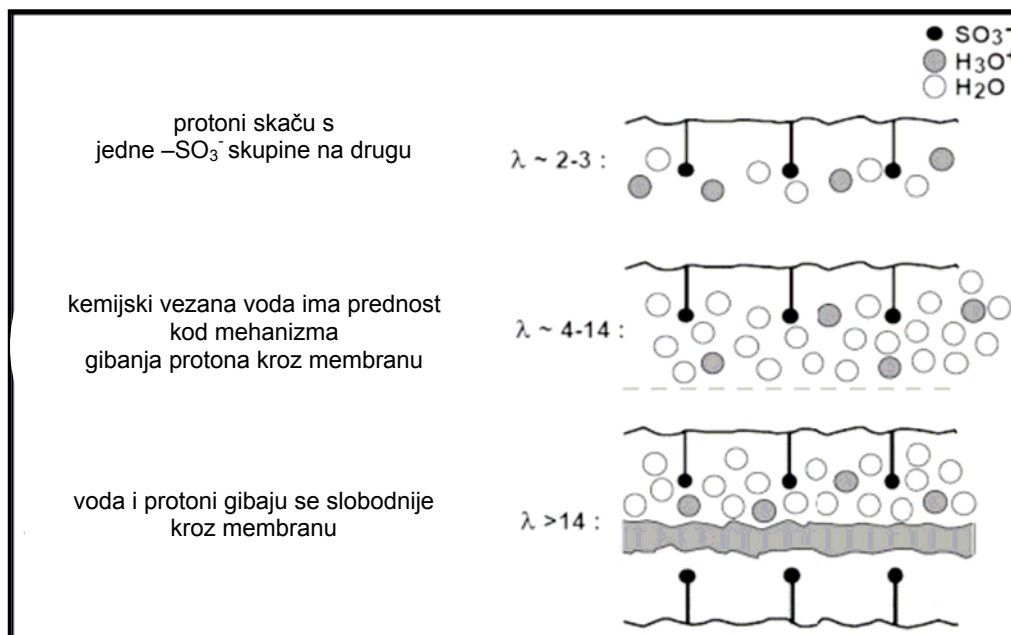
Slika 5a. Micele međusobno povezane porama [21]

Interakcija između polimera i vode u Nafion[®] membrane prikazana je na slici 5b.



Slika 5b). Interakcija između polimera i vode u Nafion[®] membrani [21].

Transport protona kroz Nafion[®] membranu ovisi o količini vode koja je sadržana unutar same membrane. Iako precizni mehanizam transporta protona nije sasvim jasan, znanstvenici su pokušali slikovno prikazati mehanizam (Slika 5c) [22]. Lambda (λ) predstavlja broj molova vode koji je vezan na jednu sulfonsku skupinu u membrani. Ona nam govori o relativnoj vlažnosti membrane, koja se može regulirati relativnom vlažnošću ulaznih reaktanata, njihovim stehiometrijskim odnosom te karakteristikom MEA koji uvelike utječe na efikasnost transporta plina i održavanje vlažnosti membrane. U literaturi se može naći da je membrana 100% hidratizirana kada vrijednost λ iznosi ~ 14 , a kada je $\lambda = 22$, membrana je potpuno „preplavljena“ [23].



Slika 5 c). Transport protona u Nafion[®] membrani s kvalitativnog aspekta[21].

Znanstvenici su krenuli s pretpostavkom da količina vode u Nafion[®] membrani nije konstantna i da sadrži dvije vrste vode. Jedna je kemijski vezana voda (H_2O) i odnosi se na onu koja je čvrsto vezana za $-\text{SO}_3^-$ skupinu, a druga je opisana kao fizikalno vezana voda i ona je prisutna u centralnoj poru Nafion[®] membrane (slika 5a). Transport protona u poru koje su otprilike iste debljine kao molekula vode (0.3-0.44 nm), odvija se uz pomoć čvrsto vezane vode uzduž $-\text{SO}_3^-$ skupina i to zahvaljujući elektrostatskom privlačenju. Između 1 i 2.5 molekula vode povuče svaki proton [24]. Kako se membrana sve više hidratizira, debljina pora se povećava kao i brzina transporta protona po sredini pore. Ukupna brzina transporta se povećava hidratizacijom sve dok radijus pore ne dosegne debljinu od 4-6nm. Tada se vodljivost protona odvija kroz ionske kanale koji se formiraju od mikro i nano faza između hidrofилnog proton-izmjenjivačkog područja i hidrofobnog područja [25].

Pošto je vodljivost membrane proporcionalna s količinom vode potrebno je osigurati dovoljnu vlažnost i prilagoditi radnu temperaturu članka. Kemijskom reakcijom unutar gorivnog članka nastaje voda koja onda vlaži membranu, no treba uzeti u obzir radnu temperaturu. Toplina koja se oslobađa prilikom rada gorivnog članka uzrokuje isparavanje nastale vode što je najveći nedostatak ovakvog tipa gorivnog članka. Osnovni uvjet je da količina vode koja nastaje kemijskom reakcijom bude veća od količine vode koja ispari zbog reakcijske topline, s toga je poželjno da radna temperatura članka bude ispod 80°C . Nafion[®] je karakteriziran visokom kemijskom i termičkom stabilnošću, otpornošću na jake baze, jake

oksidirajuće i reducirajuće kiseline, H_2O_2 , Cl_2 , H_2 i O_2 , na temperaturure od čak 125 °C te mogućnošću apsorpcije 22% vode po masi [7].

5.3. Potporne ploče s difuznim kanalima i bipolarne ploče

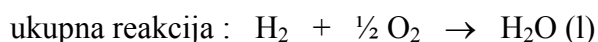
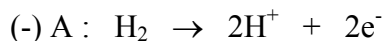
Svaki gorivni članak zatvara konstrukcija ploča koje se sastoje od potpornih ploča s difuznim kanalima i bipolarnih ploča. Glavni zadatak tih ploča je osigurati ravnomjeran protok reaktanta po membrani, osigurati odvođenje nastale vode na izlaz iz članka te da djeluju kao strujni kolektori.

Potporne ploče dizajnirane su od poroznog ugljika ili ugljikove tkanine i debljine su 4-16 listova papira. S njihove unutarnje strane urezani su kanalići koji su zaduženi za difuziju reaktanata do katalitičkog sloja i membrane tj. do MEA. Isto tako, ti kanalići usmjeravaju nastalu vodu prema izlazu iz članka. Kako je već rečeno, prevelika ili premala količina vode u članku uzrokuje zaustavljanje rada ćelije.

S vanjske strane potpornih ploča nalaze se bipolarne ploče i one imaju više funkcija u PEM gorivnom članku. Glavna funkcija je da služe kao strujni kolektori i zato moraju biti načinjeni od materijala ili metala koji ima dobru vodljivost, koji je otporan na koroziju i kemijski inertan. Najčešće se koriste smolom impregnirani grafit, nehrđajući čelik i kompozitni materijali koji su u posljednje vrijeme jako popularni. Njihova funkcija je i ujedno raspršivanje goriva i oksidansa u ćeliji, odvajanje individualnih ćelija u svežnju gorivnih članaka, odvođenje nastale vode van ćelije, vlaženje plinova, hlađenje ćelije, a ujedno predstavljaju i njegovu vanjsku konstrukciju.

6. JEDNADŽBA REAKCIJE I VELIČINE KOJIMA SE OPISUJU KARAKTERISTIKE PEM GORIVNIH ČLANAKA

Redoks reakcija koja se odvija u PEM gorivnom članku glasi :



Teorijski (termodinamski) napon galvanskog članka, E_t , iznosi 1,23 V i može se izračunati iz slobodne energije reakcije članka:

$$E_t = - \Delta G / nF$$

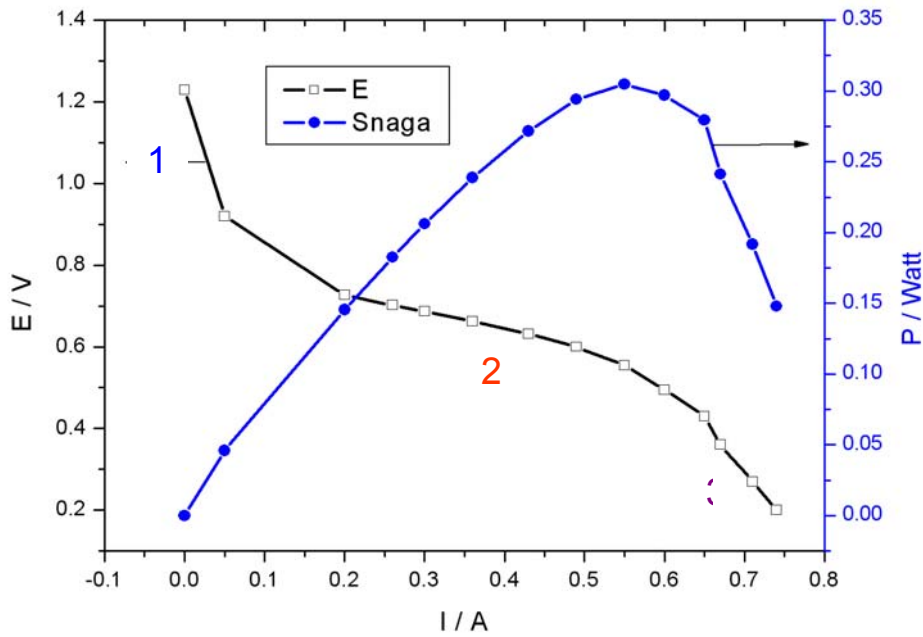
gdje je ΔG - slobodna Gibbsove energija, ($J \text{ mol}^{-1}$), n - broj elektrona koji se izmjenjuje reakcijom, F - Faradayeva konstanta (96500 C mol^{-1})

Međutim, svako pa i najmanje opterećenje galvanskog članka dovodi do smanjenja radnog napona članka pa su uobičajeni stvarni radni naponi između 0,7 – 0,9 V. Ti gubitci energije unutar članka su uzrokovani različitim vrstama polarizacije:

1. aktivacijskom polarizacijom
2. omskom polarizacijom
3. koncentracijskom polarizacijom

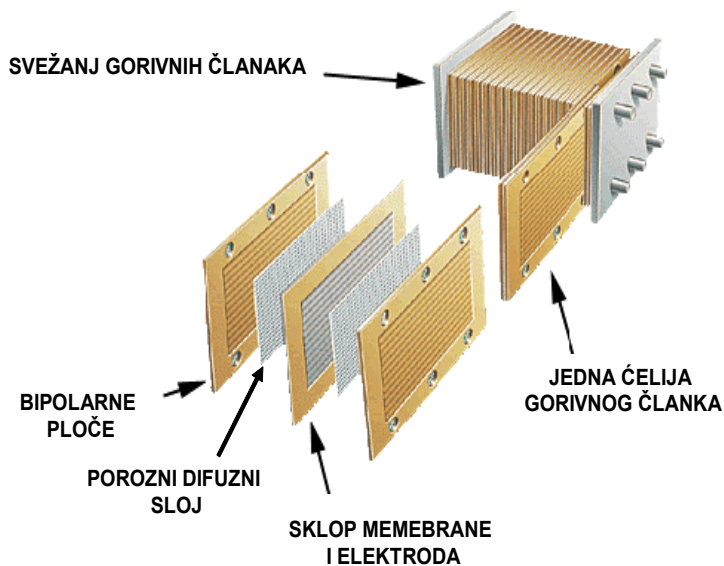
Aktivacijskom polarizacijom nazivamo gubitak napona koji je uzrokovan sporom izmjenom naboja, omskom polarizacijom nazivamo pad napona koji se javlja zbog svih otpora u sustavu (otpor elektrolita, otpor elektroda, otpor kontakata...), a koncentracijskom polarizacijom nazivamo pad napona koji se javlja kada je proces difuzije najsporiji stupanj u reakciji.

Ovisnost struje opterećenja i radnog napona gorivnog članka naziva se strujno-naponska karakteristika gorivnog članka. Iz strujno-naponske karakteristike jasno se mogu razdvojiti tri polarizacijska područja (slika 6).



Slika 6. Strujno-naponska karakteristika gorivnog članka i ovisnost snage gorivnog članka o opterećenju [26]

Za neke praktične primjene gorivnih članaka potrebno je osigurati dovoljno visoki napon pa se u tu svrhu serijski spaja više jediničnih ćelija i formira se tzv. svežanj gorivnih članaka (slika 7). Tada će napon članka ovisiti o broju jediničnih ćelija u svežnju.



Slika 7. Svežanj gorivnih članaka[27]

Iz slike 6. također se vidi da i snaga gorivnog članka ovisi o opterećenju. Snaga gorivnog članka definiramo kao umnožak jakosti struje i napona. Drugim riječima, trošilo koje je pod naponom od 1 V propustilo struju jakosti 1 A troši 1W snage. Snaga kod svakog opterećenja izračuna se prema:

$$P = I * E_R \text{ [W]}$$

gdje je I – struja u amperima (A) i E_R – radni napon u voltima (V). Snagu (P) izražavamo u vatima (W), a često se koristi i gustoća snage (W / cm^3) zadana po volumenu.

Učinkovitost pretvorbe energije u gorivnom članku je omjer dobivene (izlazne) snage gorivnog članka i njegove ulazne snage:

$$\eta_{ep} = P_{iz} / P_{ul}$$

7. SAŽETAK PREDNOSTI I NEDOSTAKA PEM GORIVNOG ČLANKA

U usporedbi s drugim gorivnim člancima, PEM gorivni članci su izrazito pogodni za pokretna sredstva kao što su automobili, autobusi, razni prijenosni uređaji itd. Zahvaljujući čvrstom elektrolitu koji ujedno i odvaja elektrode i tome što su PEM gorivni članci niskotemperaturni, gledano sa stajalište rukovanja, debljine ili same konstrukcije članka, oni su jednostavniji od ostalih gorivnih članaka. Mogućnost rada bez kiselina ili bilo kakvih drugih korozivnih medija uvelike povećava sigurnost rada na takvim člancima. Zbog otpornosti na CO₂ mogu koristiti atmosferski zrak bez dodatnog čišćenja. Elektrolit u čvrstom i suhom stanju uklanja probleme rukovanja s tekućinama. Osiguravaju visoki napon i struju, a s time i veliku gustoću snage. Dodatnu sigurnost daje im rad na niskim tlakovima (1-2 bar). Njihova konstrukcija je kompaktna, robusna, za izradu se koriste stabilni materijali i sam mehanički dizajn je poprilično jednostavan.

Radna temperatura PEM gorivnog članka je oko 90°C što omogućuje brzo pokretanje i zaustavljanje rada članka. Zbog vrste goriva koje koristi, minimalno onečišćuje zrak i uzrokuje nisku emisiju stakleničkih plinova. Djelotvornost pretvorbe energije za takav članak iznosi od 40- 60%, a tipična snaga koju proizvede je oko 250kW.

Jedan od glavnih nedostataka je gorivo, naime još uvijek se traži najbolje rješenje za proizvodnju, transport i skladištenje vodika. Da bi se osigurala reakcija redukcije kisika potreban je dobar katalizator. Najčešće se koristi platina što dodatno poskupljuje proizvodnju.

Platina je izrazito osjetljiva na trovanje s CO, pa je u postrojenju za proizvodnju vodika potrebno osigurati dodatni pročišćavanje i uklanjanje CO iz goriva.

Voda koja nastaje elektrokemijskom reakcijom je jedina tekućina koja postoji u PEM gorivnom članku. Mjerodavni parametar takvih ćelija je održati dovoljnu količinu vode u elektrolitu kako bi osigurali dobru ionsku vodljivost. Kada je membrana dovoljno hidratizirana smanjuje se otpor strujnom toku i povećava se ukupna djelotvornost pretvorbe energije. Transport vode je funkcija proizvedene struje, karakteristika membrane i elektroda. Upravljanje vodom ima značajan utjecaj na rad ćelije jer je kod visokih gustoća struja, transport vode povezan je s nastajanjem vode i količinom koja mora izaći iz članka. Između ta dva parametra mora postojati ravnoteža jer će u protivnom doći do razrjeđenja reakcijskih plinova, preplavlivanja elektroda ili do dehidracije polimerne membrane.

PEM gorivni članci su dosegli visoki stupanj razvijenosti u raznim područjima, od automobilske pa sve do svemirske industrije, no faktor koji spriječava njihovu komercijalizaciju je još uvijek njihova cijena. Devedesetih godina troškovi izrade protutipa gorivnog članka iznosili su 3000 \$/kW upravo zbog količine platine koja se tada koristila (20g/kW), danas je to cijena od 225 \$/kW a količina platine iznosi (0.8 g/kW). Smatra se da će se 2015. godine pokrenuti masovna proizvodnja gorivnih članka te da će njihova cijena biti 30-50 \$/kW, a količina platine (0.2 g/kW).

9. LITERATURA

1. Energy Solution Center Homepage, 15.12.2010 <http://www.energysolutionscenter.org/>
2. E. Wakefield, "History of the electric Automobile, Battery-Only Powered Cars", 1st ed. (1994), Society of Automobile Engineers, Inc., Warrendale, PA, USA, ISBN 1-56091-299-5
3. Corrosion Doctors Homepage, 15.12.2010., <http://corrosion-doctors.org/>
4. „Fuel Cell Technology, Handbook“, 1st ed. (2003), edited by G. Hoogers, CRC Press LLC, N.W. Corporate Blvd., Boca Raton, Florida, ISBN 0-8493-0877-1
5. Green Jobs Homepage, 15.12.2010., www.greenjobs.com
6. A.J. Appleby, E.B. Yeager, *Energy*, pg. 11, 137, 1986.
7. "Fuel Cell Handbook, 7th Edition", Report prepared by EG&G Services, Parsons, Inc. and Science Applications International Corporation under contract no. DE-AM26-99FT40575 for the U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory, October 2000
8. H-tech Education Homepage, 15.12. 2010, <http://www.h-tec.com/>
9. S. Gottesfeld, T. Zawodzinski, *PEFC Chapter in Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Volume 5, edited by R. Alkire, H. Gerischer, D. Kolb, C. Tobias, pp. 197-301, 1998.
10. National Institute of Standards and Technology, 15.12.2010., <http://physics.nist.gov/MajResFac/NIF/pemFuelCells.html>
11. S. Litester, G. McLean, PEM fuel cell electrodes, *Journal of Power Sources* 130 (2004) 61- 76
12. V. Mehta, J.S. Cooper, Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing, *Journal of Power Source* 114 (2003) 32-53
13. M.S. Wilson, J.A. Valerio, S. Gottesfeld, Low platinum loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells fabricated using thermoplastic ionomers, *Electrochimica Acta* 40 (1995) 355–363.
14. Platinum Today Homepage, 15.12.2010., (<http://www.platinum.matthey.com/pgm-prices/price-charts/>)
15. S.Y. Cha, W.M. Lee, Performance of proton exchange membrane fuel cell electrodes prepared by direct decomposition of ultrathin platinum on the membrane surface, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 4055–4060.
16. R. O'Hayre, S.J. Lee, S.W. Cha, F.B. Prinz, A sharp peak in the performance of sputtered platinum fuel cells at ultra-low platinum loading, *J. Power Sources* 109 (2002) 483–493.
17. W.T. Grubb, *Proceedings of the 11th Annual Battery Research and Development Conference*, PSC Publications Committee, Red Bank, NJ, p. 5, 1957; U.S. Patent No. 2,913,511, 1959.
18. H. Grune, *1992 Fuel Cell Seminar Program and Abstracts*, The Fuel Cell Seminar Organizing Committee, November 29 - December 2, 1992, Tucson, Arizona, p. 161, 1992.
19. Los Alamos National Laboratory Homepage, 31.07.2000., <http://education.lanl.gov/resources/fuelcells>

20. W.Y.Hsu, T.D.Gierke, *Journal of Membrane Science* 13 (1983) 307
21. A.K. Sahu, S. Pitchumani, P. Sridhar, A. K. Shukla, *Butt.Mater.Sci*, Vol 32, No.3 (2009), 285-294
22. Zadowzinski T., Davey J., Valerio J. and Gottesfeld S. (1995) *Electrochimica Acta* 40 297
23. R.A.Costa, J.R.Camacho, S.C. Guimaraes Jr.,C.H.Salerno, *The polymer electrolyte membrane fuel cell as electric enegrije source, stady state and dynamic behavior*, International Conferenc on renewable energy and power quality (ICREPQ 2006)
24. S. Gottesfeld, "*Polymer Electrolyte Fuel Cells: Potential Transportation and StationaryApplications*," No. 10, An EPRI/GRI Fuel Cell Workshop on Technology Research and Development, Stonehart Associates, Madison, Connecticut, 1993.

25. Kreuer K. D. (2001) *J. Membr. Sci.* 185 29
26. Vodljivi polimeri, Interna skripta, Zavod za elektrokemiju, M.Kraljić Roković, Z.Mandić, 2007
27. Xcellsis Corp. Homepage, Danielson Street, Poway, CA, USA <http://www.xcellsis.com/>