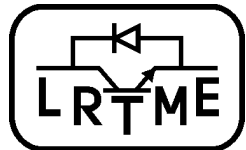


# VODIK IN GORIVNE CELICE



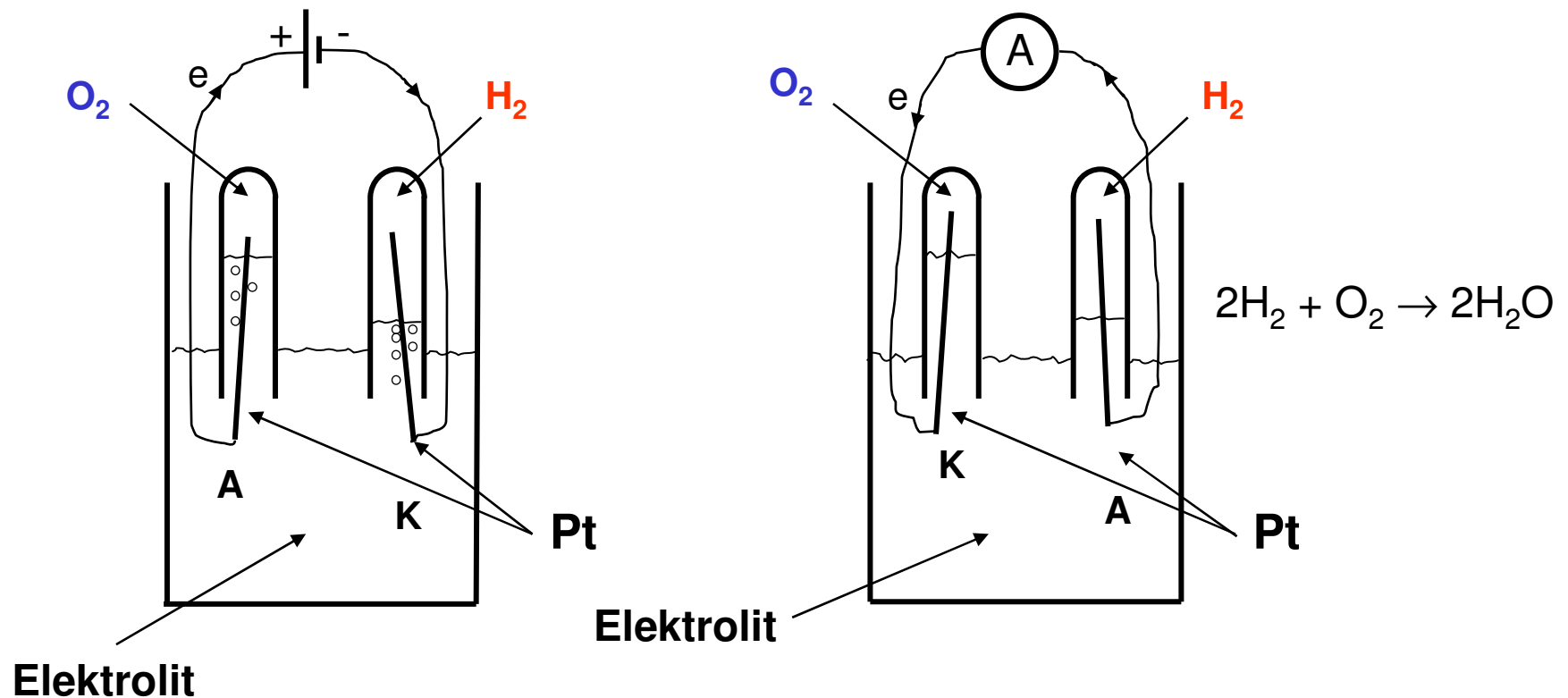
**Katedra za mehatroniko**

**Laboratorij za regulacijsko tehniko in močnostno elektroniko**

**Štud. leto 2012/2013**

# Gorivna celica

- Prvo gorivno celico je izdelal Sir William Grove leta 1839.
- NASA - Apollo

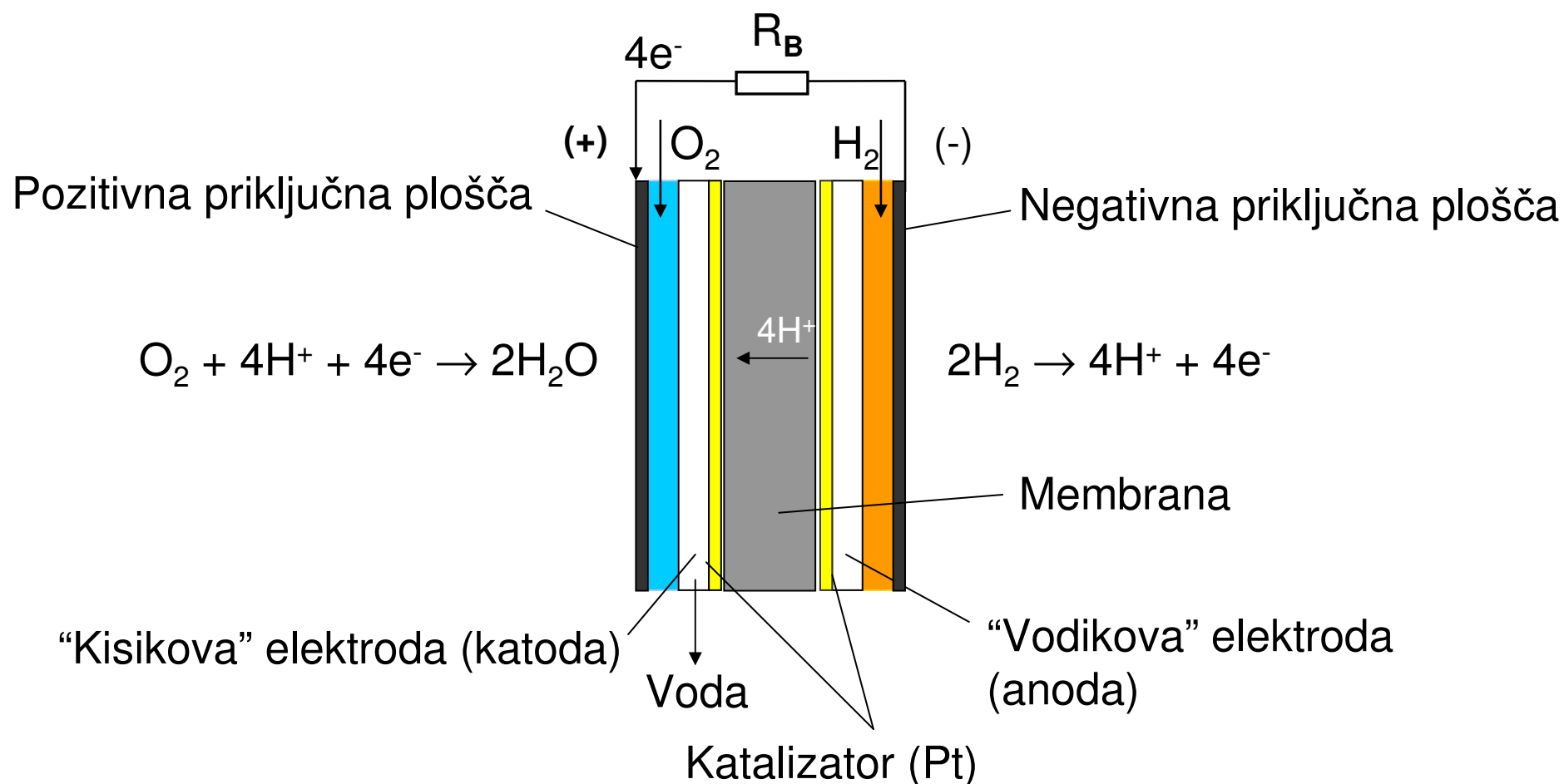


# Kaj je gorivna celica?

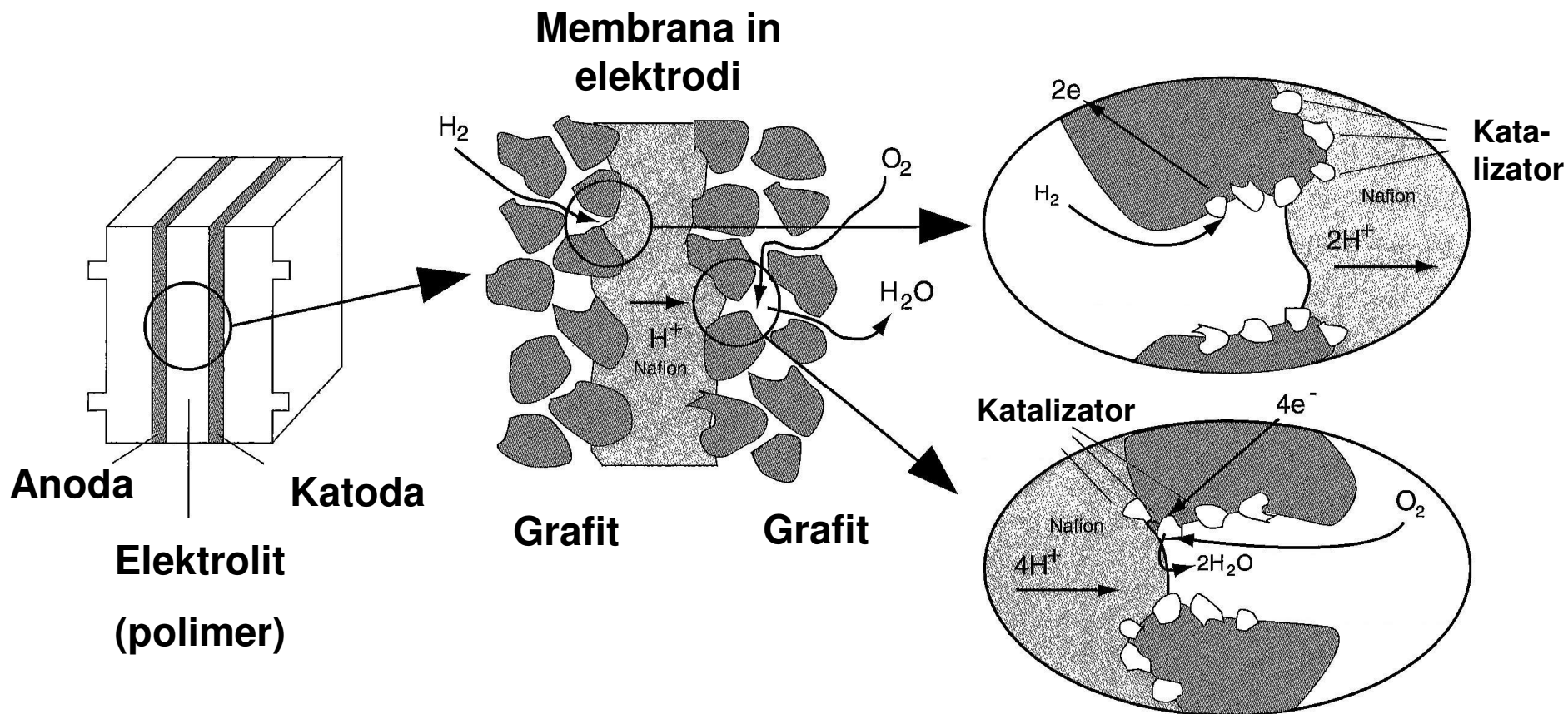
1. Gorivna celica je **elektrokemični pretvornik energije**.
2. Za delovanje potrebuje gorivo – **VODIK**  $H_2$  in **KISIK**  $O_2$  (iz zraka).
3. V elektrokemičnem procesu, ki se v njej odvija, proizvaja **električno energijo**, **vodo** in **toploto**.

# Princip delovanja gorivne celice

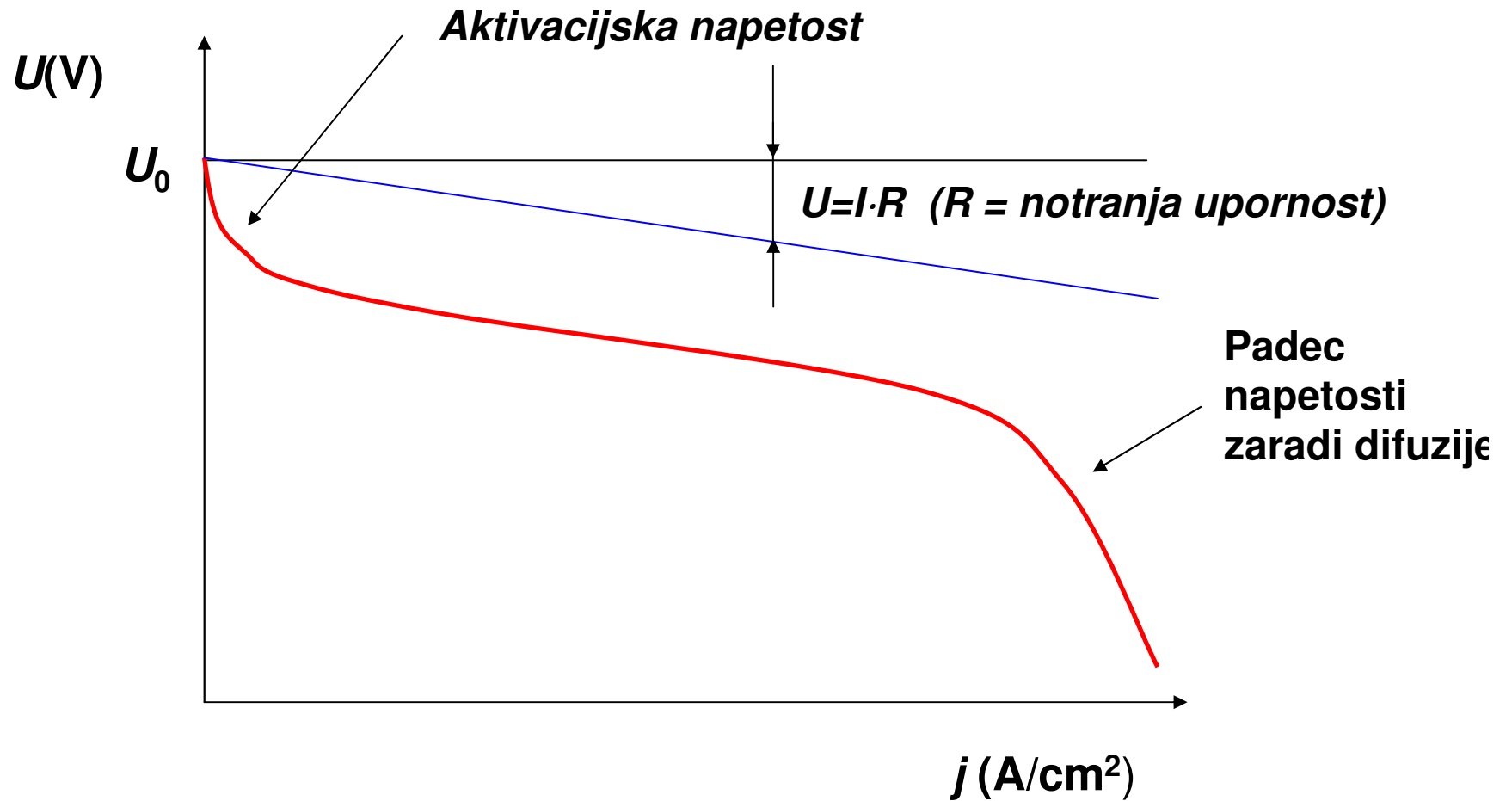
**Primer: gorivna celica z membrano za izmenjavo protonov**  
Ang. – Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)



# Membrana za izmenjavo protonov (ang. PEM)



# *U-I* karakteristika gorivne celice



# Zvišanje izkoristka gorivnih celic

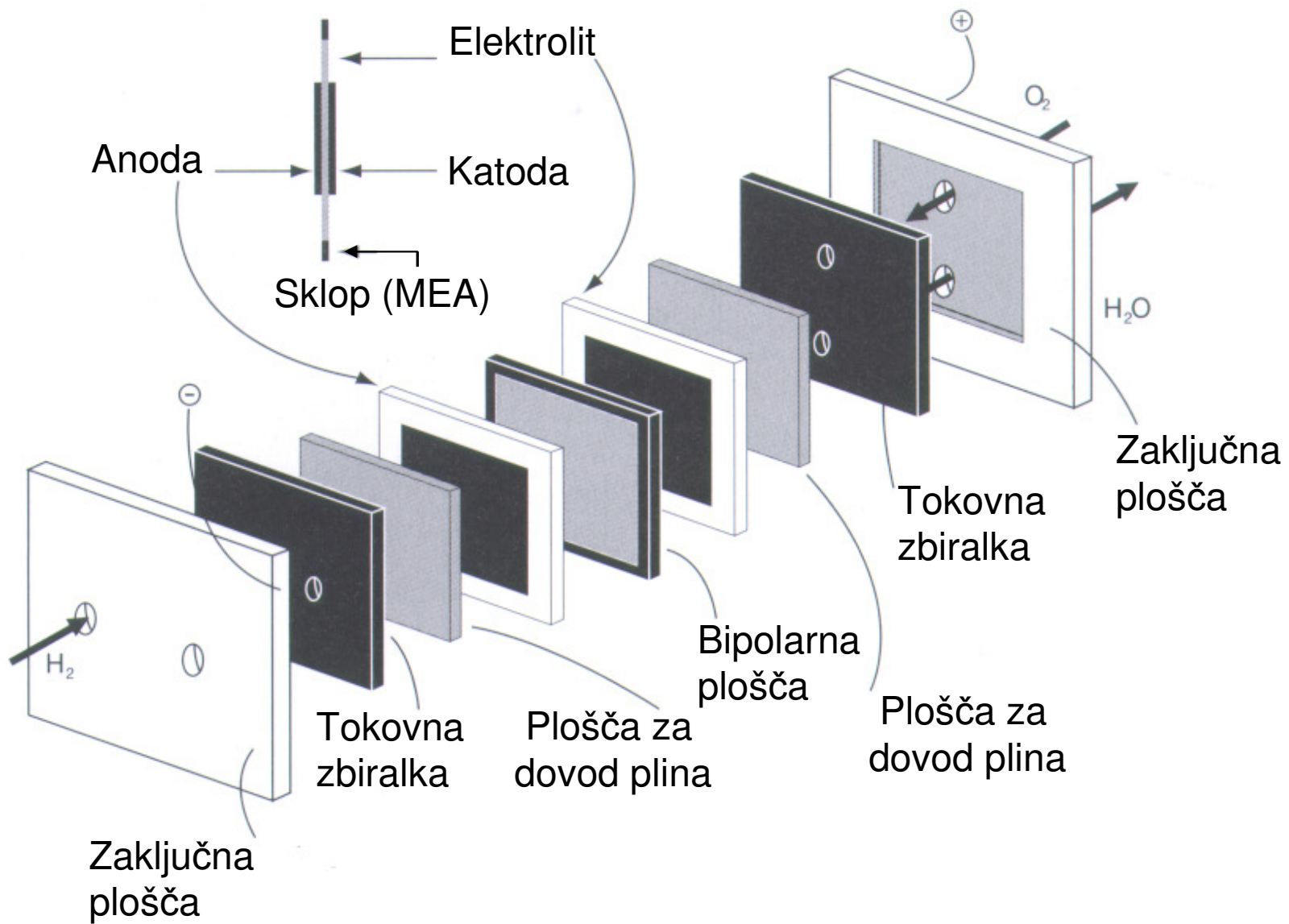
Učinkovitost gorivnih celice je možno izboljšati z naslednjimi ukrepi:

- doseči je treba ustrezno hitrost dovajanja obeh plinov na celotno površino elektrode
- zagotoviti je treba, da so plin, elektrolit in s katalizatorjem prevlečeni elektrodi čim bližje skupaj,
- preprečiti je treba prehajanje plinov skozi elektrolit,

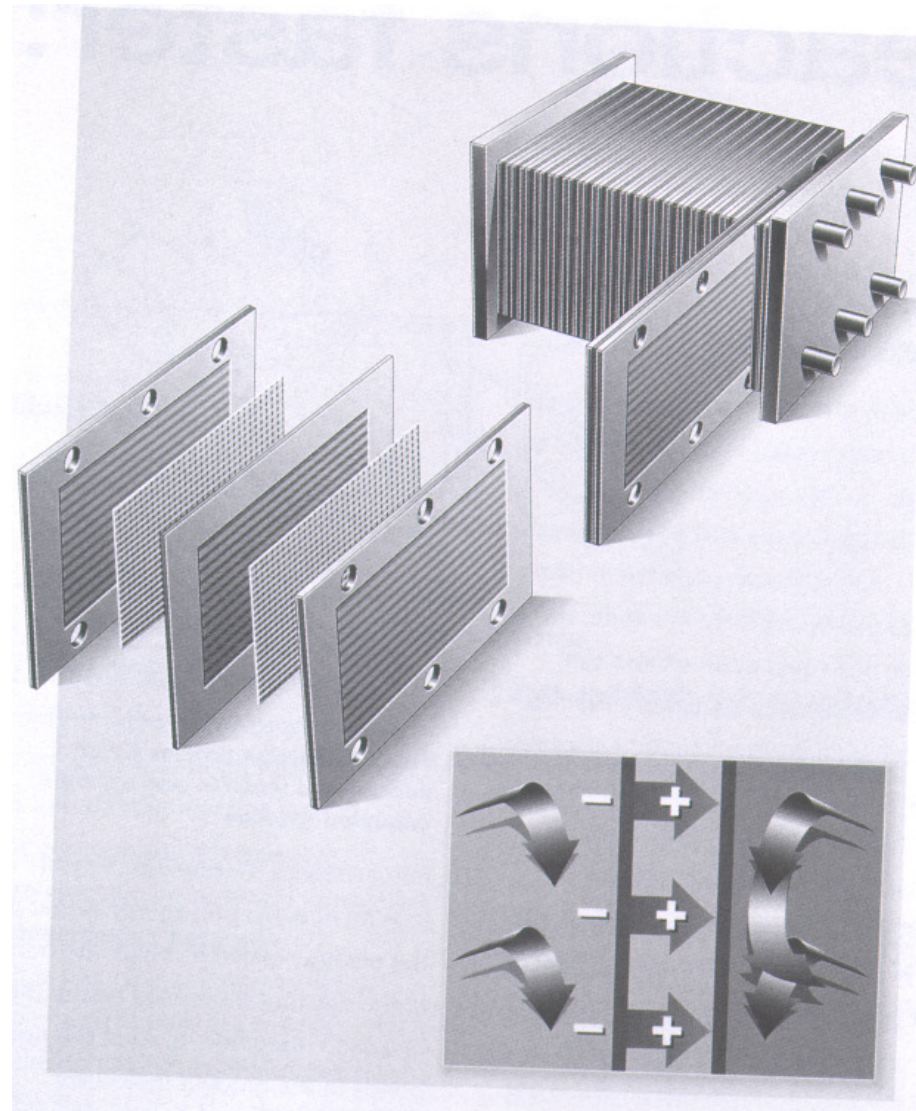
- doseči je treba čim višjo prevodnost membrane in elektrod,
- povečati je treba površino katalizatorja na enoto mase (to dosežemo z zmanjšanjem velikosti delcev),
- odstraniti je treba vodo, ki nastaja ob elektrodi, kjer dovajamo kisik. Pomembno je, da elektroda ni zalita z vodo, kar bi onemogočilo dostop kisika do elektrode.



# Niz gorivnih celic



# Niz gorivnih celic

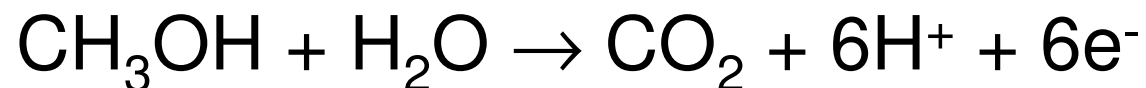


# Stanje v razvoju

- Gorivne celice z membrano za izmenjavo protonov obratujejo pri relativno nizkih temperaturah ( $80^{\circ}\text{C}$ ) in dosežajo visoko gostoto moči.
- Hitro lahko spreminjajo izhodno moč in so še posebej primerne za naprave, kjer so potrebni hitri zagoni (npr. v avtomobilih).
- Ta tip celic je zelo občutljiv na čistost goriva. Največje izdelane enote že dosežajo moči do 250 kW.

# Gorivna celica z metanolom

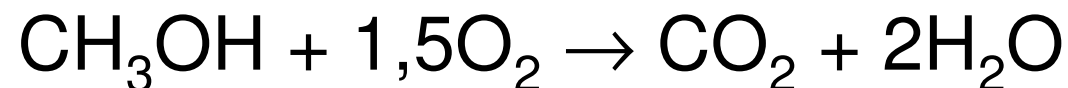
Na anodni strani:



Na katodni strani pa:



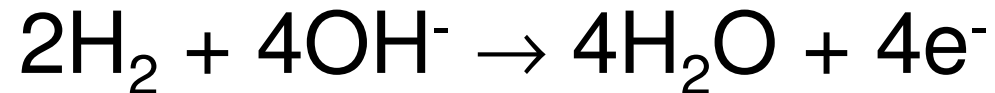
Celotna reakcija je torej:



# Alkalna gorivna celica

(ang. Alkaline Fuel Cells)

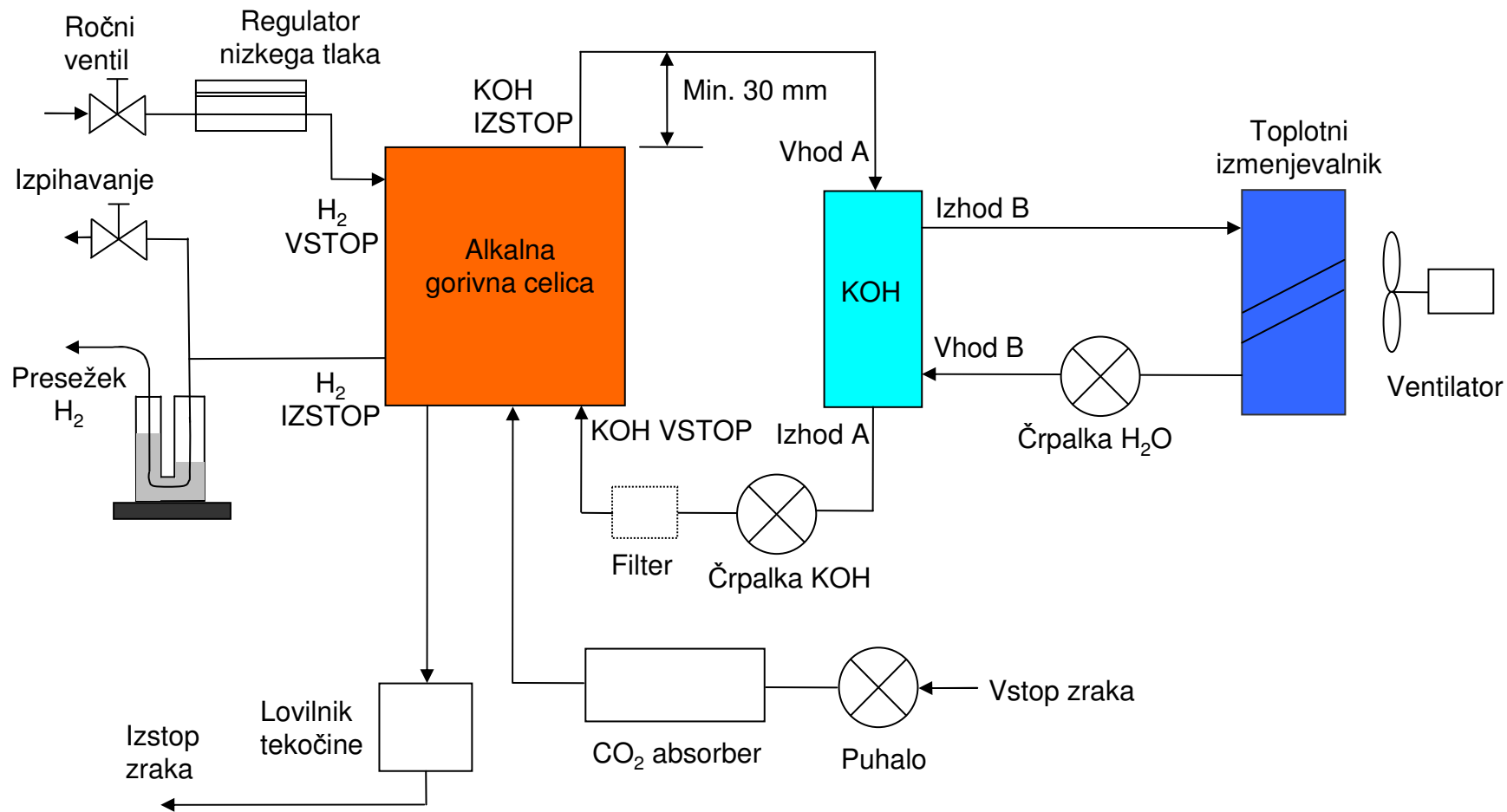
Na anodni strani:



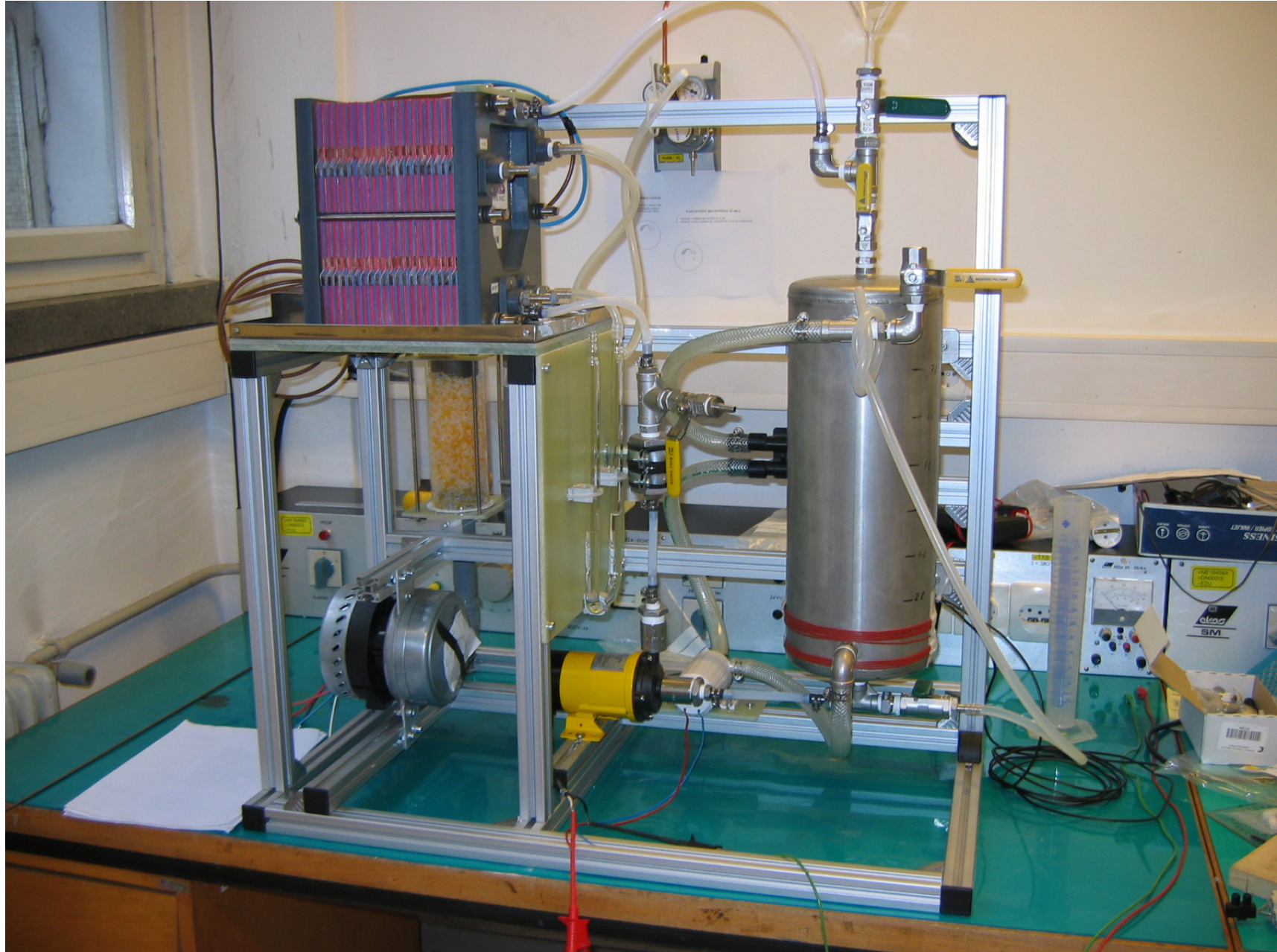
Katodni strani pa:



Iz reakcij je razvidno, da mora biti elektrolit bazična raztopina. Uporabimo lahko raztopino NaOH ali KOH, ki sta zadosti topni, ne preveč korozivni in cenovno dosegljivi.

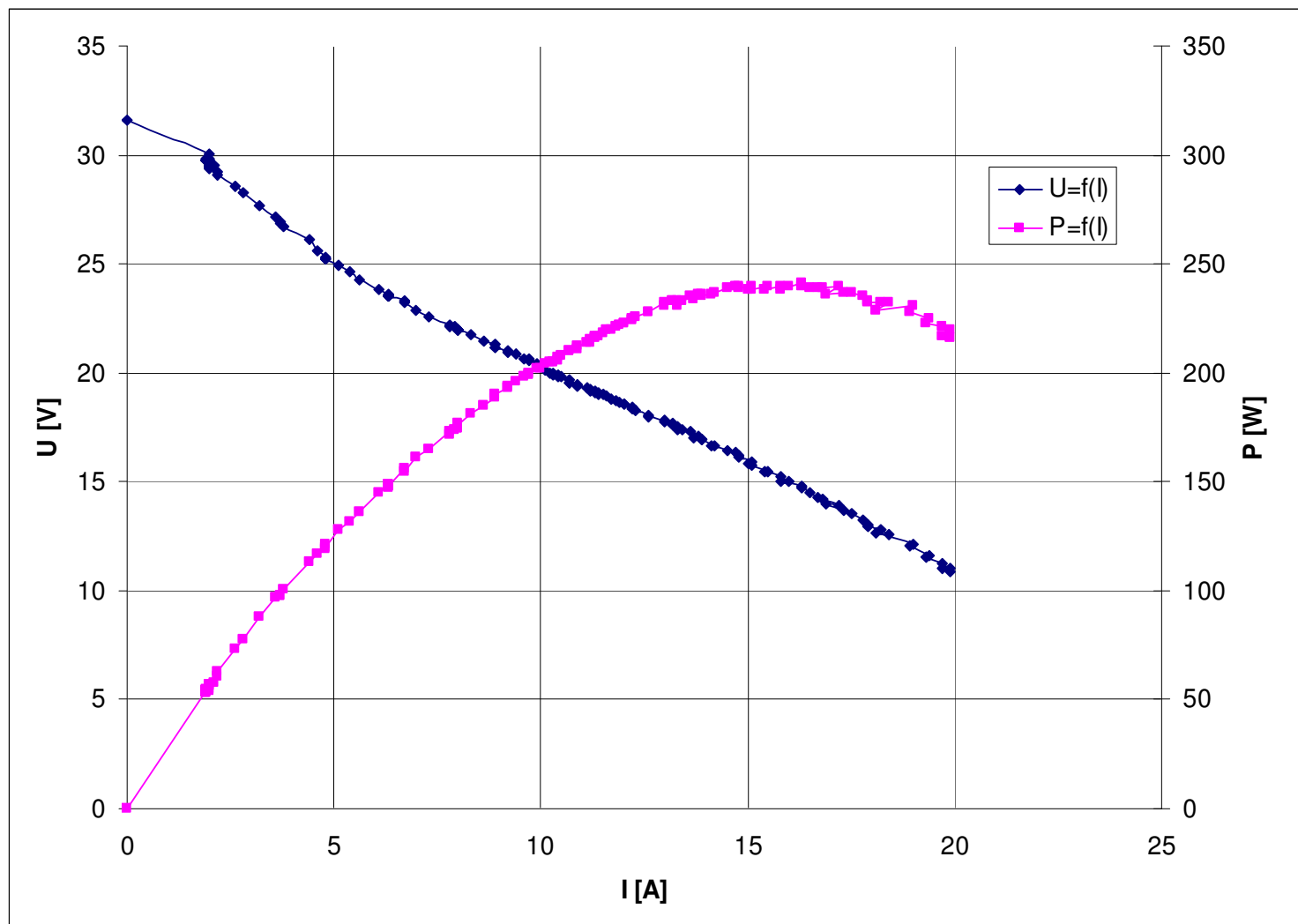












b) Izmerjena bremenska karakteristika ( $T=50^{\circ}\text{C}$ ), Elektrolit: 7 molarni KOH

## Ostale izvedbe gorivnih celic

- Gorivna celica s fosforno kislino – (ang. Phosphoric Acid Fuel Cell - PAFC).
- Gorivna celica s staljenim karbonatom – (ang. Molten Carbonate - MCFC).
- Gorivne celice s trdnim oksidom – (ang. Solid Oxide Fuel Cells - SOFC).

<b>Gorivna celica</b>	<b>Elektrolit</b>	<b>Gorivo</b>	<b>Katodni plin</b>	<b>Delovna temperatura</b>	<b>Uporaba</b>
<b>Alkalna gorivna celica (AFC)</b>	<b>KOH</b>	<b>Vodik</b>	<b>Kisik</b>	<b>60 – 90 °C</b>	<b>Vesolj. tehnika</b>
<b>PEM elektrolizna celica</b>	<b>Membrana iz polimera</b>	<b>Vodik</b>	<b>Kisik v zraku</b>	<b>60 – 90 °C</b>	<b>Transportna vozila, stac. nap. postaje...</b>
<b>Metanolna GC</b>	<b>Membrana iz polimera</b>	<b>Metanol</b>	<b>Kisik v zraku</b>	<b>90 – 120 °C</b>	<b>Transportna vozila, stac. nap. postaje..</b>
<b>GC s fosforno kislino</b>	<b>Fosforna kislina</b>	<b>Vodik</b>	<b>Kisik v zraku</b>	<b>200 °C</b>	<b>Stac. nap. postaje, sproizvodnj a toplote</b>
<b>GC s staljenim karbonatom</b>	<b>Staljeni Karbonat</b>	<b>Vodik, metan</b>	<b>Kisik v zraku</b>	<b>650 °C</b>	<b>Stac. nap. postaje, sproizvodnj a toplote</b>
<b>GC s trdnim oksidom</b>	<b>Keramični elektrolit</b>	<b>Vodik, metan</b>	<b>Kisik v zraku</b>	<b>800 – 1000 °C</b>	<b>Stac. nap. postaje, sproizvodnj a toplote</b>

Vrsta gorivne celice	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Elektrolit	Membrana za izmenjavo protonov	Fosforna kislina	Stisnjen ogljik	Trdni keramični oksid
Delovna temperatura	60 - 90	200	650	800 - 1000
Materiali za glavne sestavne dele celice	Ogljik	Grafit	Nerjavno jeklo	Kalcijev titanat
Izkoristek (%)	40 - 50	40 - 50	60 +	60 +
Stanje v razvoju gorivnih celic (leto 2004)	Do 250 kW	Že delujejo enote z močjo med 200 in 250 kW	Laboratorijske enote z močjo do 2 MW	Laboratorijske enote z močjo do 100 kW

# Napetost odprtih sponk

- Gibbsova razpoložljiva energija
- Definicija:  $G$  je razpoložljiva energija za opravljanje dela, pri tem pa ne upoštevamo dela, ki je opravljeno za spremembe tlaka oz. volumna
- Pri gorivni celici je  $G$  električna energija

- $\Delta G$  = izmenjava dela nekega sistema z okolico med reverzibilno transformacijo – končno stanje je enako začetnemu. Pri tem ne upoštevamo dela, ki se porabi za spremembo tlaka.
- Gibbsova energija je merilo koristnega dela, ki ga dobimo iz sistema (pri konstantni temperaturi in tlaku)

- V elektrokemiji računamo potrebno energijo na **mol** snovi
- Primer:  $(g)_{\text{H}_2\text{O}}$  – specifična Gibbsova energija za tvorbo vode

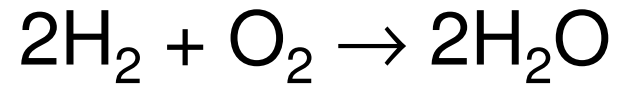
### Teorija:

1 mol elektronov vsebuje  $N = 6,022 \cdot 10^{23}$  elektronov  
(Avogadrovo število)

Naboj 1 mola elektronov:  $F = N \cdot e = 96485 \text{ As}$   
(Faraday-eva konstanta)



Izračun napetosti pri gorivni celici:



III



Gibbsova razpoložljiva energija:

$$\Delta\bar{g} = \bar{g}_{(produktov)} - \bar{g}_{(reaktantov)}$$

Pri gorivni celici:

Reaktanta: **vodik, kisik**

Produkt: voda

$$\Delta \bar{g} = \bar{g}_{(H_2O)} - \bar{g}_{(H_2)} - \frac{1}{2} \bar{g}_{(O_2)}$$

$\Delta g$  ni konstanta !

$$\Delta g = f(T)$$

Agr. stanje vode (produkt)	T (°C)	$\Delta\bar{g}$ (kJ/mol)
Tekoče	25	-237,2
Tekoče	80	-228,2
Plin	80	-226,1
Plin	100	-225,2
Plin	200	-220,3
Plin	400	-210,3
Plin	600	-199,6
Plin	800	-188,6
Plin	1000	-177,4

Izračun napetosti odprtih sponk:

- pri vsaki molekuli  $\text{H}_2$  se sprostita dve elektrona
- 1 mol  $\text{H}_2 \rightarrow 2N$  elektronov

$$-2Ne = -2F$$

- El. delo:

$$A_{el} = -Q \cdot U$$

- Če je sistem reverzibilen (brez izgub), je sprememba Gibbsove energije:

$$\Delta\bar{g} = -2F \cdot U$$

$$U = \frac{-\Delta\bar{g}}{2 \cdot F}$$

Primer: Če gorivna celica deluje pri 25 °C:

$$U = \frac{237200 \text{ Jmol}^{-1}}{2 \cdot 96485 \text{ As}} = 1,2292 \text{ V} \cong 1,23 \text{ V}$$

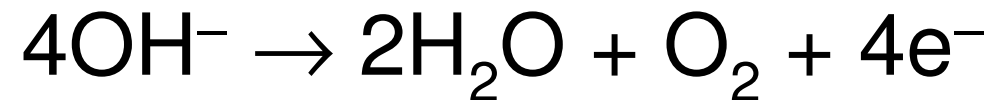
# Pridobivanje vodika z elektrolizo

- Fotoliza
- Elektroliza kislih in bazičnih raztopin:

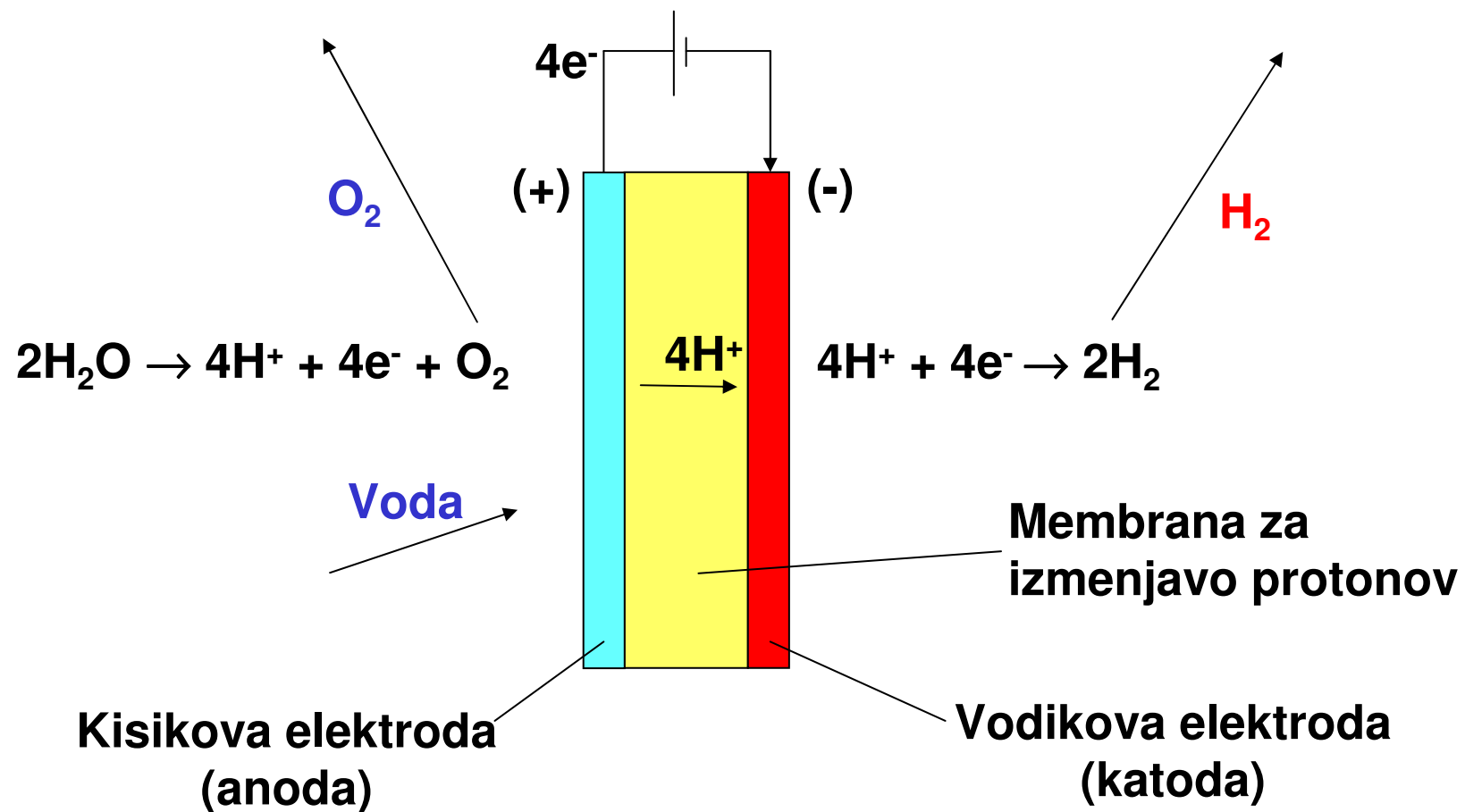
Ob katodi:

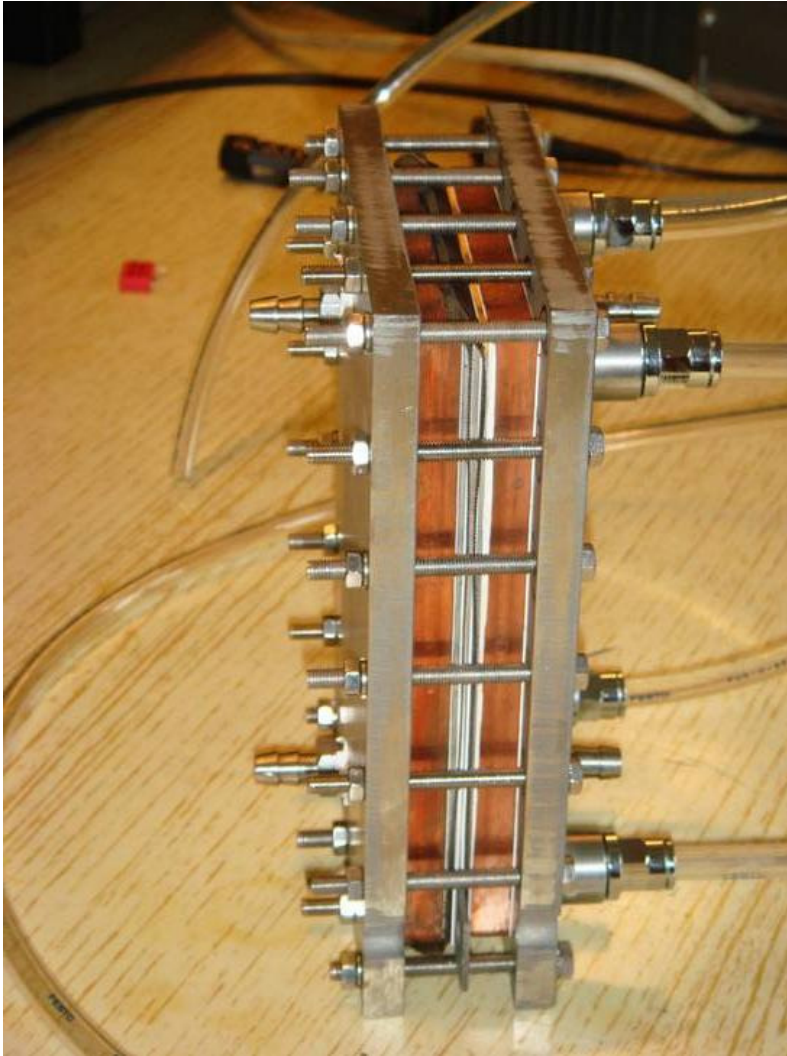


Ob anodi:

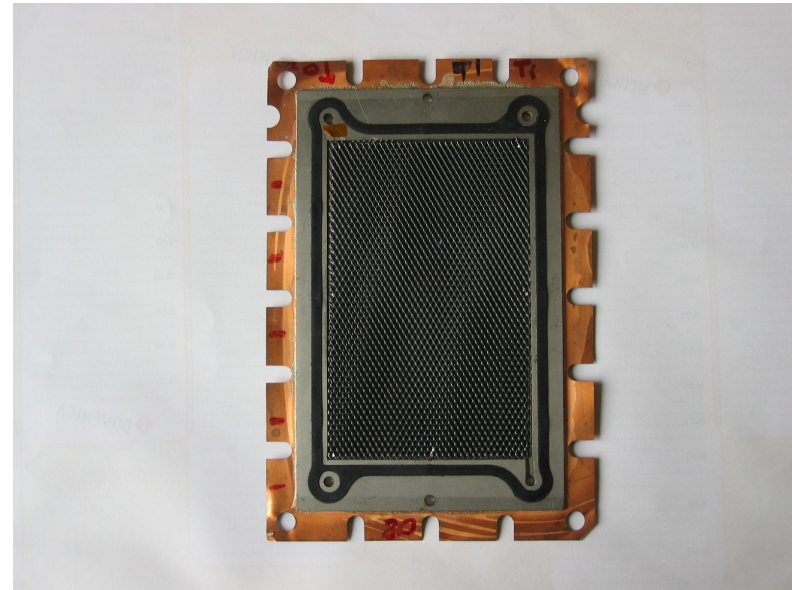


# Elektrolizna celica z membrano iz polimera





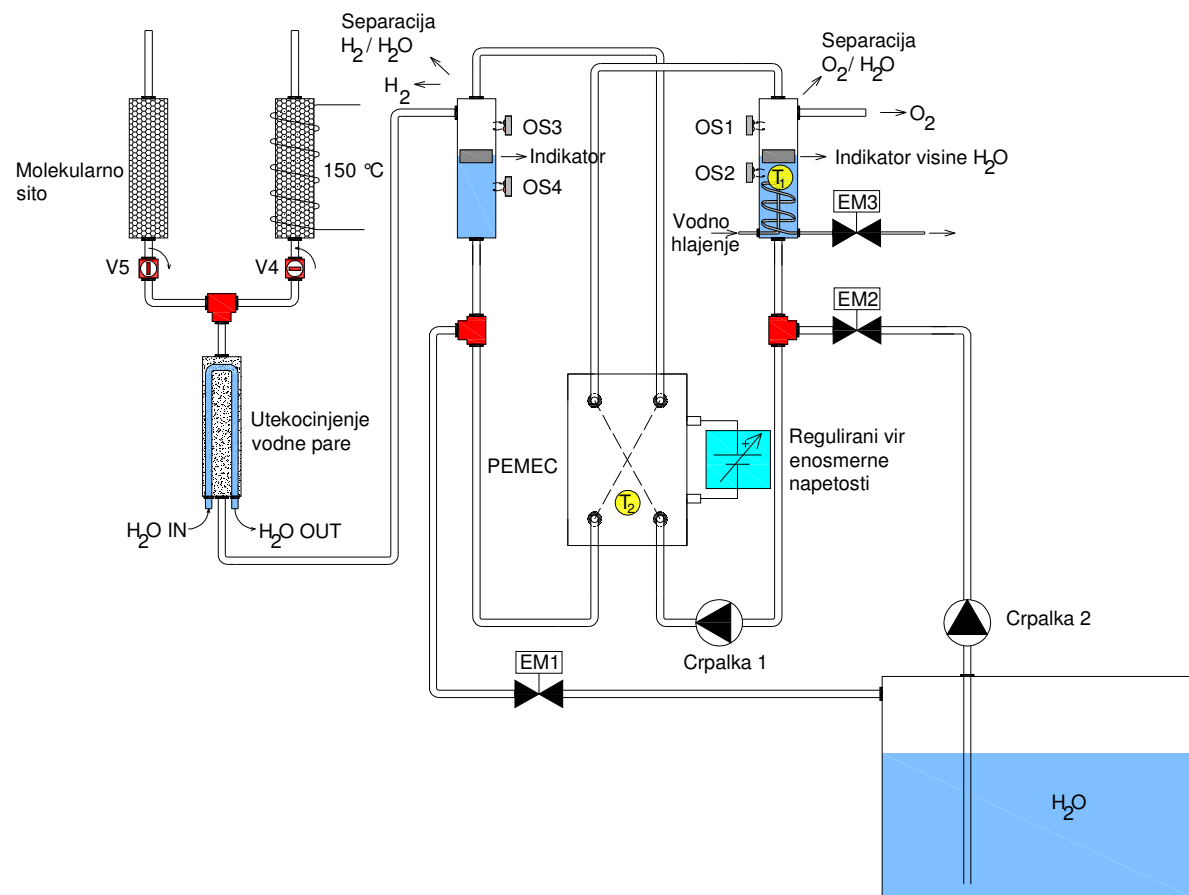
**Eksperimentalna PEM  
elektrolizna enota**



**Anodna stran bipolarne  
plošče v elektrolizni enoti**

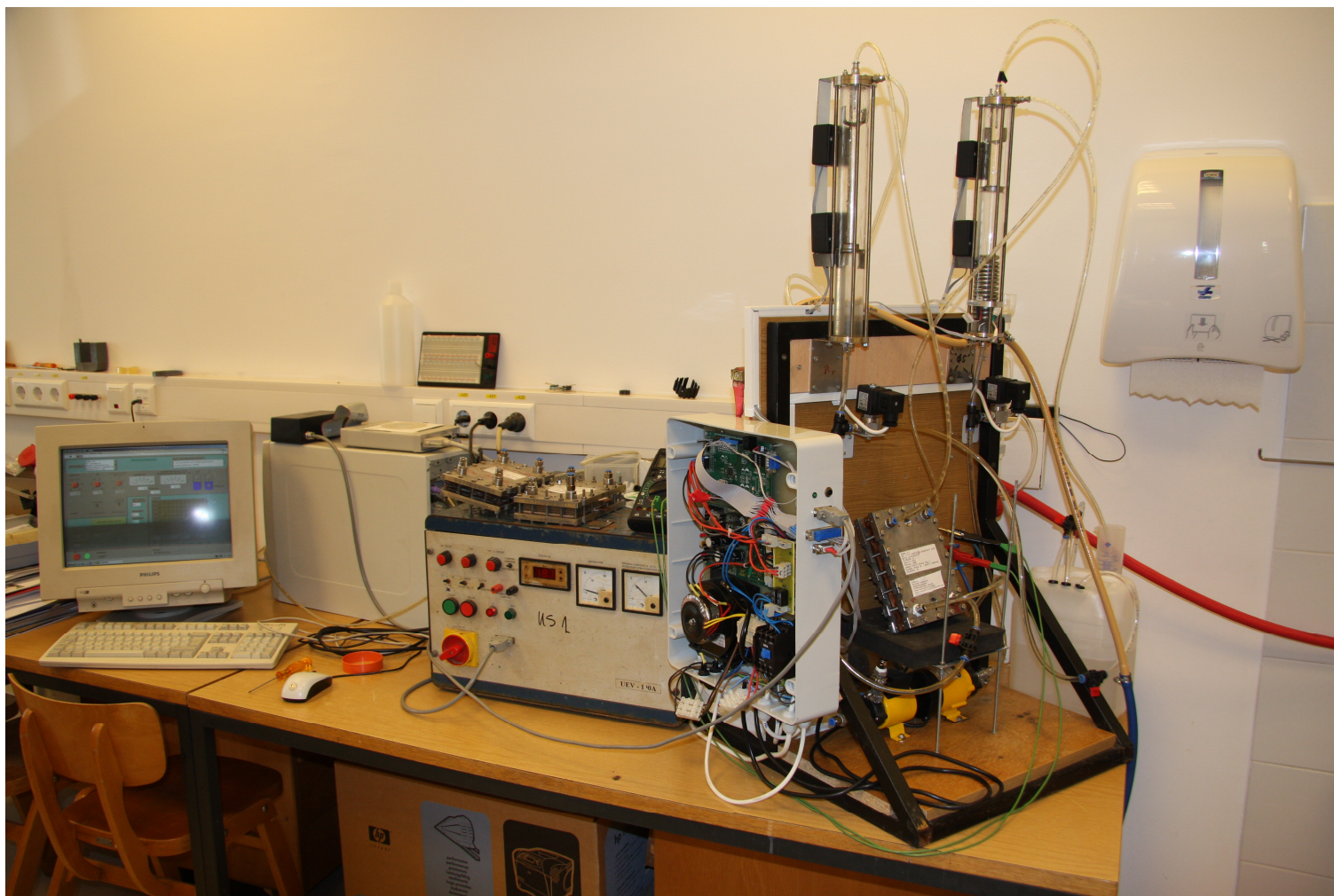


# Sistem za vodenje postopka PEM elektrolize



Sklopi:

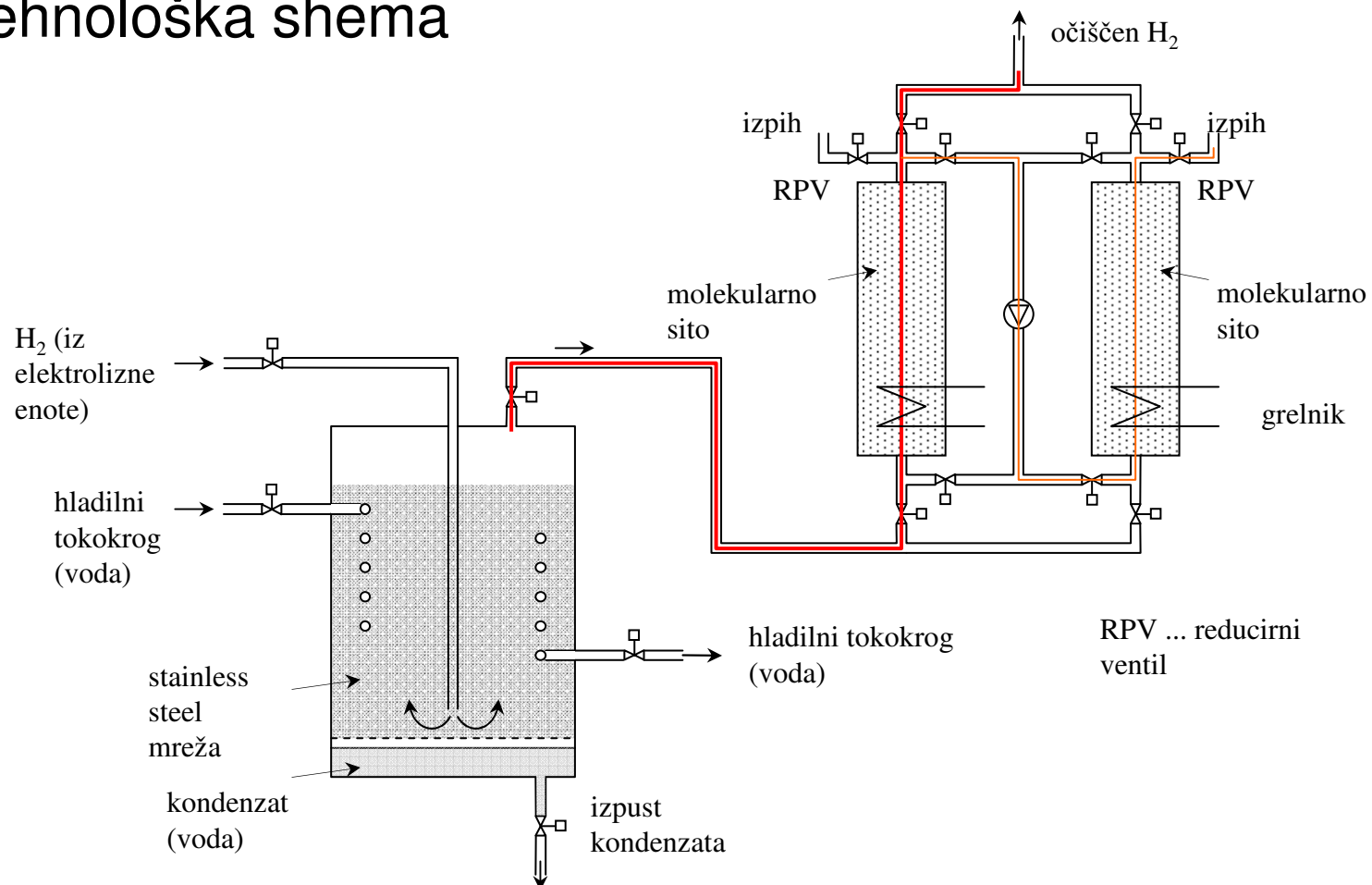
- PEMEC
- Regulirani vir enosmerne napetosti
- Separatorji voda/plin
- Hladilni sistem
- Regulacija nivoja vode
- Čiščenje vodika



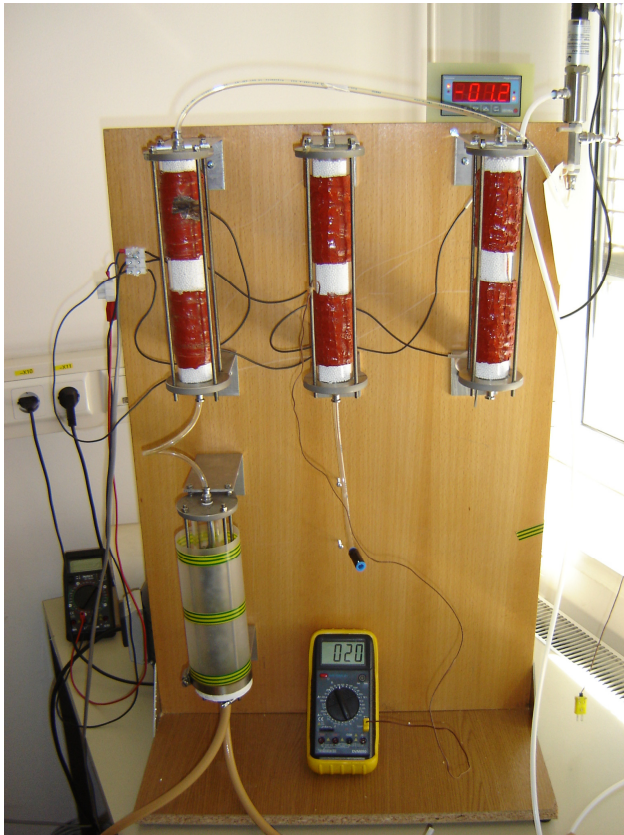
**Eksperimentalni sistem s PEM elektrolizno enoto**

# Razvlaževanje in čiščenje vodika

- Tehnološka shema



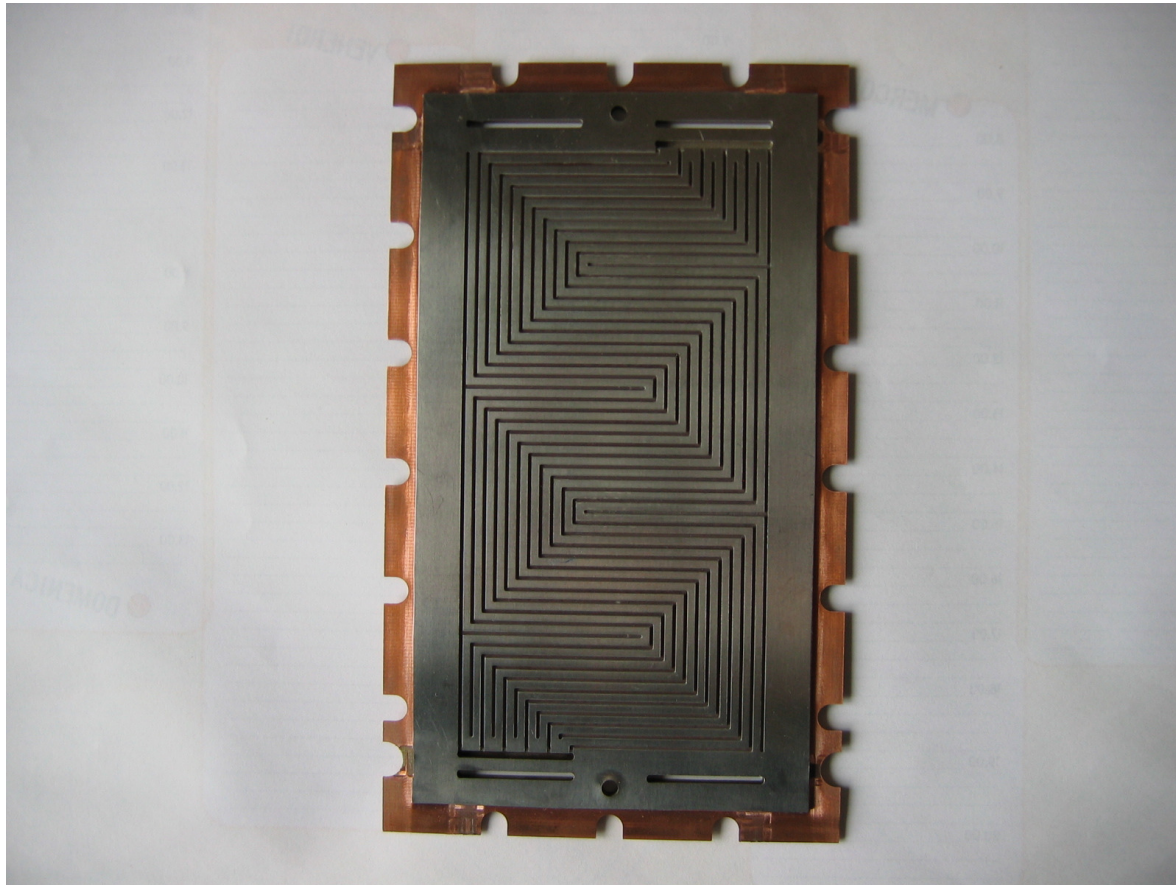
- Izvedba



# Razvlaževanje in čiščenje vodika

- Rezultati
  - Relativna vlažnost vodika na vstopu v sistem za razvlaževanje: 90-100%
  - Relativna vlažnost vodika na izstopu:  $\approx 0,05\%$   
(temperatura rosišča: od  $-50\text{ °C}$  do  $-60\text{ °C}$ ; 40 do 10 PPM)
  - Zahtevana čistost vodika za shranjevanje v MH:
    - 99,99%  $\rightarrow$  100 PPM
    - 99,999%  $\rightarrow$  10 PPM

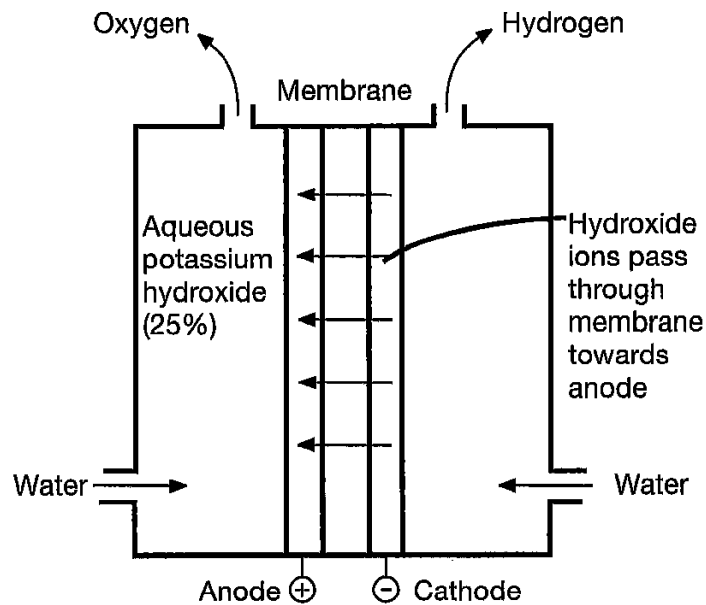
**Naslednji korak: PEM gorivna celica**

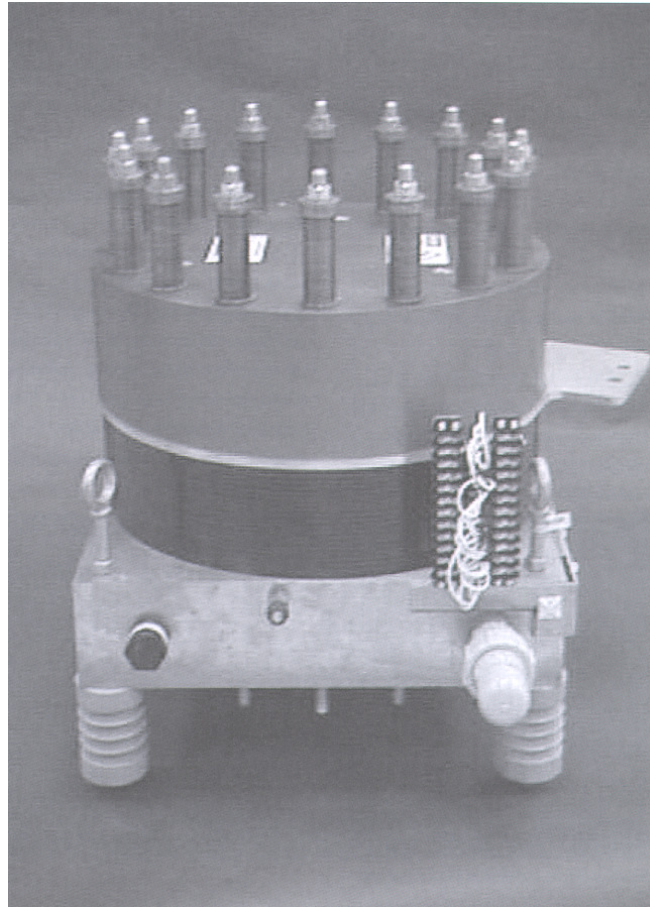


**Bipolarna plošča za PEM gorivno celico**

# Elektrolizna celica z alkalno membrano

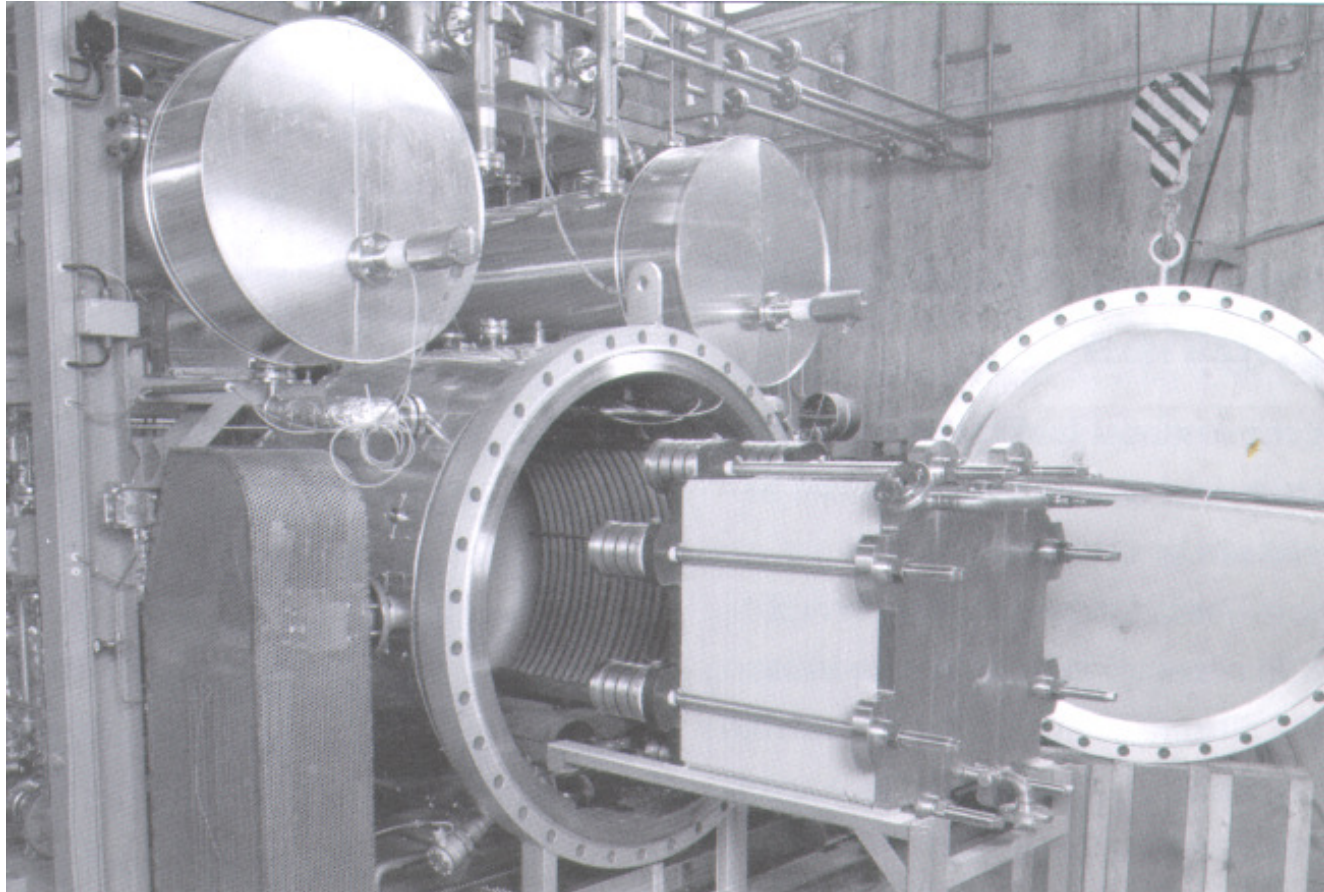
- Elektrolit je tekoči 25% KOH, elektrodi pa sta izdelani iz niklja, ker ga bazične snovi ne raztapljajo.





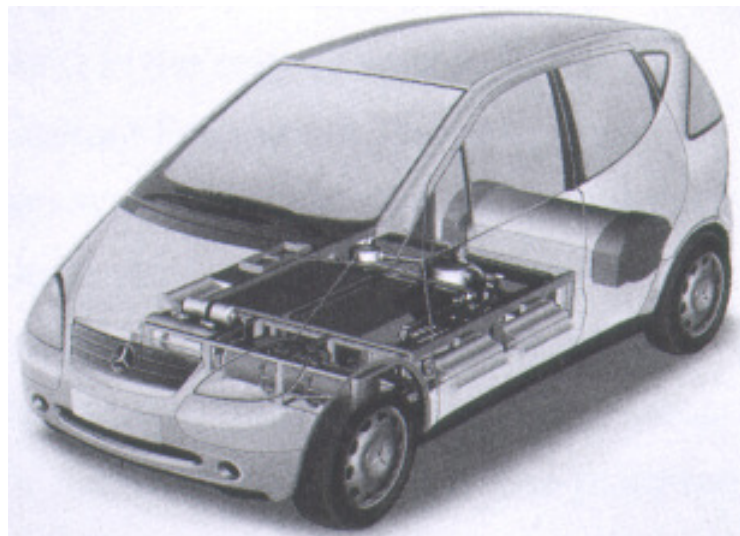
Elektrolizna celica z membrano za izmenjavo protonov, ki proizvaja 10 m<sup>3</sup> na uro s čistostjo 99,999%





Alkalna elektrolizna celica, ki proizvaja 25 m<sup>3</sup> vodika na uro s čistostjo 99,5%

## Primeri uporabe gorivnih celic



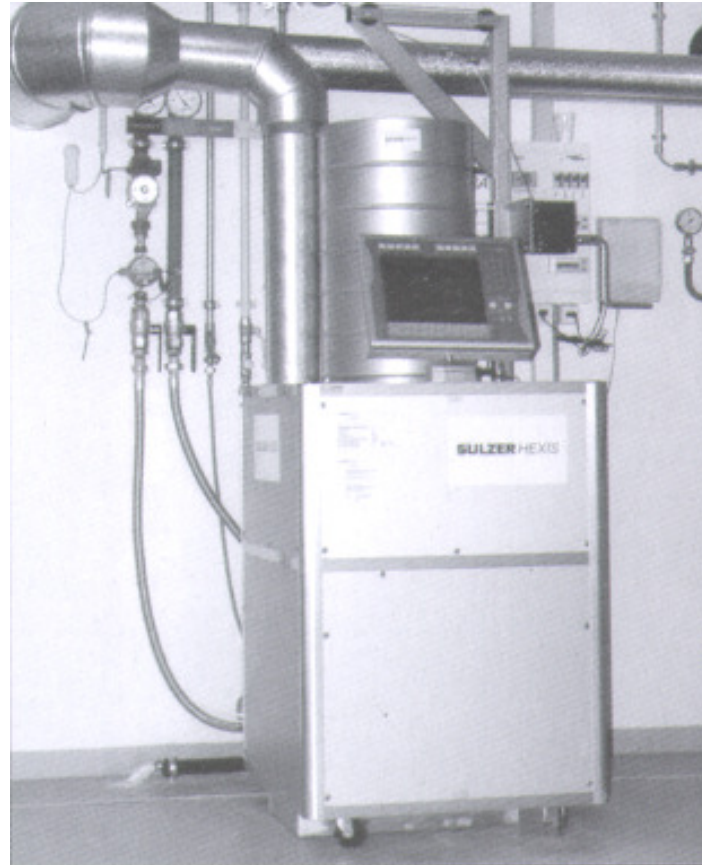
Daimler - Chrysler (serija A)

Moč - 55 kW, najv. hitr.- 145 km/h, doseg - 450 km

# Vodik v vozilih – javni transport

Nazivne vrednosti:	
Št. potnikov	30 sed./največ 70
Gorivo	Stisnjen vodik
Doseg	200 km
Moč	190 kW
Kol. vodika	40 kg (9 posod na strehi)
Čas polnjenja	10 do 20 minut
Izpust	Vodna para

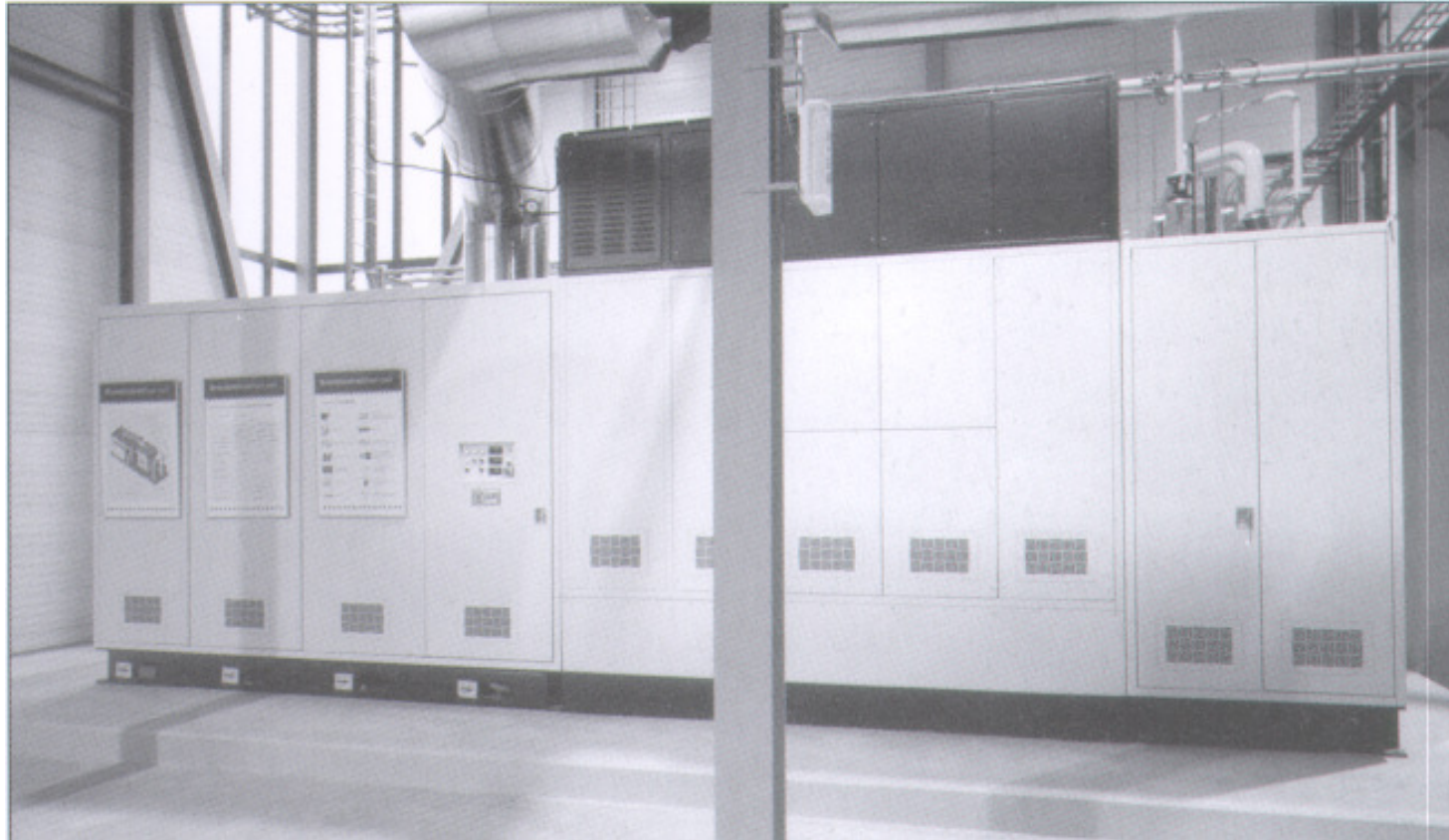




## Gorivna celica s trdnim oksidom

Električna moč je 1 kW, toplotna moč 2 kW

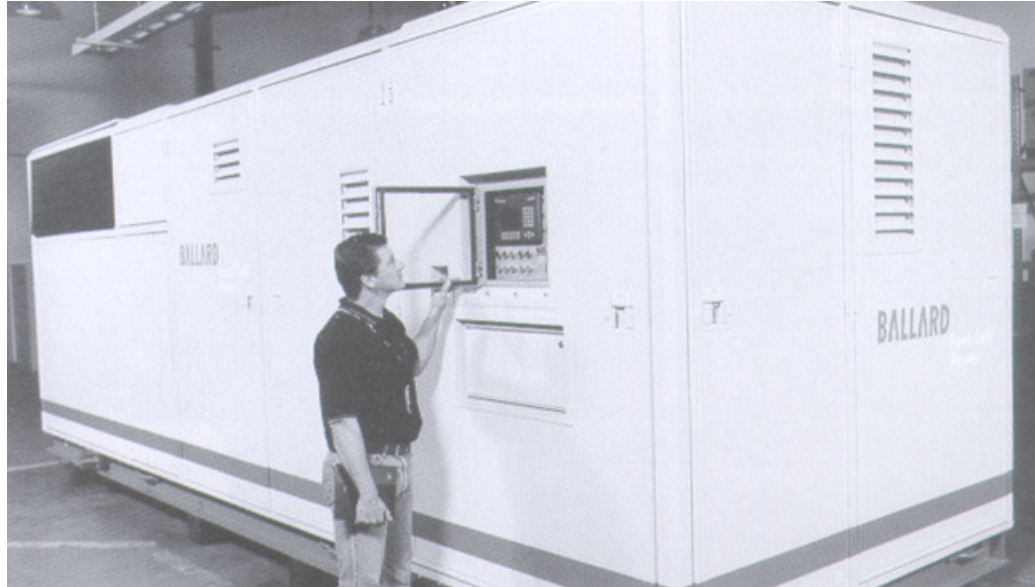
(izkoristek 90 %, z upoštevanjem “soproizvodnje” (ang. Cogeneration”



Gorivna celica s trdnim oksidom moči 100 kW



Gorivna celica s fosforno kislino  
z močjo 200 kW (Ballard)



“Mala elektrarna” z gorivno celico (moč 250 kW)



Razvoj gorivnih celic:

100 W/liter - levo (1989)

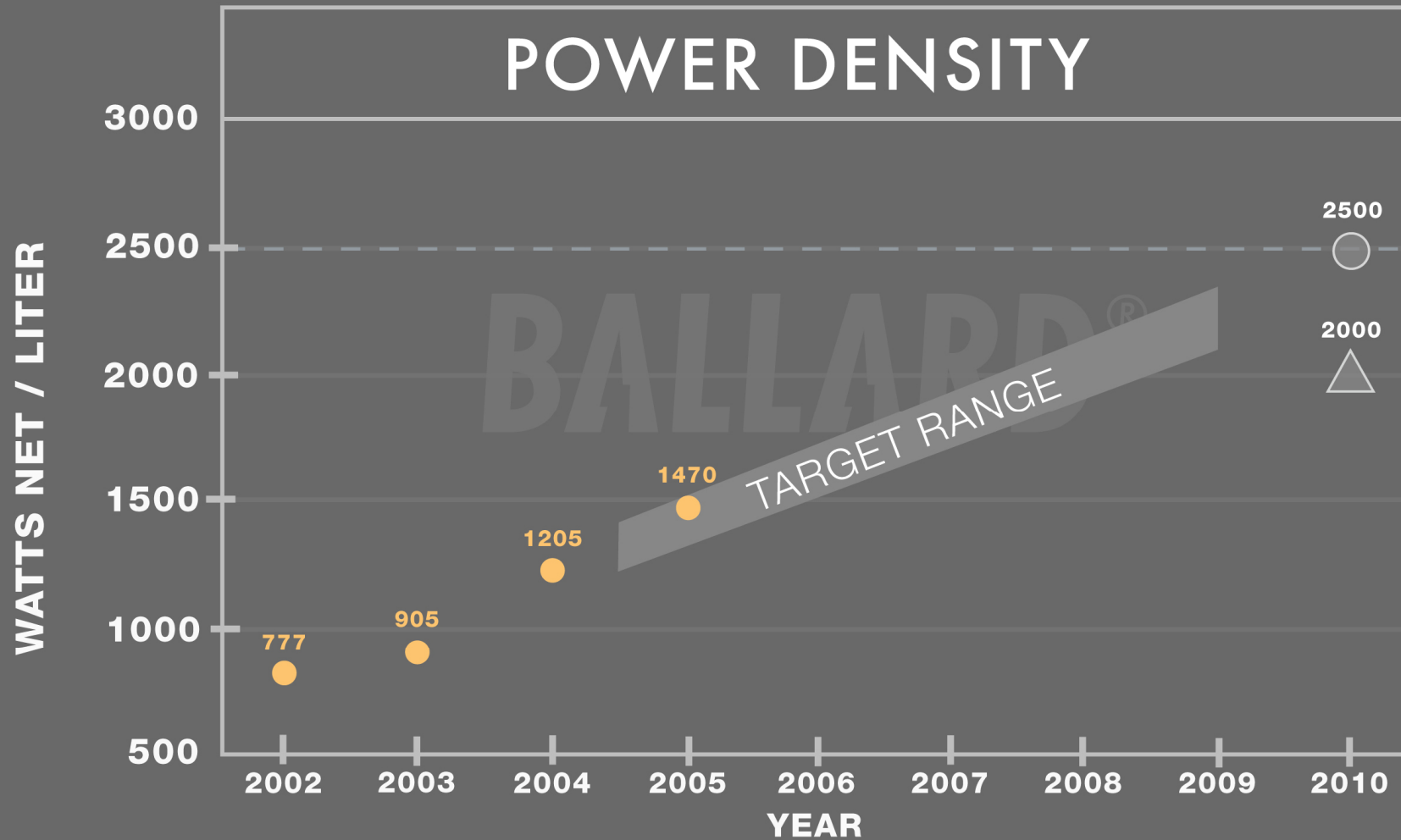
1100 W/liter - desno leta (1996)

1300 W/liter – leta 2000 (na sliki ni prikazana)

1470 W/liter – leta 2005 (na sliki ni prikazana)



# POWER DENSITY



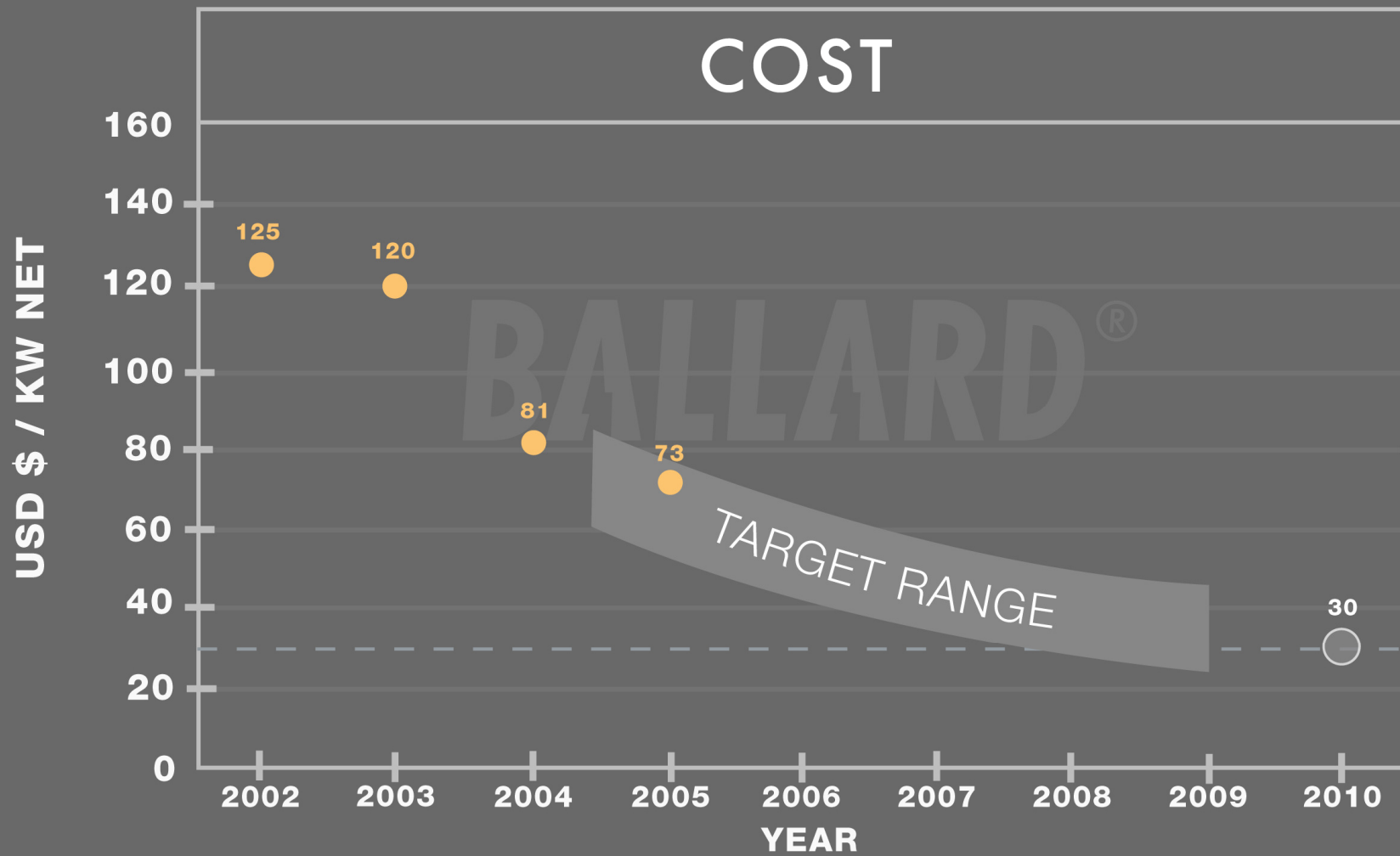
## Legend

- Ballard's achievement to-date
- Ballard Target: 2,500 Watts<sub>net</sub>/liter
- △ US DOE Target: 2,000 Watts<sub>net</sub>/liter

## Notes

- System net power / Stack module volume
- 2005: Stack gross power = 100 kW  
System net power = 85 kW

# COST



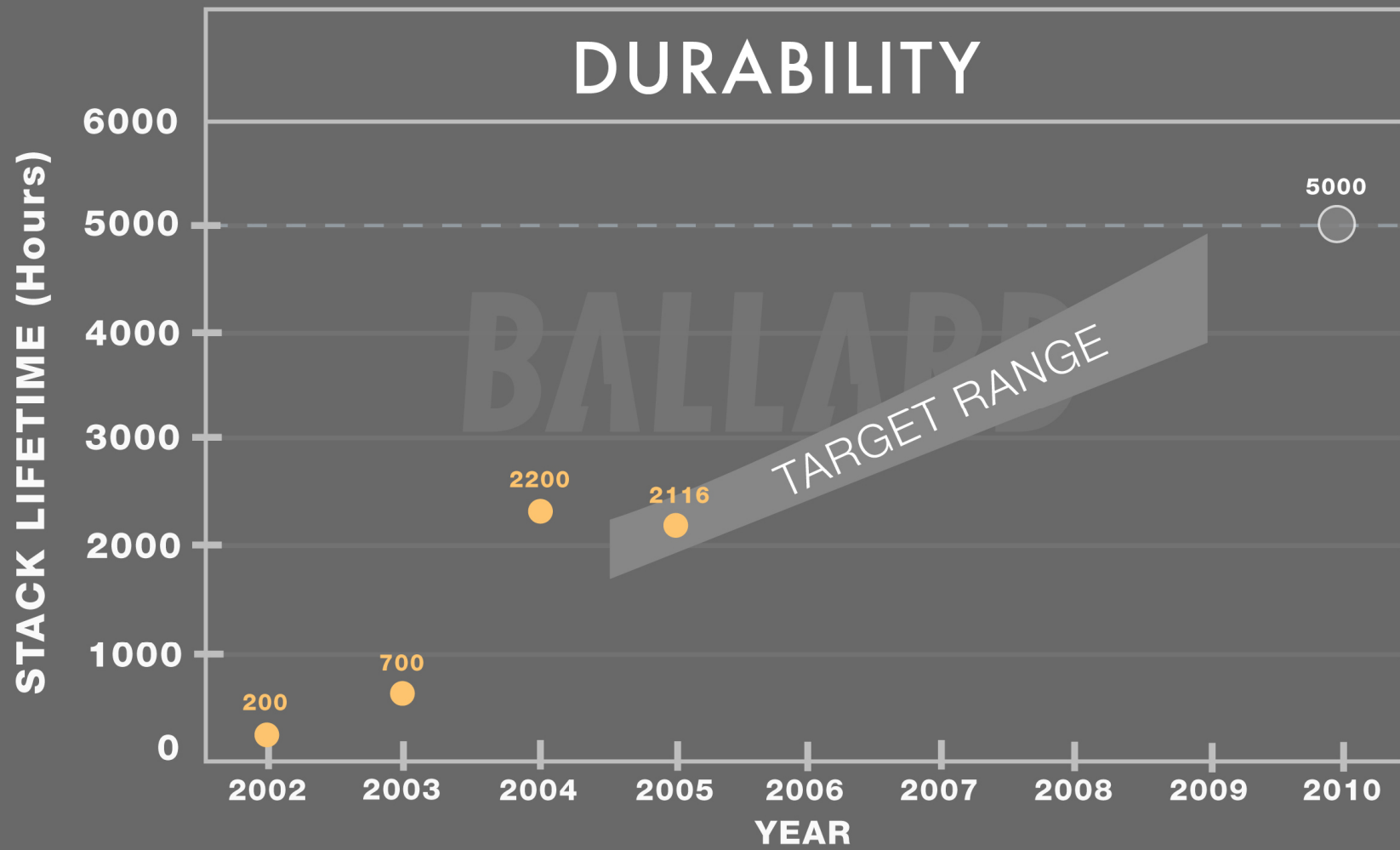
## Legend

- Ballard's achievement to-date
- DOE and Ballard Target: \$30/kW net

## Notes

- Production volume of 500,000 units per year
- Estimated cost for automotive stack: 2 row design, including hardware and packaging
- Platinum price = \$900/troz
- 2005: Stack gross power = 100 kW, System net power = 85 kW

# DURABILITY



## Legend

- Ballard's achievement to-date
- DOE and Ballard Target:  
5,000 hours equivalent to 150,000 miles or 240,000 kilometers

## MOTOR Z NOTRANJIM ZGOREVANJEM

GORIVO

kemična pretvorba

Toplotna energija

mehanska pretvorba

Mehanska energija

električna pretvorba

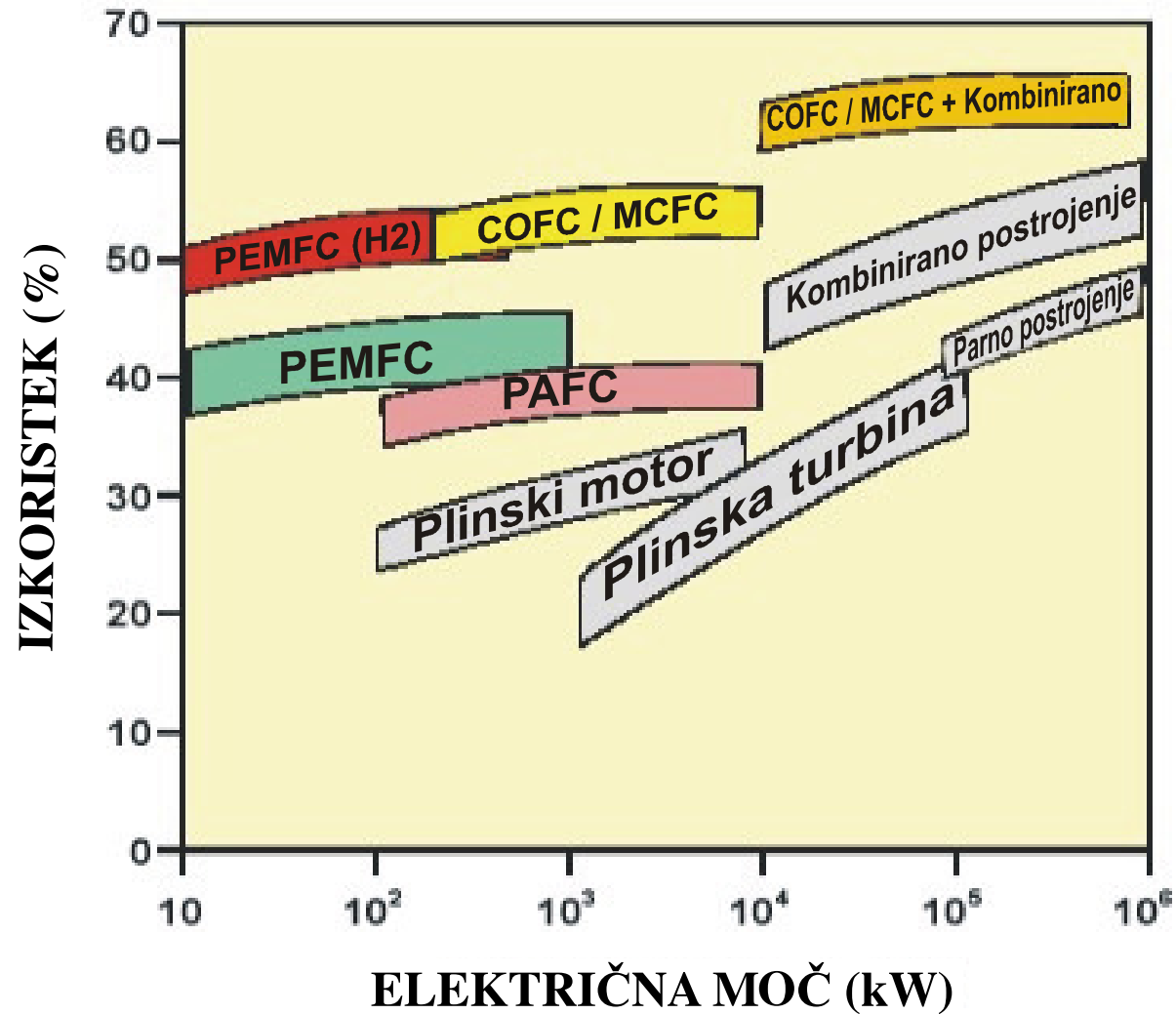
Električna energija

## GORIVNA CELICA

GORIVO

elektro-kemična pretvorba

Električna energija



Primerjava območij moči in izkoristkov pretvorbe primarne energije goriv v električno energijo krožnih procesov in gorivnih celic

### TOPLOTNI STROJ

kemična notranja energija goriva

kemična pretvorba

toplota

mehanska pretvorba

mehansko delo

električna pretvorba

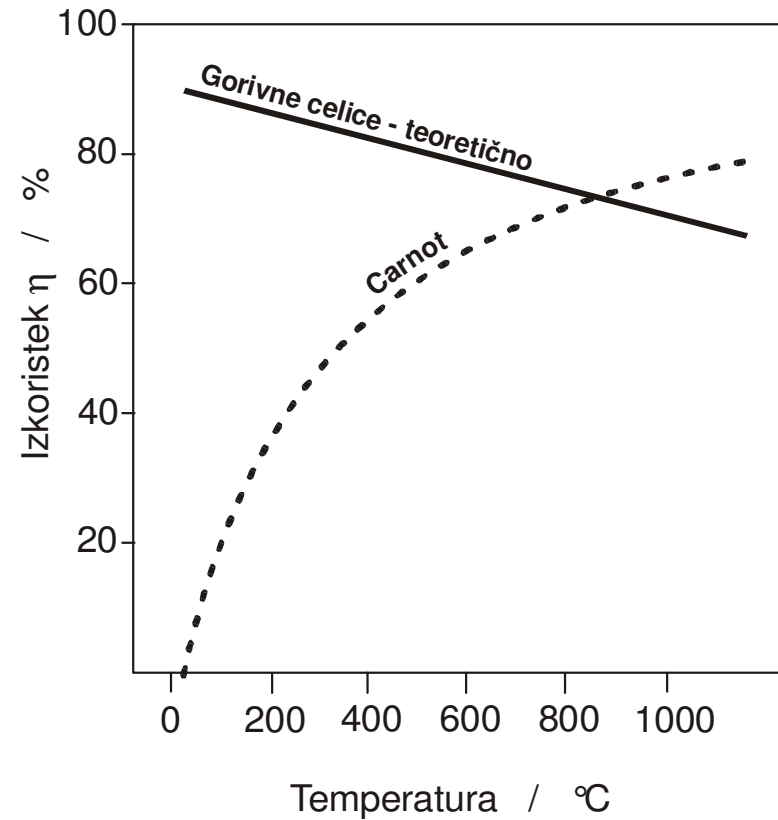
električna energija

### GORIVNA CELICA

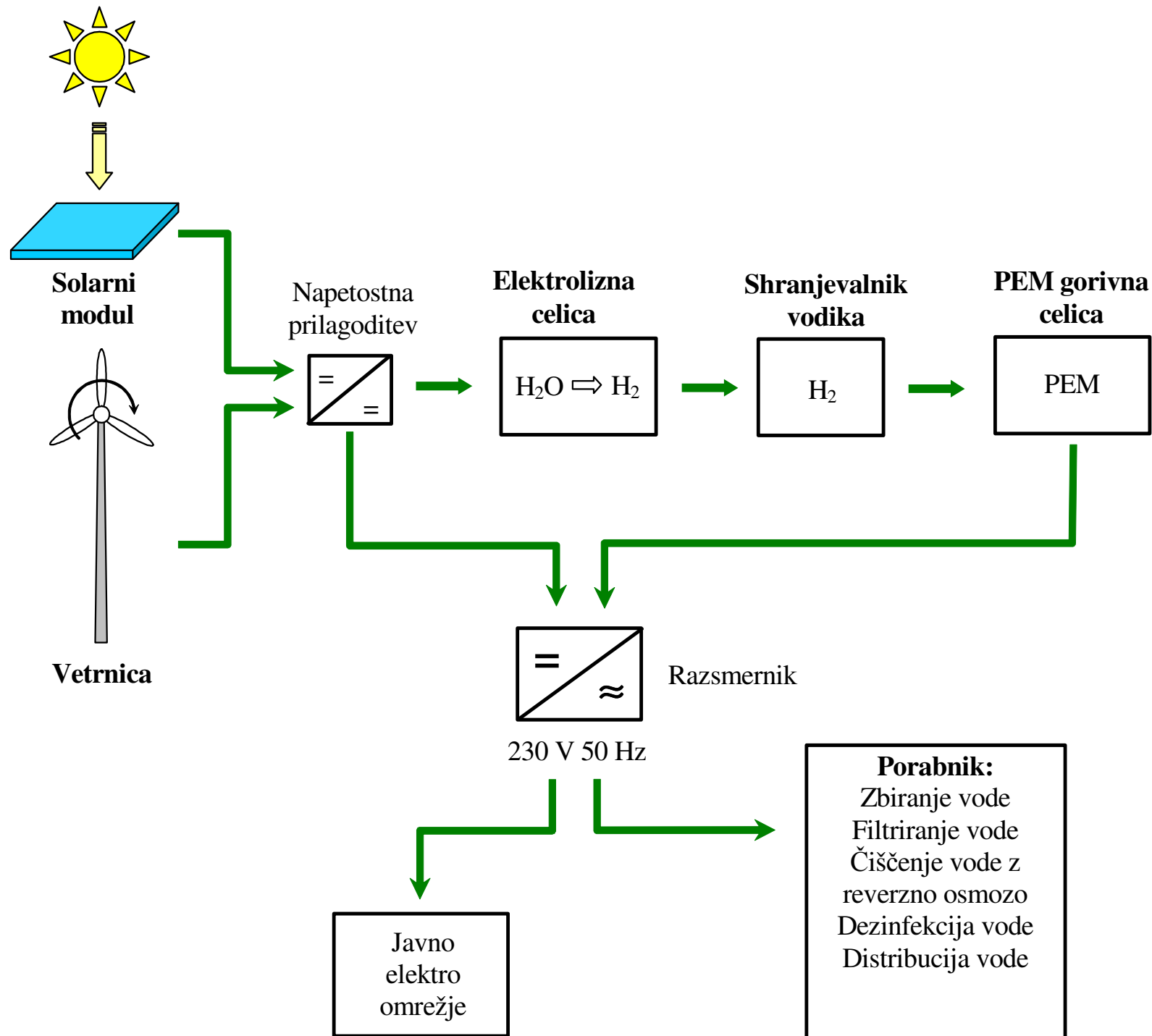
kemična notranja energija goriva

elektro-kemična pretvorba

električna energija



Primerjava energijskih pretvorb in izkoristkov v toplotnem stroju in gorivni celici





## Specifications

<b>Performance :</b>	Rated net power	1200 watts <sup>1</sup>
	Rated current	46 Amps <sup>1</sup>
	DC voltage range	22 to 50 Volts
	Operating lifetime	1500 hours
<b>Fuel :</b>	Composition	99.99% dry gaseous hydrogen
	Supply pressure	10 to 250 PSIG
	Consumption	≤ 18.5 SLPM <sup>2</sup>
<b>Operating Environment :</b>	Ambient temperature	3°C to 30°C (37°F to 86°F)
	Relative humidity	0% to 95% <sup>3</sup>
	Location	Indoors and outdoors <sup>4</sup>
<b>Physical :</b>	Length x width x height	56 x 25 x 33 cm (22 x 10 x 13 in)
	Weight	13 kg (29 lbs)
<b>Certification :</b>		CSA, UL
<b>Emissions :</b>	Liquid water	0.87 liters (30 fluid oz.) maximum per hour <sup>2</sup>
	Noise	≤ 72 dBA @ 1 meter
<b>Integration :</b>	Fuel interface	45° flared tube fitting for 1/4" OD tubing – metallic
	Electrical interface	#8 AWG electrical wire
	Control interface	Full duplex RS 485

<sup>1</sup> Beginning of life, sea level, rated temperature range.

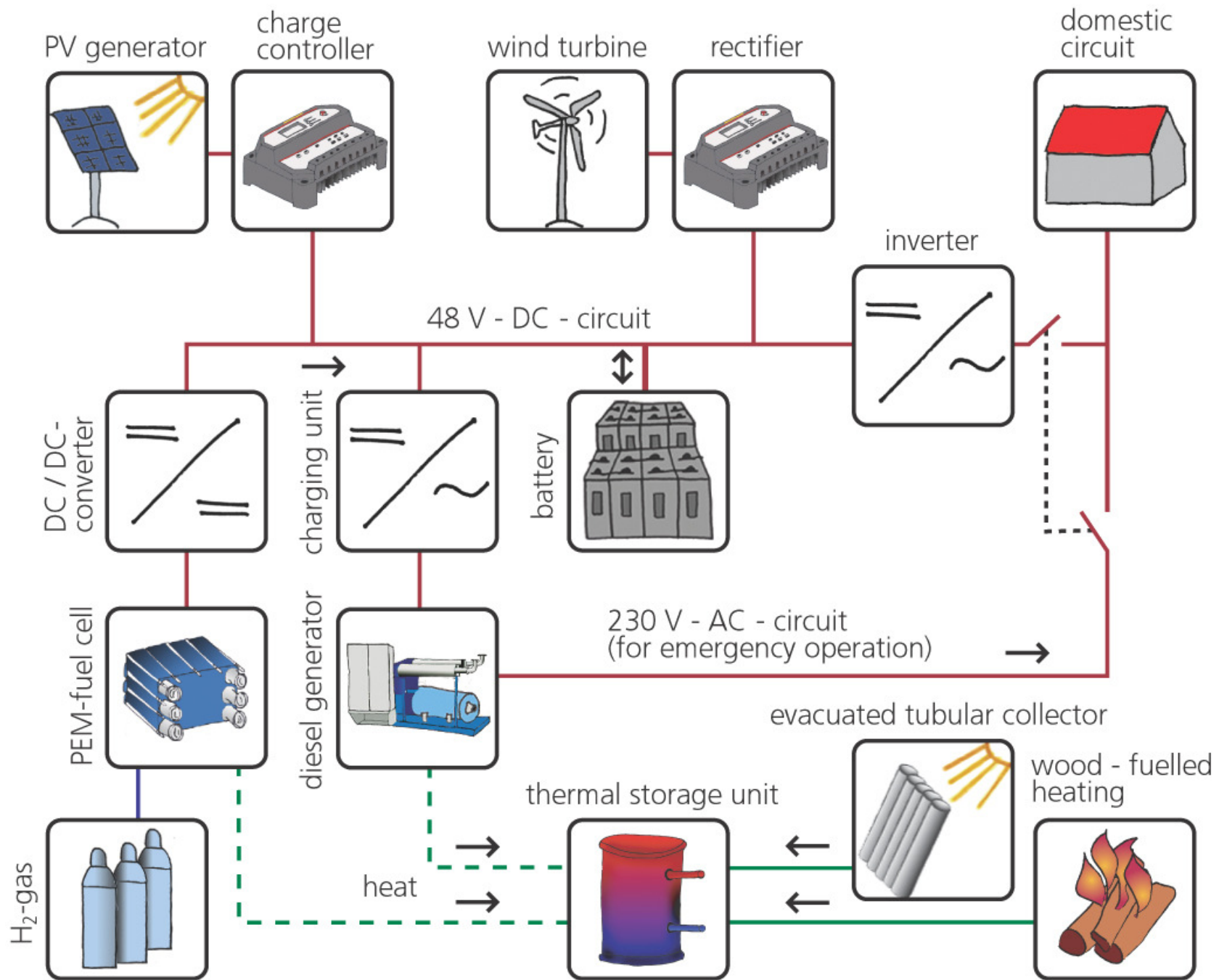
<sup>2</sup> At rated net power.

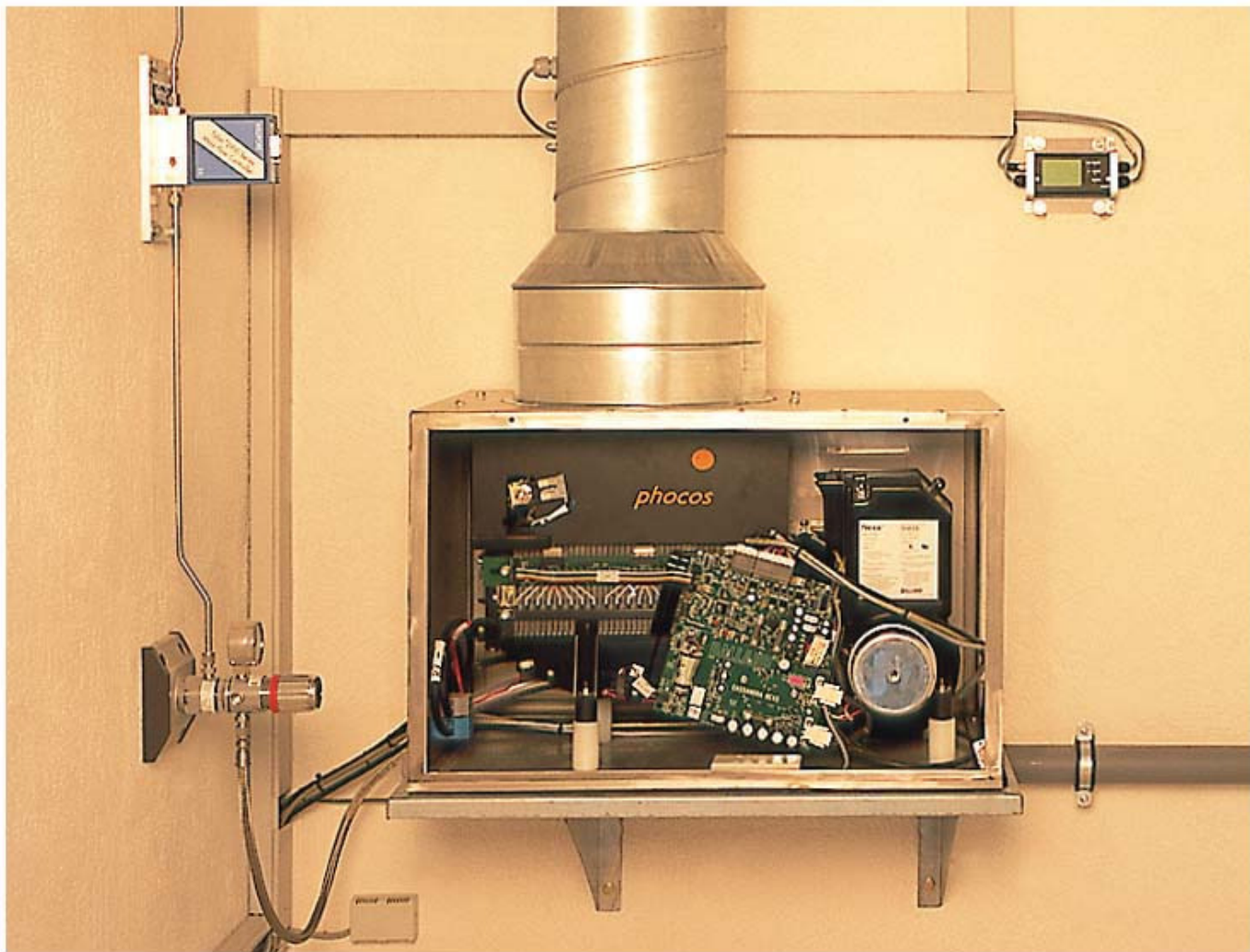
<sup>3</sup> Non-condensing.

<sup>4</sup> Unit must be protected from inclement weather, sand and dust.

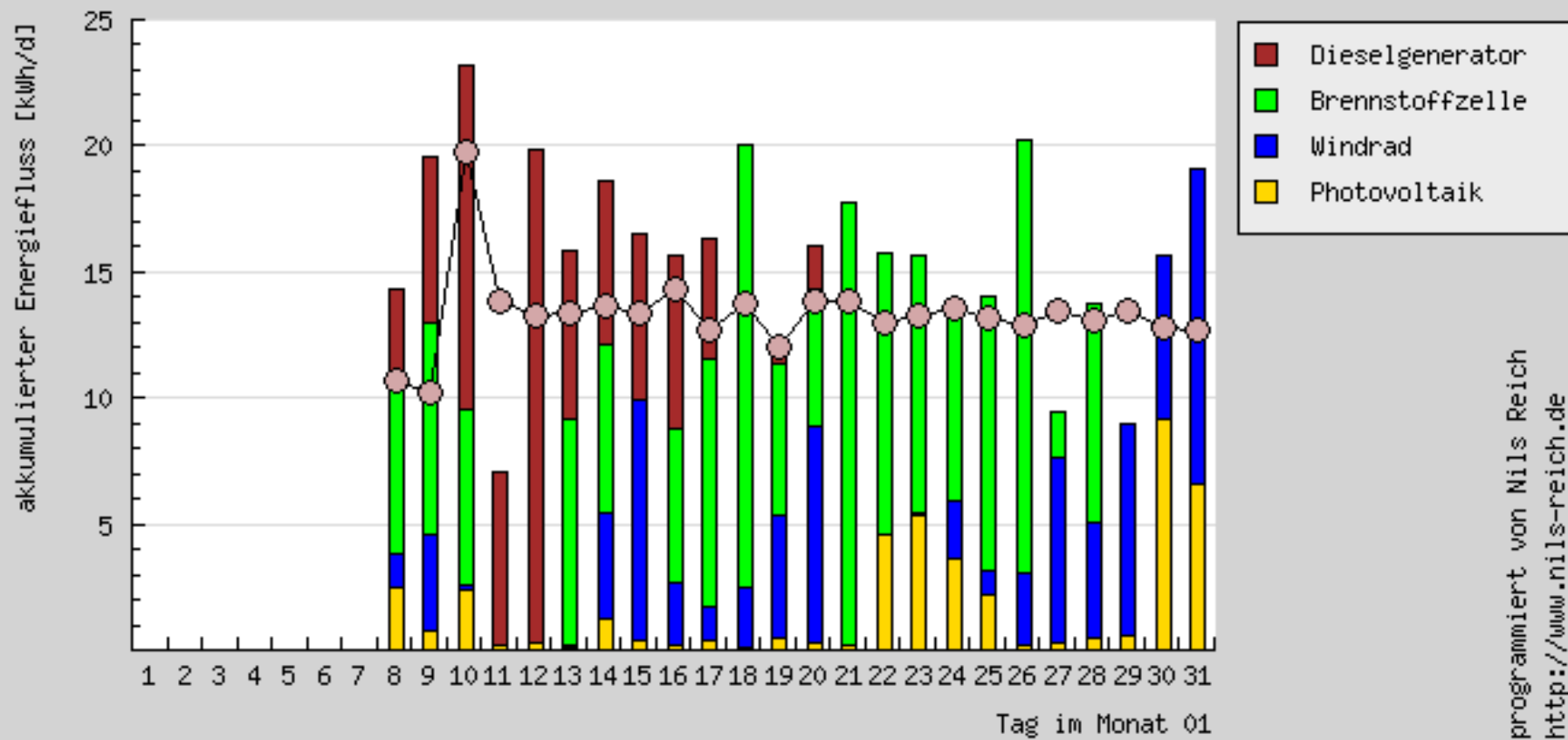




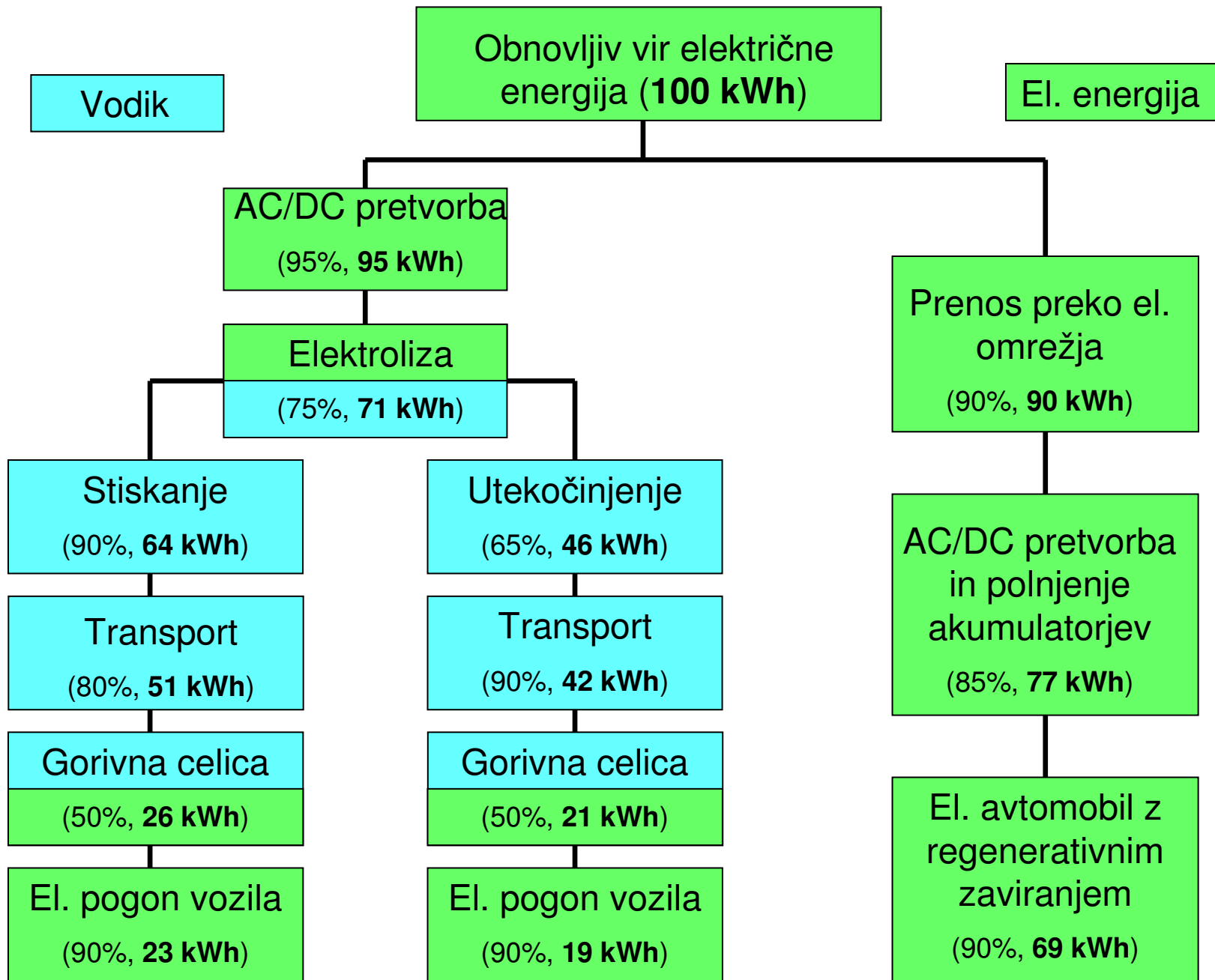




### Übersicht [kWh/d] 01 - 2004



programmiert von Nils Reich  
<http://www.nils-reich.de>



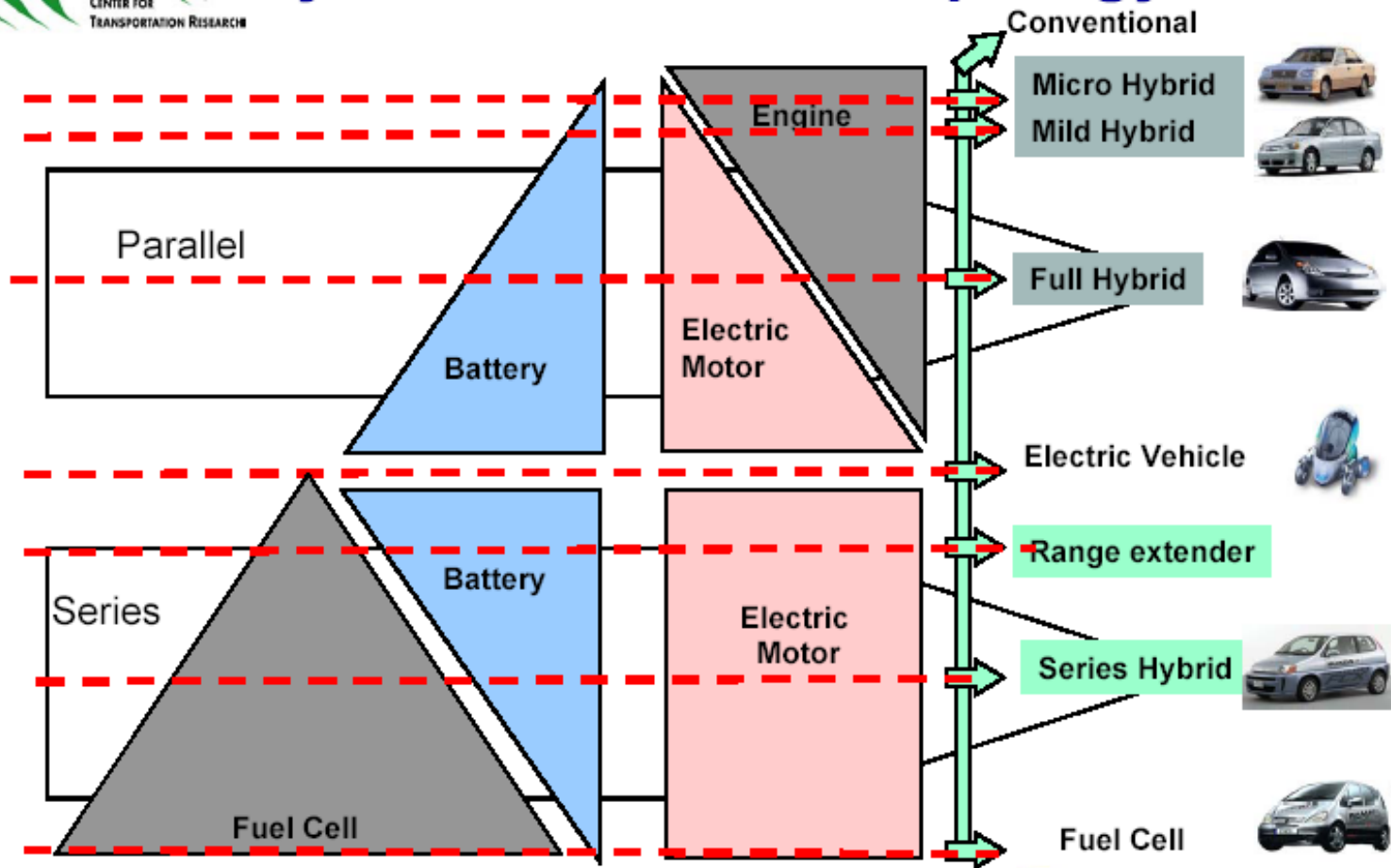
# Kako naprej?

Cilji razvoja PEM gorivnih celic do leta 2010:

- Življenjska doba: 5000 ur delovanja
- Spodnja temperatura delovanja: - 30°C
- Gostota moči: 2500 W/l
- Cena: 30 USD/kW

Vir: Ballard, Kanada

# Hybrid Powertrain Topology





# Current and Future Light Duty HEVs with Battery Voltage and Chemistry

