

Gorivne ćelije – fuel cell (FC)

Zašto FC?

## Elektromobilnost

DOE USA

Electromobility in Germany: Vision 2020 and Beyond

<https://www.gtai.de/GTAI/Content/EN/Invest/SharedDocs/Downloads/GTAI/Brochures/Industries/electromobility-in-germ>

Tesla Gigafactory

<https://www.tesla.com/factory>

Daimler

<https://www.reuters.com/article/us-daimler-usa-diesel-idUSKBN13K1MG>

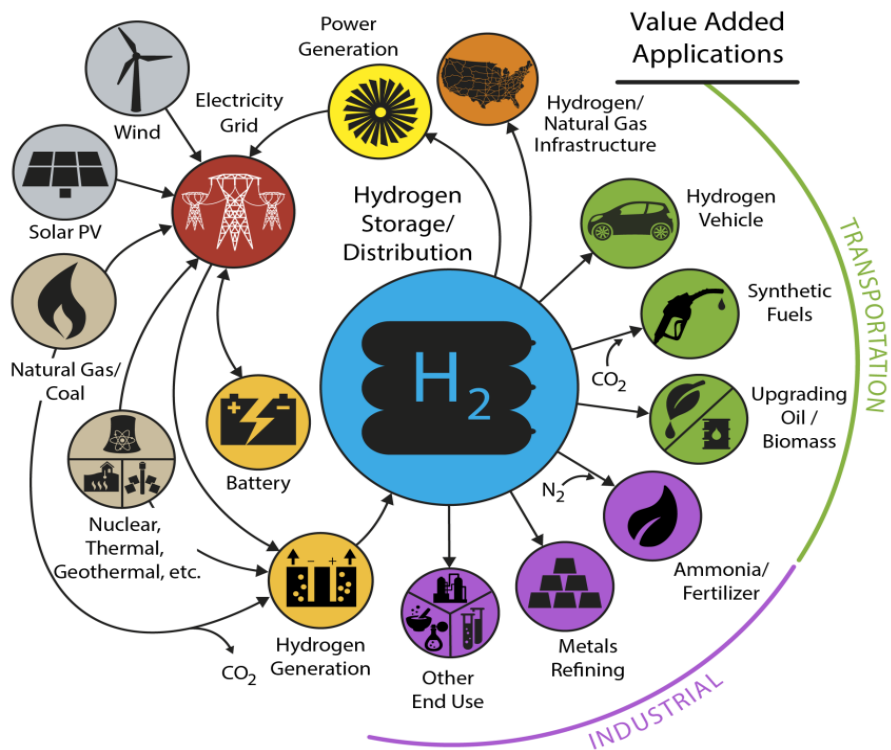
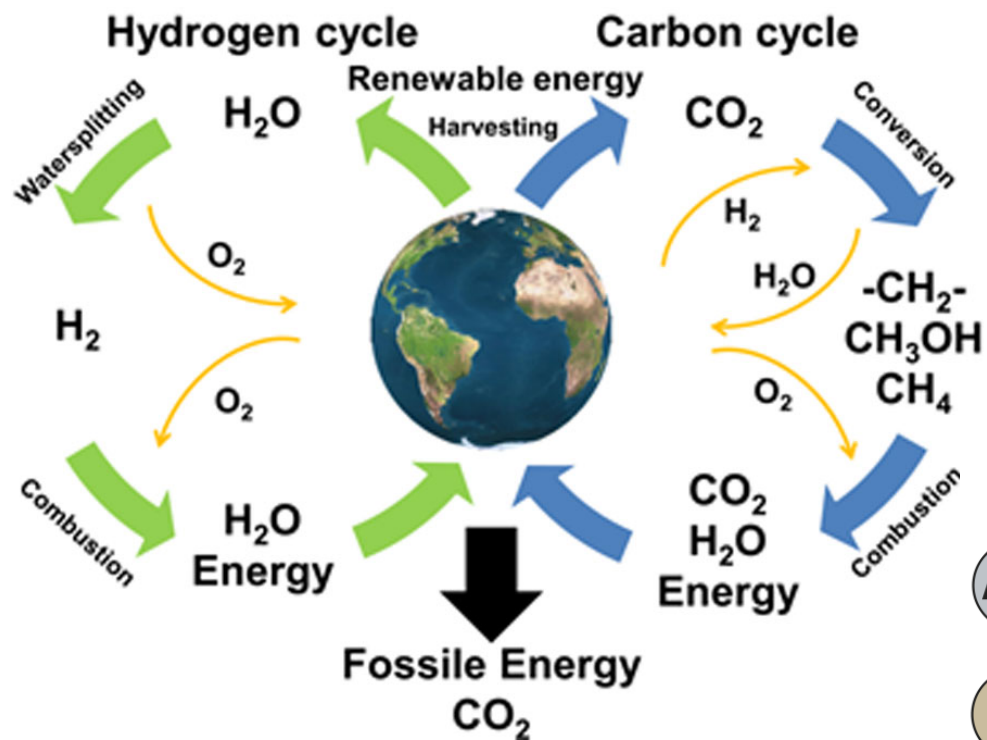
Modeli električnih vozila sa pogonom na gorivne ćelije

<https://ssl.toyota.com/mirai/fcv.html>

<https://automobiles.honda.com/clarity-fuel-cell>

<https://www.hyundaiusa.com/tucsonfuelcell/index.aspx>

## Ciklusi energije / ciklusi u prirodi



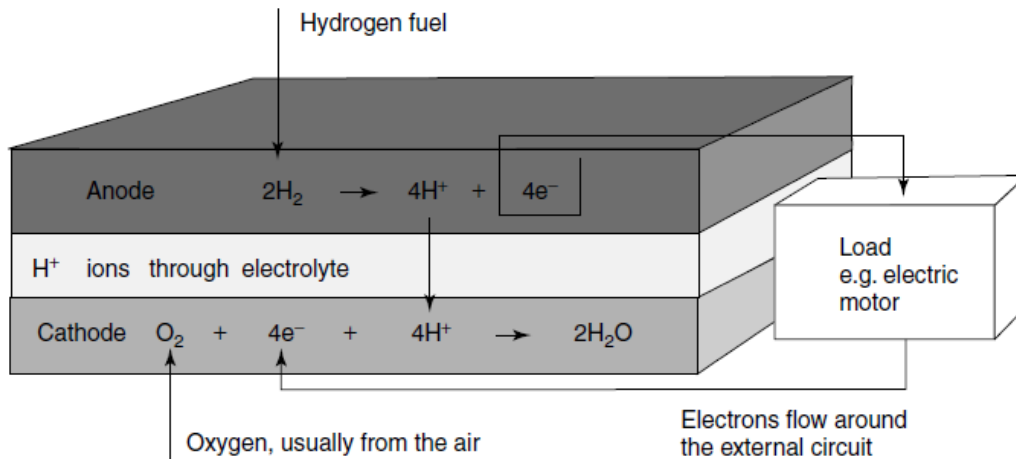
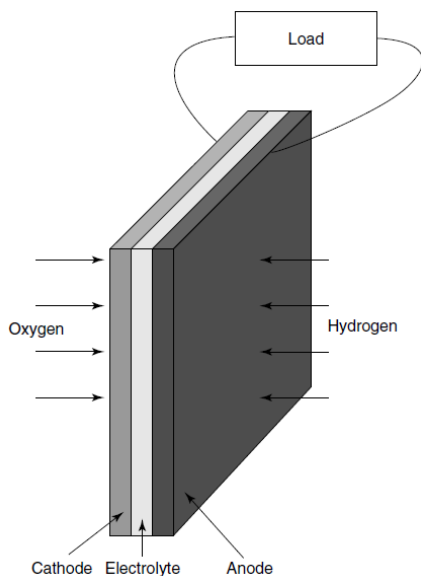
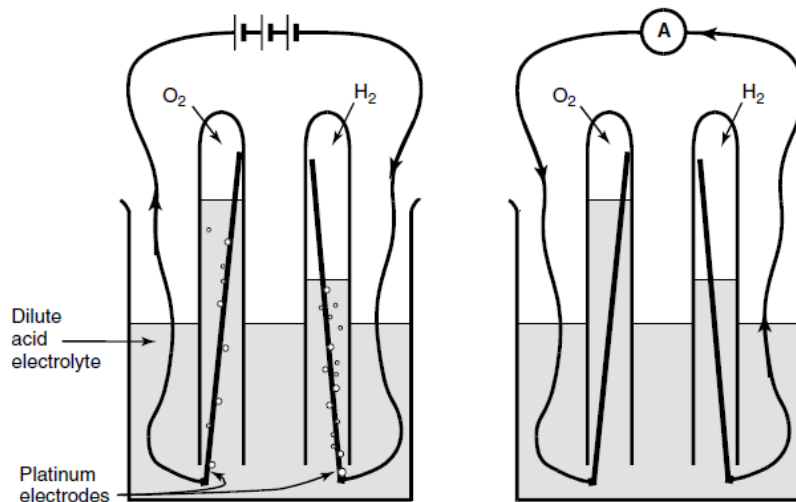
## Vodonična gorivna ćelija – Fuel Cell (FC)

William Grove – 1839.

Anoda:  $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

Katoda:  $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Membrana: provodnik  $\text{H}^+$  jona

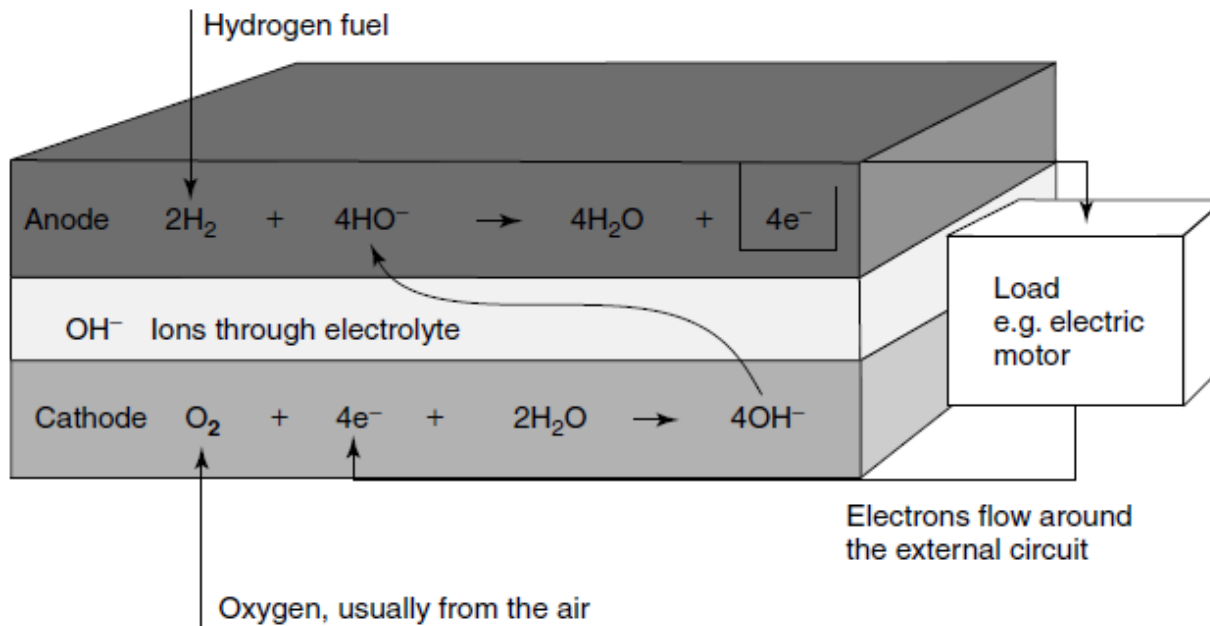


## Alkalna gorivna ćelija – Alkaline Fuel Cell (AFC)

Anoda:  $2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$

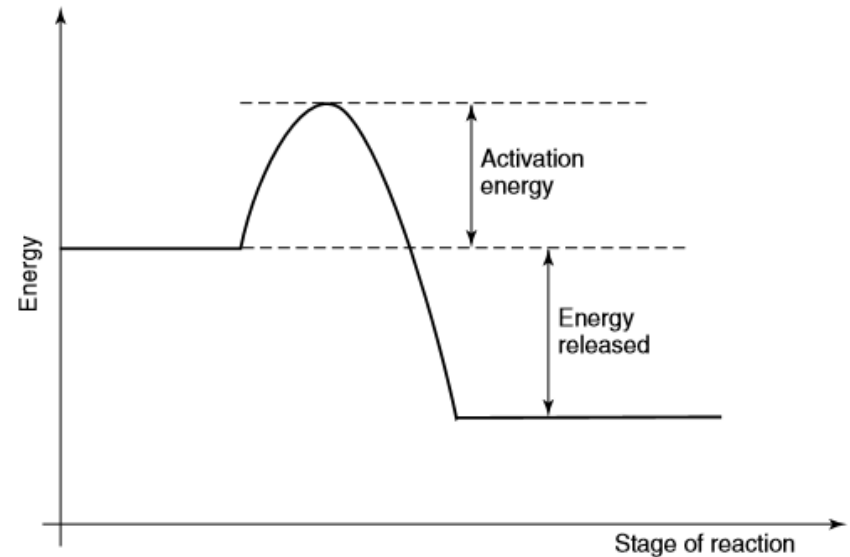
Katoda:  $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^-$

Membrana: provodnik  $\text{OH}^-$  jona

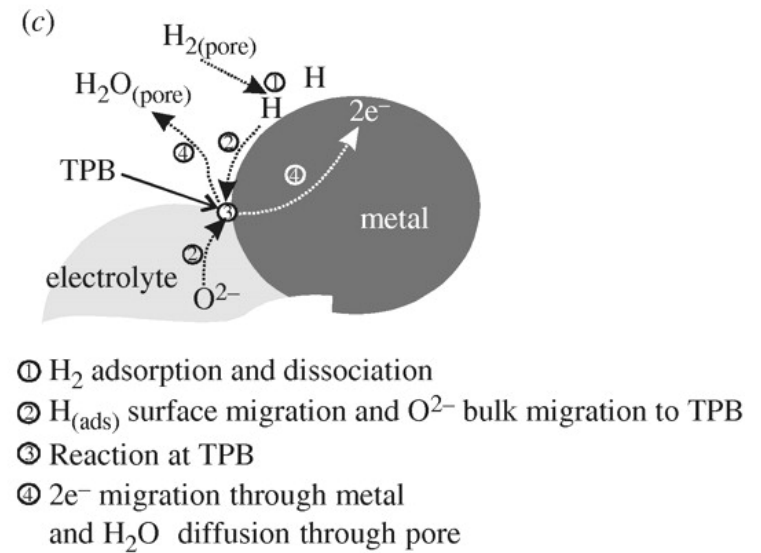
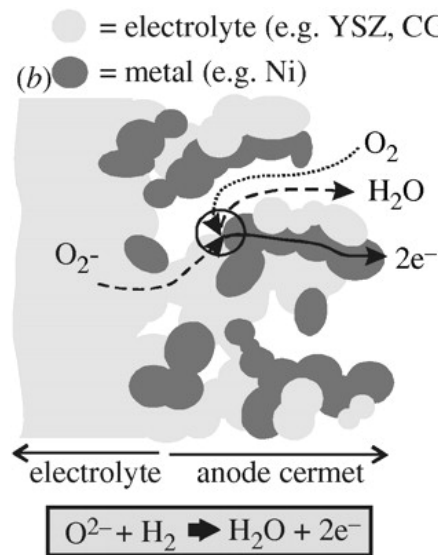
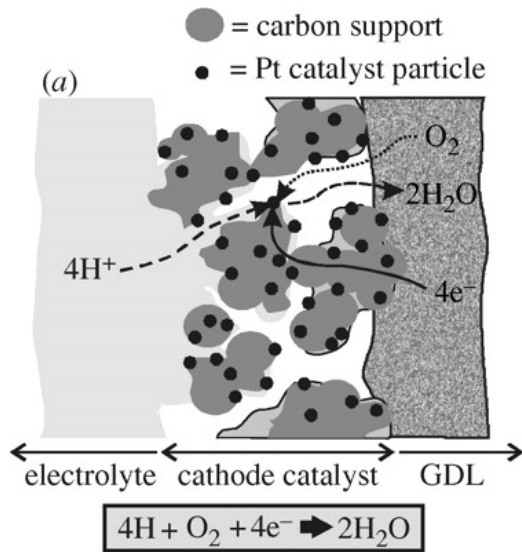


## Kako ubrzati reakciju?

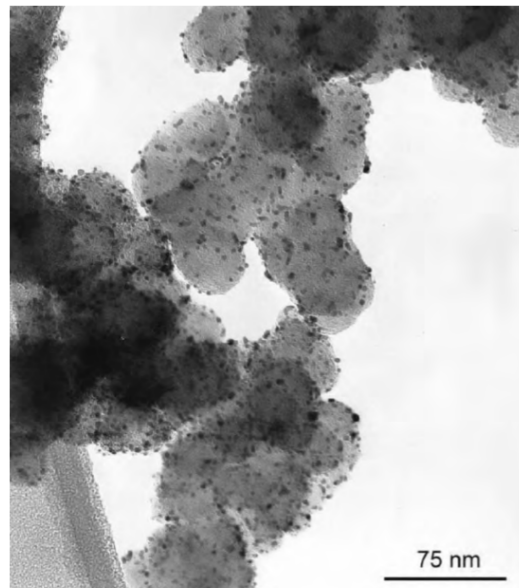
- katalizatori
- povećanje temperature
- povećanje specifične površine
- gustina struje ( $\text{cm}^{-2}$ )
- dizajn struktura pora (mikrodizajn)



- Kontakt (granica) tri faze –  $\text{H}_{2(g)}$ , Elektrolit<sub>(l)</sub>, Elektroda<sub>(s)</sub>

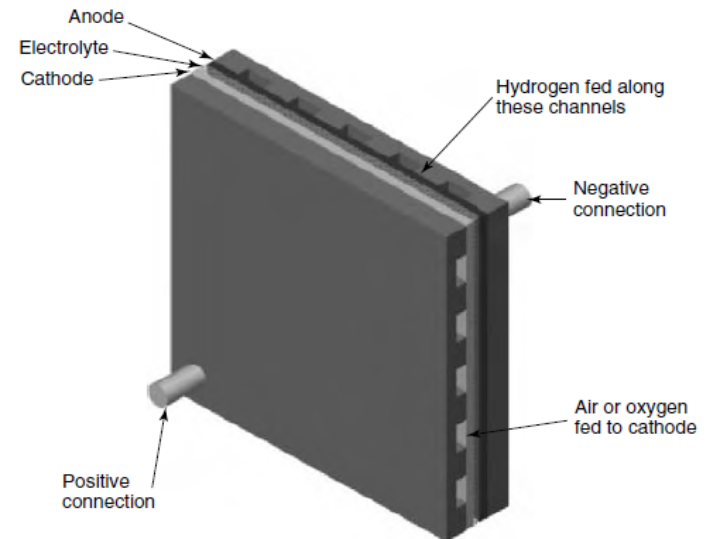
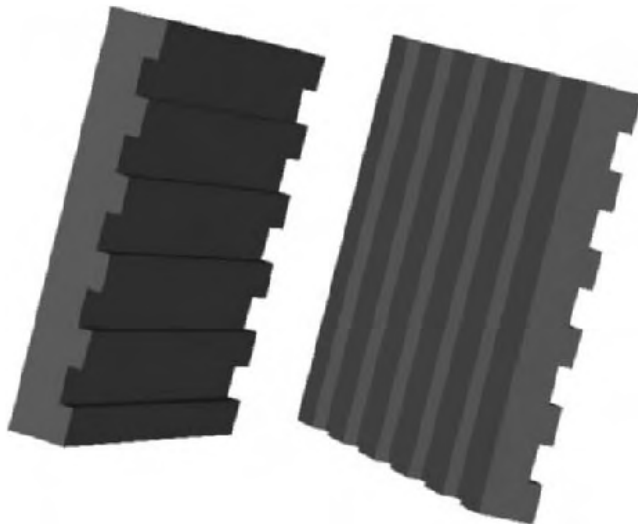
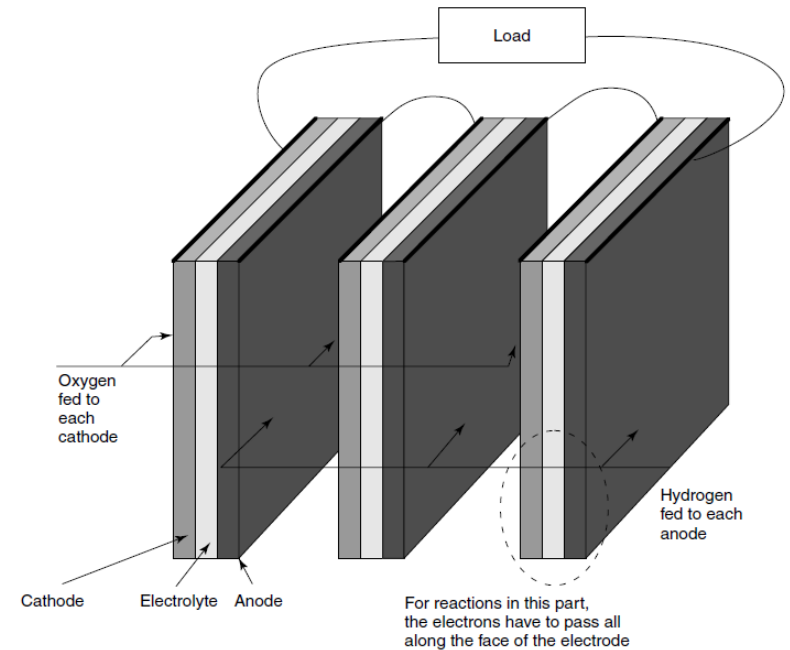


Kontakt (granica) tri faze



## Povezivanje gorivnih ćelija – fuel cell stack

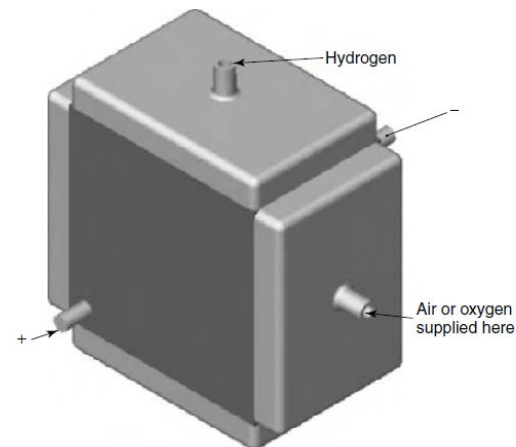
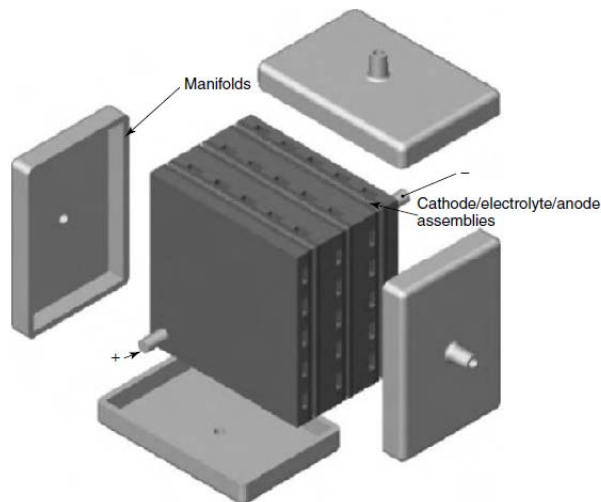
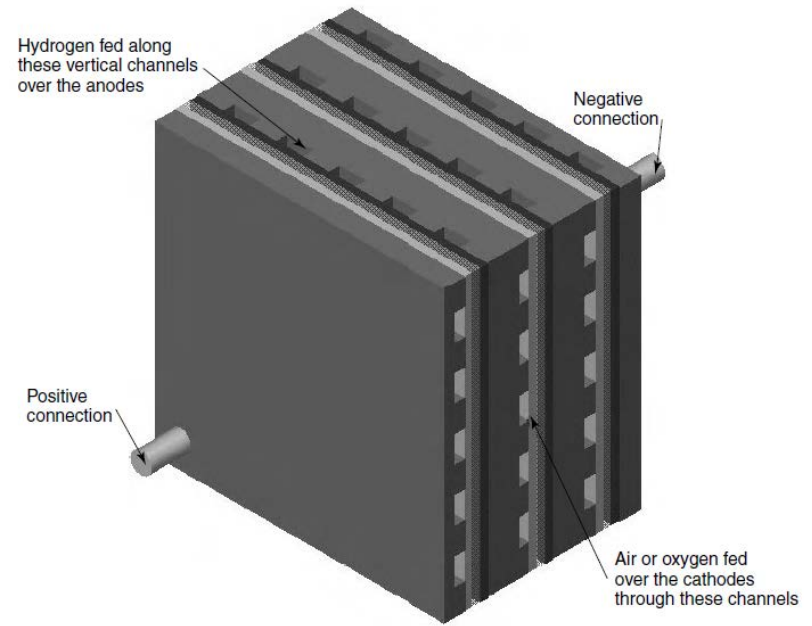
- Prosto redno povezivanje – veliki padovi napona zbog dugog puta elektrona
- Rešenje: bipolarne ploče (prednosti/mane)





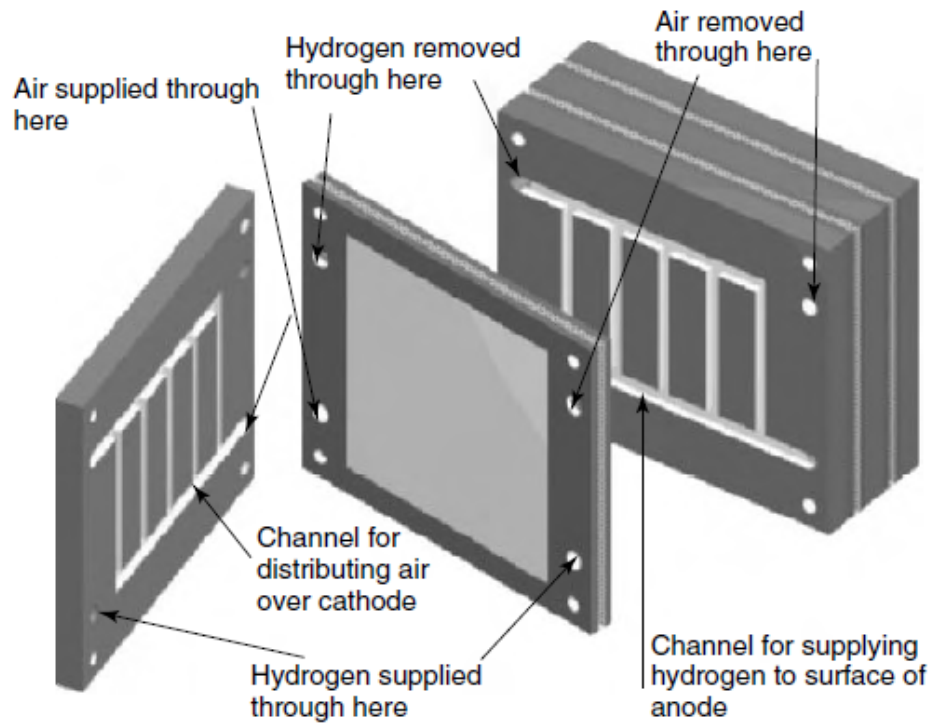
## Povezivanje gorivnih ćelija – fuel cell stack

- Dotok gasa, hlađenje, odvođenje nastale vode
- Veći pritisak i protok gasa zbog hlađenja
- Zbog različitih pritisaka unuta ćelija podložna je curenju gasa (gas leakage)
- Eksterno povezivanje (external manifold)



## Povezivanje gorivnih ćelija – fuel cell stack

- Interno povezivanje (internal manifold)



- Često najskuplja komponenta koja se teško pravi
- Grafit ili nerđajući čelik

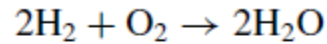
## Veličine za poređenje gorivnih ćelija

- gustina struje ( $\text{mA cm}^{-2}$ ) na određenoj vrednosti napona, tipično 0,6 ili 0,7 V
  - gustina snage – snaga po jedinici zapremine ( $\text{kW m}^{-3}$  ili  $\text{kW L}^{-1}$ )
  - Specifična snaga- snaga po jedinici mase ( $\text{W kg}^{-1}$ )
  - Cena – ( $\text{\$ kW}^{-1}$ )
  - Vek trajanja ili broj ciklusa
- 
- Efikasnost i mogućnost povećanja snage (scalability)
  - Relativno jednostavan dizajn sa malo pokretnih delova
  - Niska emisija  $\text{CO}_2$
  - Tih rad
  - Vodonik - prednost i mana
  - CHP (combined heat and power)

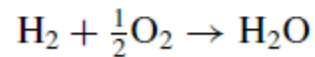
## Efikasnost i napon otvorenog kola

$$P=V \cdot I$$

$$E=V \cdot I \cdot t$$



Gibsova slobodna energija



$$\text{Rad} = q \cdot V = -2Ne \cdot V = -2F \cdot E_{\text{ms}}$$

$$\Delta G_{\text{molar}} = -2F \cdot E_{\text{ms}}$$

$$E_{\text{ms}} = -\Delta G_{\text{molar}} / 2F$$

Form of water product	Temperature (°C)	$\Delta \bar{g}_f$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
Liquid	25	-237.2
Liquid	80	-228.2
Gas	80	-226.1
Gas	100	-225.2
Gas	200	-220.4
Gas	400	-210.3
Gas	600	-199.6
Gas	800	-188.6
Gas	1000	-177.4

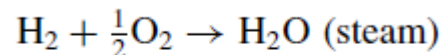
## Efikasnost i limit efikasnosti

- vetroturbina  $E_{\max} = 0.58 * E_{\text{kinetic}}$

- Karnoov ciklus  $= \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{675 - 325}{675} = 0.52 = 52\%$

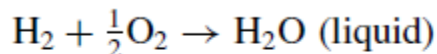
$$\text{Efikasnost FC} = \frac{\text{električna energija po molu goriva}}{\Delta H_f} = \frac{\Delta G_f}{\Delta H_f}$$

LHV – lower heating value



$$\Delta \bar{h}_f = -241.83 \text{ kJ mol}^{-1}$$

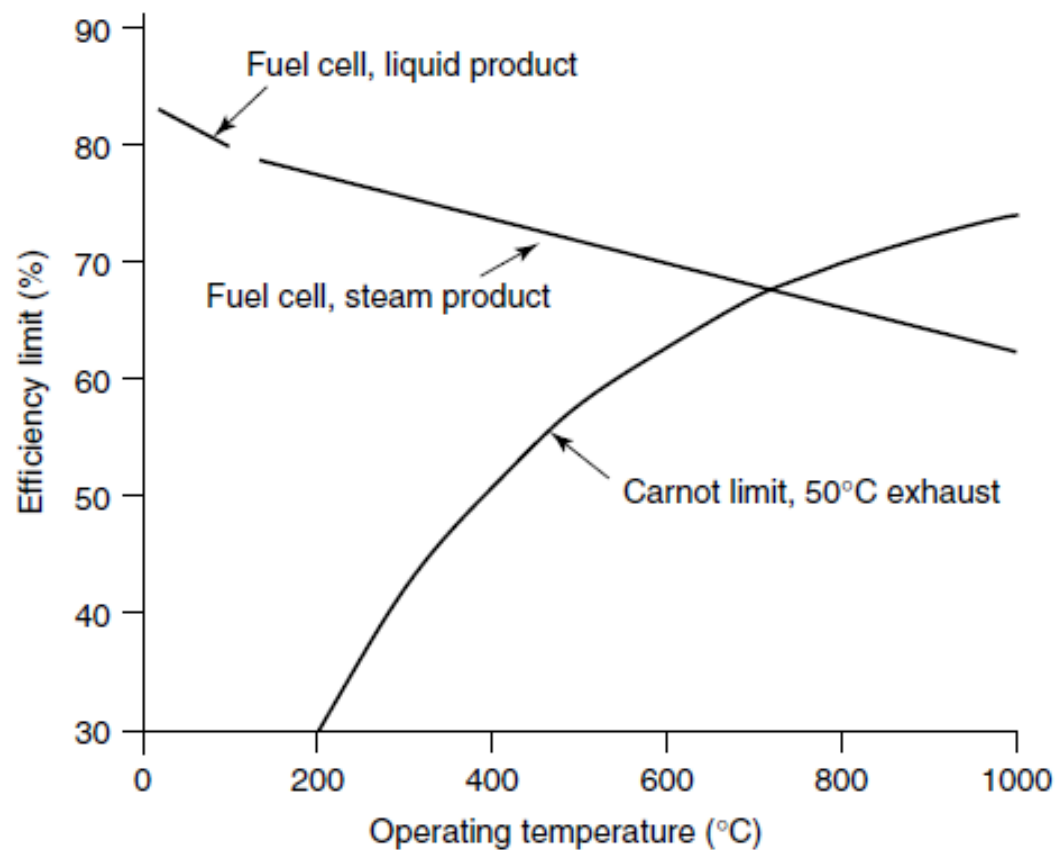
HHV – higher heating value

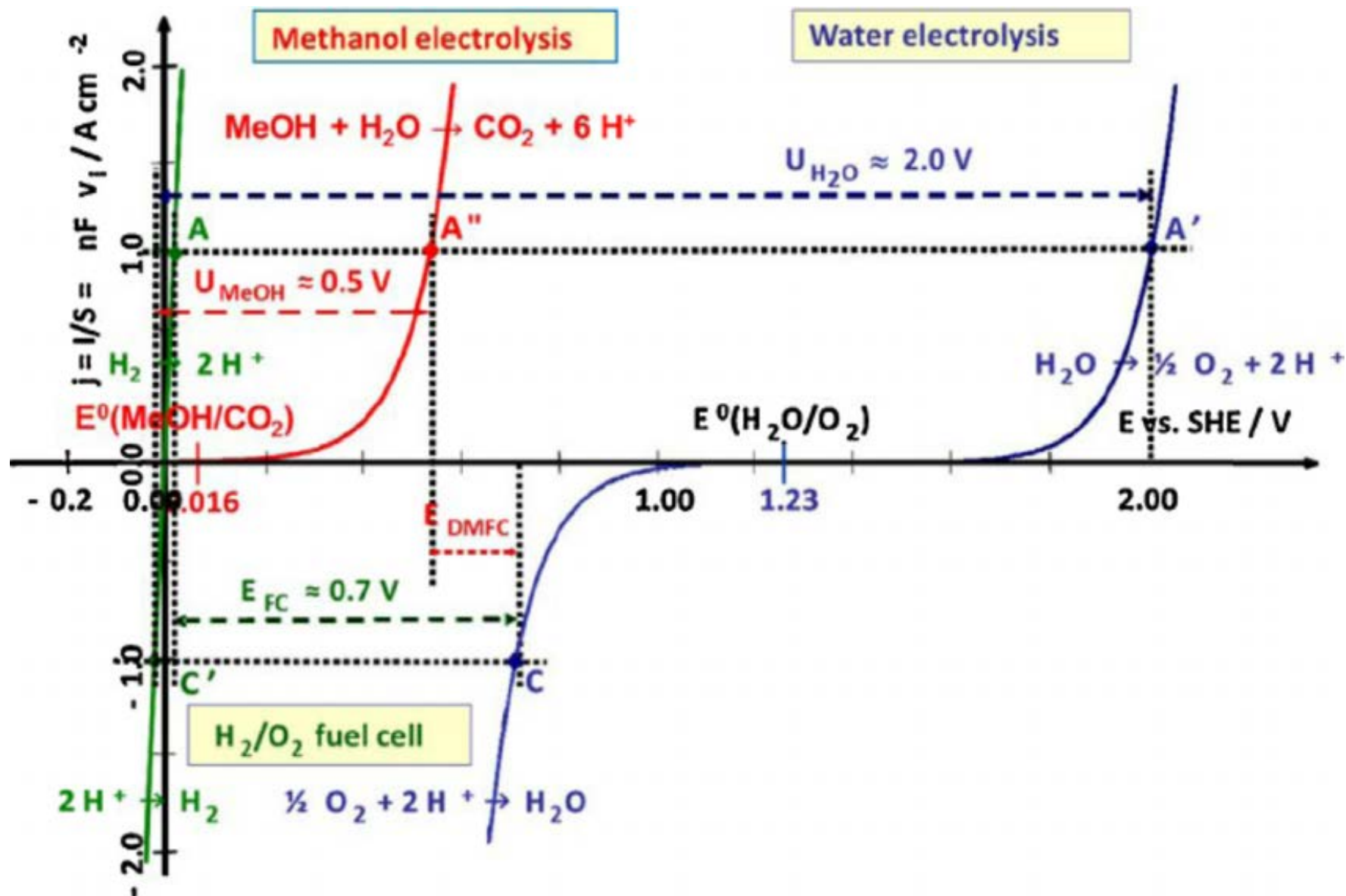


$$\Delta \bar{h}_f = -285.84 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Form of water product	Temp °C	$\Delta \bar{g}_f$ , kJ mol <sup>-1</sup>	Max EMF V	Efficiency limit %
Liquid	25	-237.2	1.23	83
Liquid	80	-228.2	1.18	80
Gas	100	-225.2	1.17	79
Gas	200	-220.4	1.14	77
Gas	400	-210.3	1.09	74
Gas	600	-199.6	1.04	70
Gas	800	-188.6	0.98	66
Gas	1000	-177.4	0.92	62

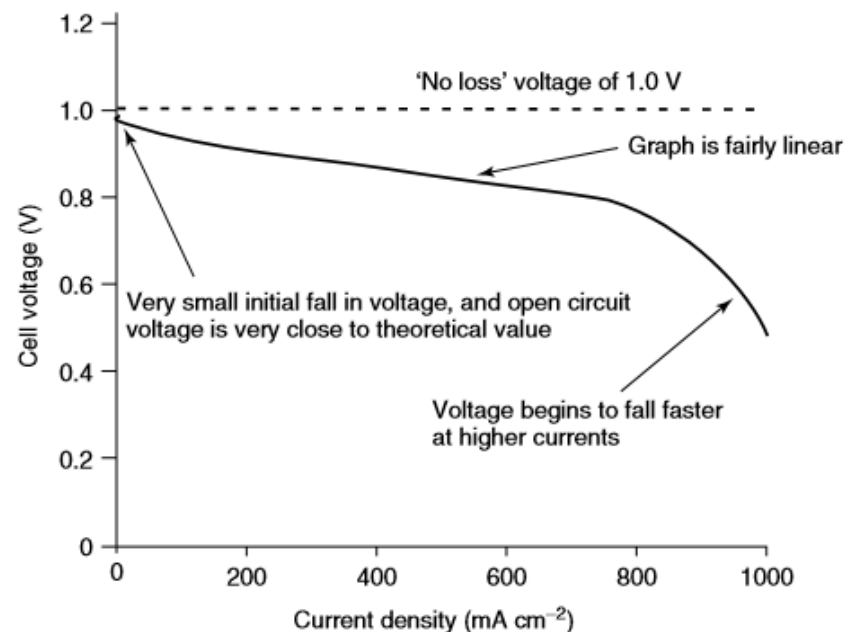
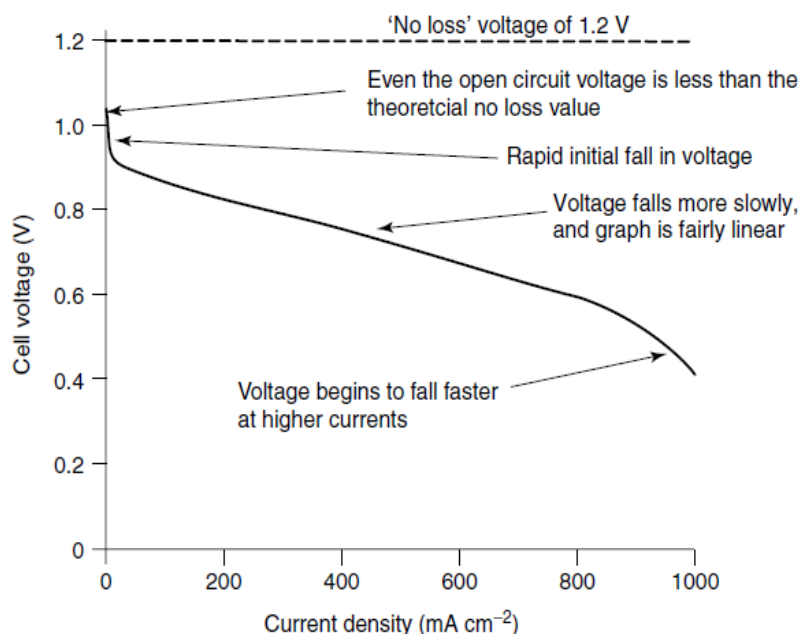
## Efikasnost i limit efikasnosti





## Padovi napona ćelije – gubici

- potencijal otvorenog kola je niži od teorijske vrednosti
- nagli pad potencijala na početku pri malim gustinama struje
- linearan pad napona na srednjim gustinama struje
- nagli pad potencijala pri velikim gustinama struja





- Interdisciplinarnost i različiti pojmovi
- overvoltage/overpotential, polarisation, irreversibility, losses, voltage drop
  
- aktivaciona polarizacija
- unutrašnje struje, prolazak goriva kroz membranu (internal currents, fuel cross-over)
- pad napona na otporima (Ohmic losses)
- transport mase (mass transport losses, concentration losses)

## Aktivaciona polarizacija

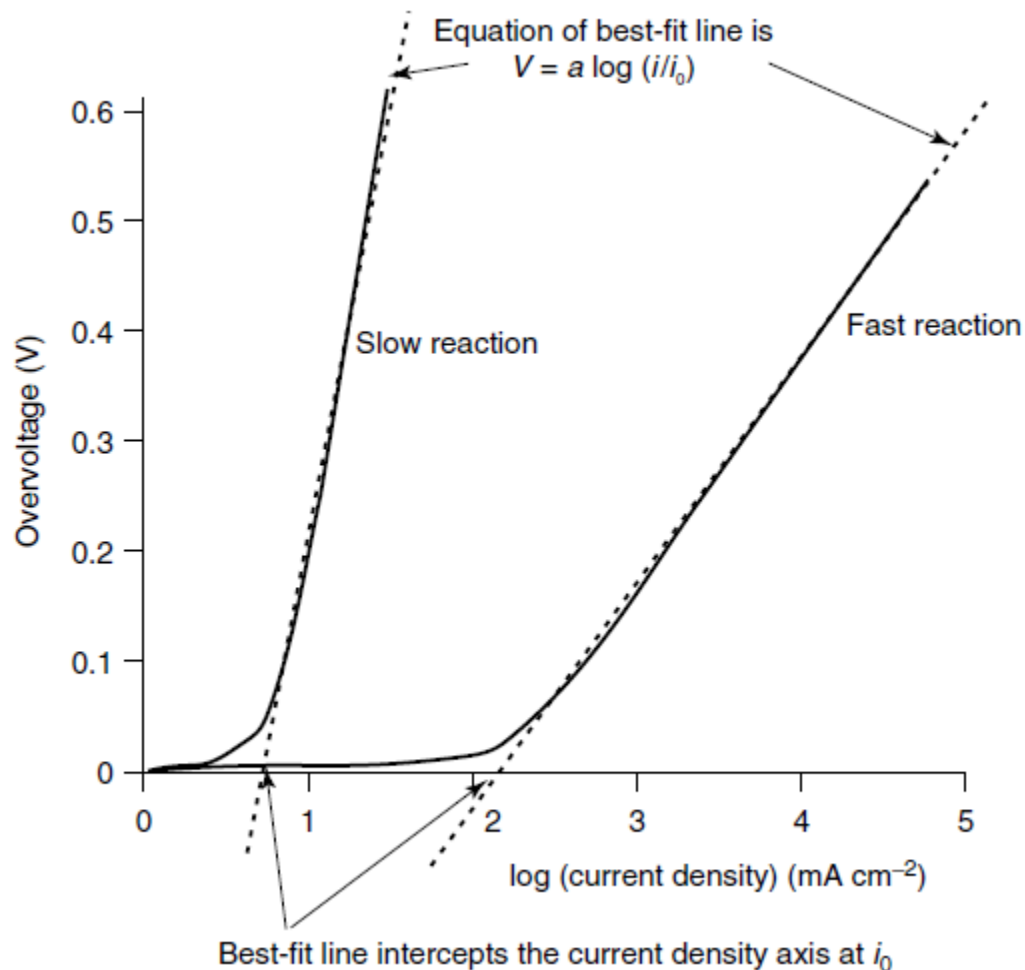
$$\eta = A \ln\left(\frac{i}{i_0}\right)$$

$$A = \frac{RT}{2\beta F}$$

- $\beta$  je oko 0,5 za oksidaciju vodonik
- 0,1-0,5 za redukciju kiseonik

$$V = E - A \ln\left(\frac{i}{i_0}\right)$$

$$i = i_0 e^{\frac{2\beta F \eta}{RT}}$$

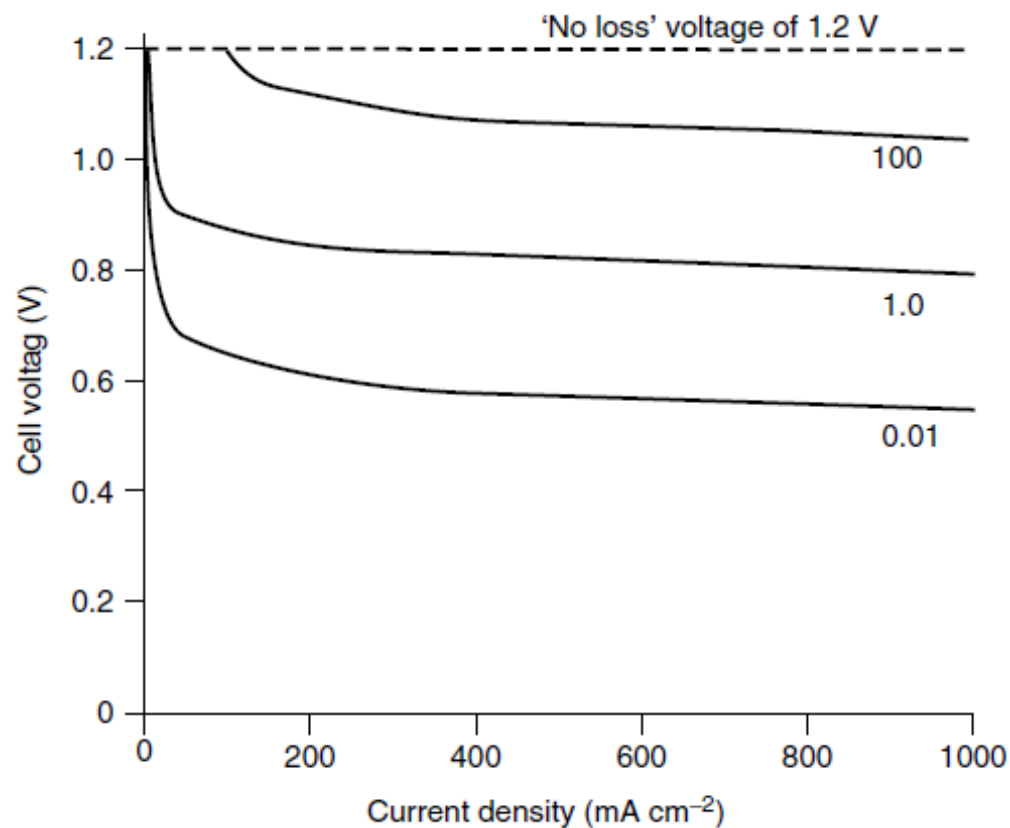


$$V = E - A \ln \left( \frac{i}{i_0} \right)$$

$i_0 = 0,01; 1,0; 100$

$A = 0,06 \text{ V}$

Metal	$i_0 \text{ (A cm}^{-2}\text{)}$
Pb	$2.5 \times 10^{-13}$
Zn	$3 \times 10^{-11}$
Ag	$4 \times 10^{-7}$
Ni	$6 \times 10^{-6}$
Pt	$5 \times 10^{-4}$
Pd	$4 \times 10^{-3}$



$I_{0 \text{ (anoda)}} = 200 \text{ mA cm}^{-2}$  za  $I_{0 \text{ (katoda)}} = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$

## Kako povećati $i_0$ ?

- povećanje temperature; pri promeni sa 70 °C na 800 °C  $i_0$  se povećava 100 puta
  - upotrebom boljih katalizatora
  - povećanjem „hrapavosti“ elektrode (roughness factor)
  - povećanjem koncentracije reaktanata
  - povećanjem pritiska
- 
- aktivaciona polarizacije je najvažnija kod nisko-temperaturskih gorivnih ćelija
  - najveća je na katodi kod vodonične gorivne ćelije
  - Aktivaciona polarizacija se može javiti kao problem na obe elektrode kod drugih tipova gorivnih ćelija

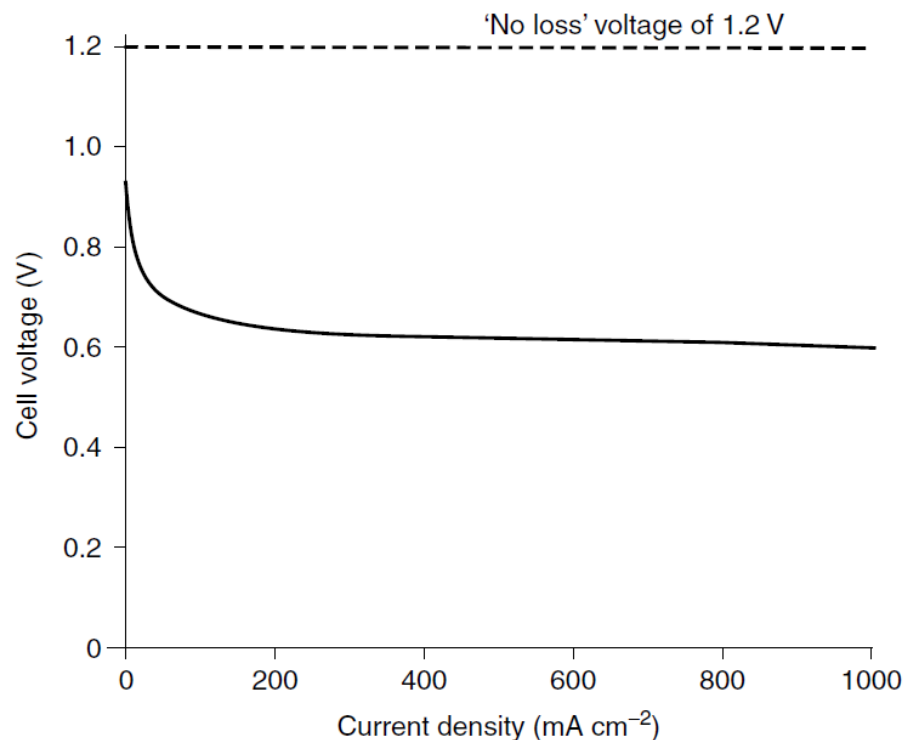
## Unutrašnje struje i prolazak goriva kroz membranu

- uvek prisutna mala elektronska provodljivost membrane
- prolazak malih količina goriva kroz membranu i oksidacija koja ne daje elektrone
- nekoliko  $\text{mA cm}^{-2}$
- procena vrednosti merenjem potrošnje gasova pri naponu otvorenog kola
- Modelovanje otpora članom  $i_n$

$$V = E - A \ln \left( \frac{i + i_n}{i_0} \right)$$

Current density ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	Voltage (V)
0	1.2
0.25	1.05
0.5	1.01
1.0	0.97
2.0	0.92
3.0	0.90
4.0	0.88
5.0	0.87
6.0	0.86
7.0	0.85
8.0	0.84
9.0	0.83

If the internal current density is  $1.0 \text{ mA cm}^{-2}$ , then the open circuit voltage will drop to 0.97 V



## Pad napona na otporima (Ohmic losses)

- Pad napona na elektrodama i kretanje jona kroz elektrolit
- Iz Omovog zakona  $U = I \cdot R$
- $\Delta V = i \cdot r$ ;  $i$  – gusitna struje;  $r$  – otpor jedinice površine
- otpor veza među ćelijama u seriji kao i otpor bipolarnih ploča

$$\Delta V_{\text{ohm}} = ir$$

- Upotreba elektroda što veće provodljivosti
- Dobar dizajn ćelije smanjuje otpor veza u seriji kao i otpor bipolarnih ploča
- Upotreba što tanjeg elektrolita (diskutabilno)

## Transport mase (mass transport losses, concentration losses)

- smanjenje koncentracije gasova uz elektrodu u zavisnosti od struje koja protiče kroz ćeliju
- zavisi od načina cirkulacije gasova unutar same ćelije i koliko brzo se potrošeni gas može nadoknaditi
- Teško je analitički modelovati usled uticaja mnogo faktora (fluktuacije parcijalnih pritisaka, uticaj azota, isparavanje nastale vode)
- Koristi se empirijska formula oblika

$$\Delta V_{\text{trans}} = m \exp(ni)$$

## Kombinovanje različitih tipova otpora

$$V = E - \Delta V_{\text{ohm}} - \Delta V_{\text{act}} - \Delta V_{\text{trans}}$$

$$V = E - ir - A \ln \left( \frac{i + i_n}{i_0} \right) + m \exp(ni)$$

$$\Delta V_{\text{act}} = A \ln \left( \frac{i}{i_0} \right) = A \ln(i) - A \ln(i_0)$$

$$E_{\text{oc}} = E + A \ln(i_0)$$

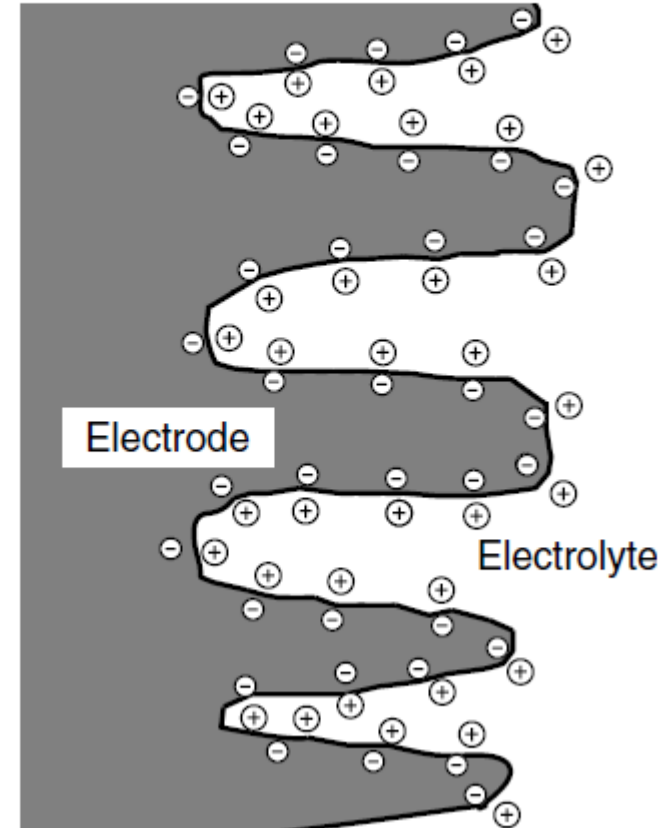
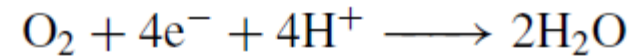
$$V = E_{\text{oc}} - ir - A \ln(i) + m \exp(ni)$$



## Dvojni električni sloj

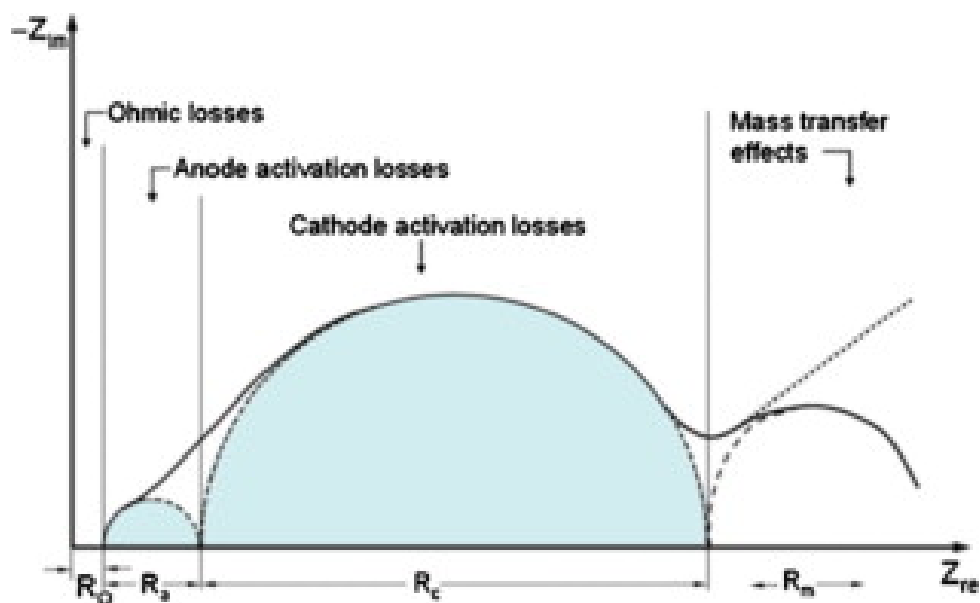
Formiranje usled:

- difuzionih efekata
  - reakcije između elektrona i jonskih vrsta
  - nametnutog nadnapona
- 
- Verovatnoća reakcije zavisi od gustine elektrona na elektrodi i  $H^+$  jona unutar elektrolita. Veća gustina naelektrisanje odgovara većoj struji
  - Stvaranje kondenzatora odgovorno za aktivacionu polarizaciju
  - Veći napon na DL veća brzina procesa ali i veća polarizacija
  - Efekat katalizatora – veća struja uz što manje nagomilavanje naelektrisanja unutar DL
  - Dobre dinamičke karakteristike zbog prisustva DL



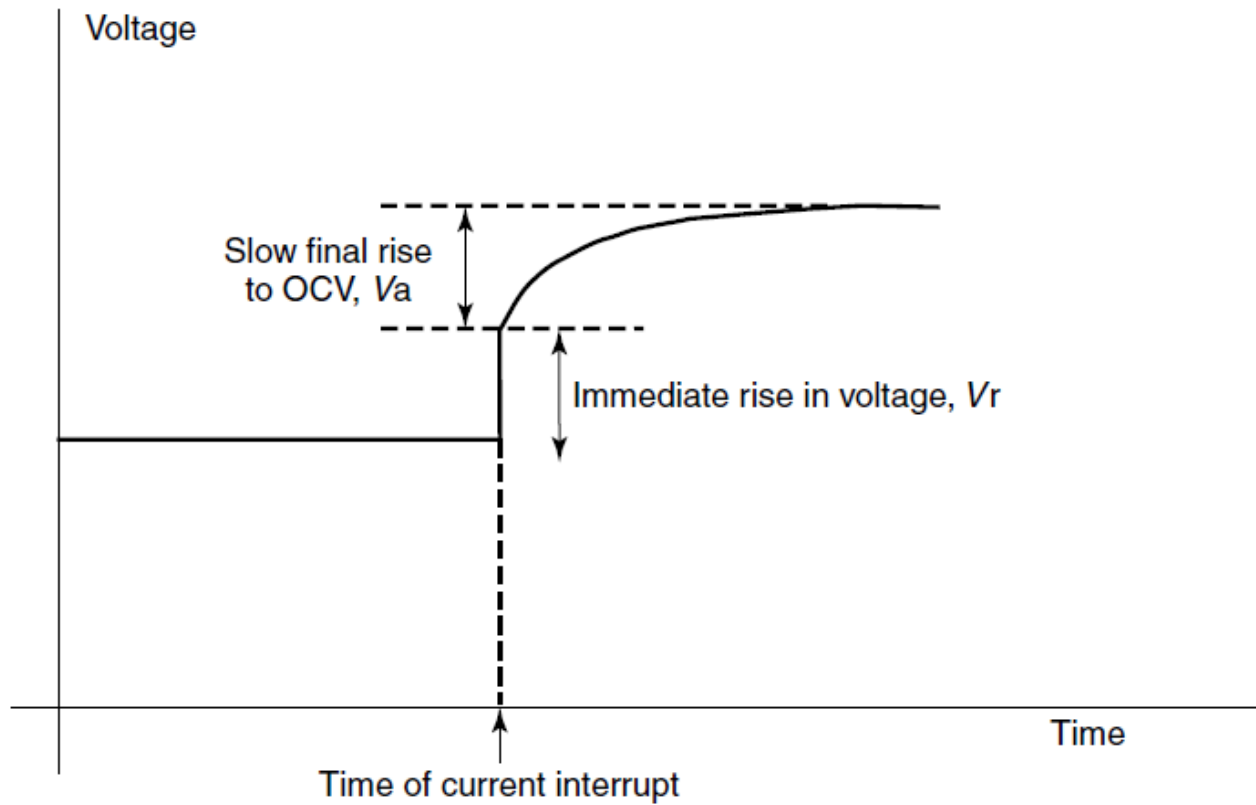
## Metode za određivanje tipa dominantnog otpora

Spektroskopija elektrohemijske impedanse (EIS)

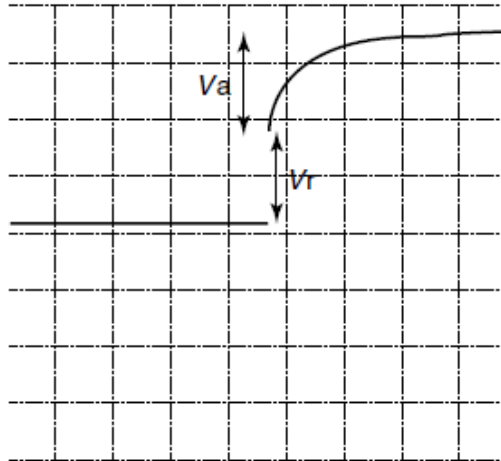


## Metode za određivanje tipa dominantnog otpora

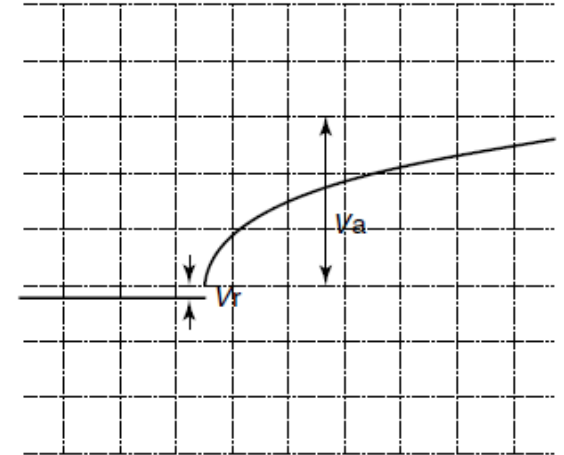
### Current interrupt technique



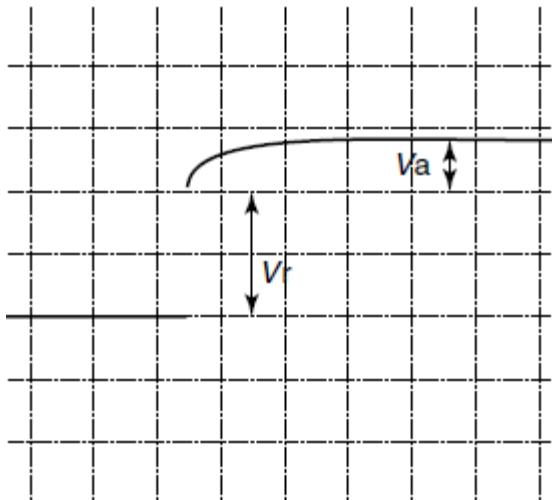
PEMFC



DMFC



SOFC

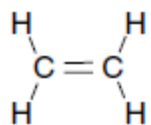


## PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell

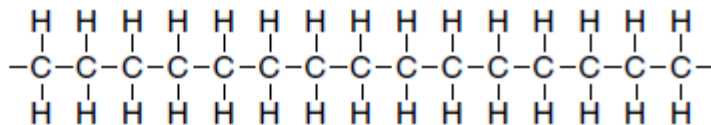
- elektrolit je membrana provodna za vodonične jone
  - sa obe strane je porozna elektroda sa katalitičkim materijalom
  - MEA – membrane electrode assembly
  - serijsko povezivanje pomoću bipolarnih ploča
  - radi na niskim temperaturama, nema korozivnih/štetnih tečnih rastvarača, lako i brzo se pokreće što je pogodno za primenu u prenosivim uređajima i transportu
  - $28 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$  na početku, sad  $< 0,2 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$
  - mogućnost proširenja (scalable)- od nekoliko W, preko nekoliko kW do MW
- 
- Sličnosti svih tipova PEMFC:
    - elektrolit
    - struktura elektrode i tip katalizatora
- 
- Razlike:
    - Raspodela vode
    - Hlađenje
    - Struktura bipolarnih ploča
    - Tip goriva. Čist  $\text{H}_2$ , čist  $\text{O}_2$ , vazduh

## Polimerni elektrolit

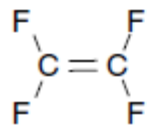
- često je tajna i pod patentnom zaštitom
- Sulfonatna grupa na fluoro polimerima



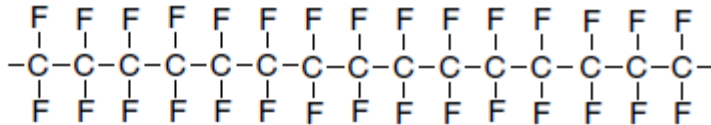
## Ethylene



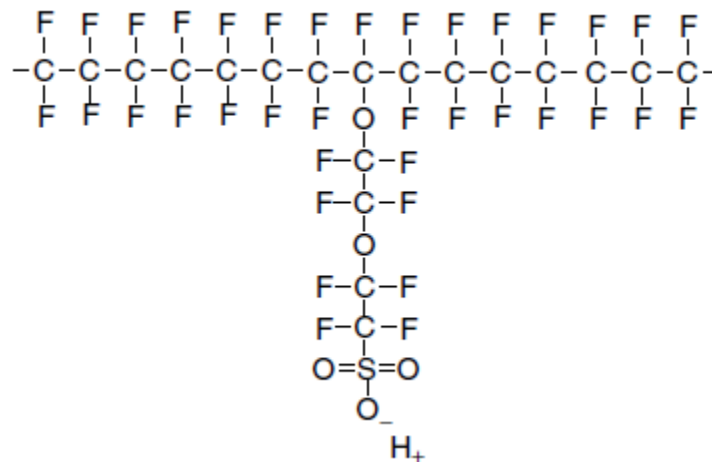
Polyethylene (or polythene)



Tetrafluoroethylene



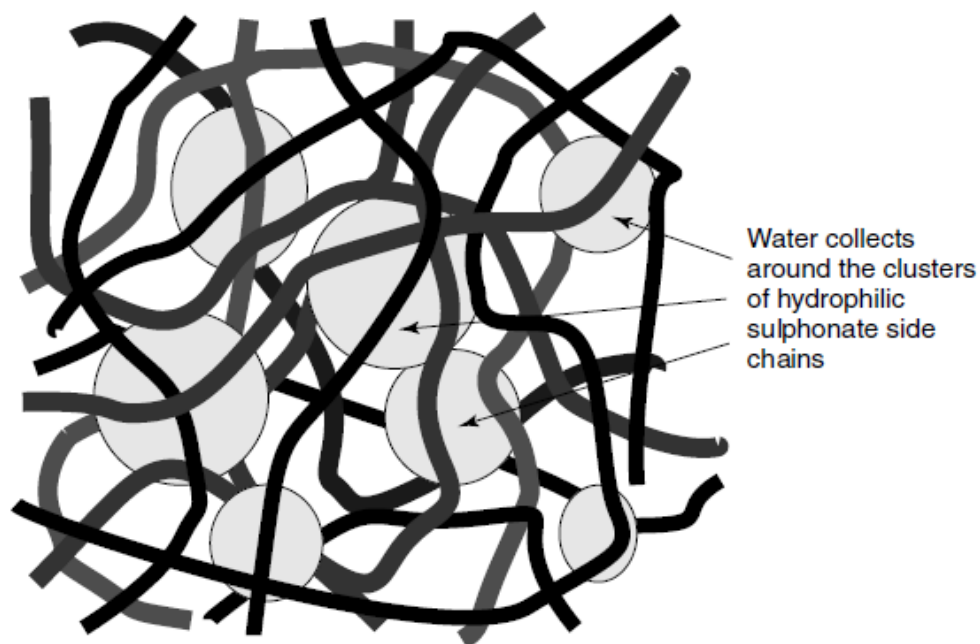
### Polytetrafluoroethylene (PTFE)



- Dugotrajne i otporne na različite hemijske agense
- Hidrofobne (sprečavaju začepljenja mebrane vodom)
- Jonomer (ionomer)

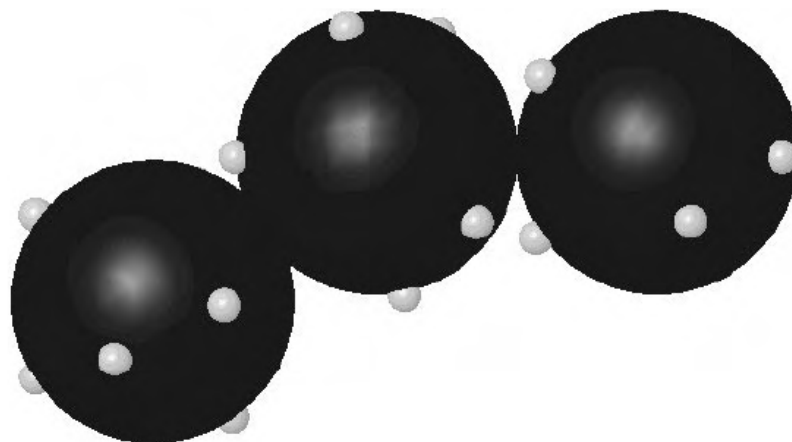
## Polimerni elektrolit

- grupisanje bočnih lanca koji su hidrofilni
- povećanje mase od 50% usled apsorpcije vode
- specifična provodljivost  $0,1 \text{ S cm}^{-1}$
- hemijska inertnost i stabilnost
- mehanička postojanost i mogućnost pravljenja tankih filmova
- kiselost
- apsorbuju dosta vode
- dobri protonski provodnici uz dobru hidriranost materijala



## Elektrode i njihova struktura

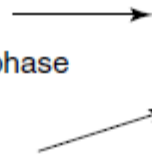
- Nanočestice platine na nosaču od ugljika (Carbon Black, Vulkan XC72, KetjenBlack,...)
- Što sitnije čestice kako bi se dobila što veća aktivna površina



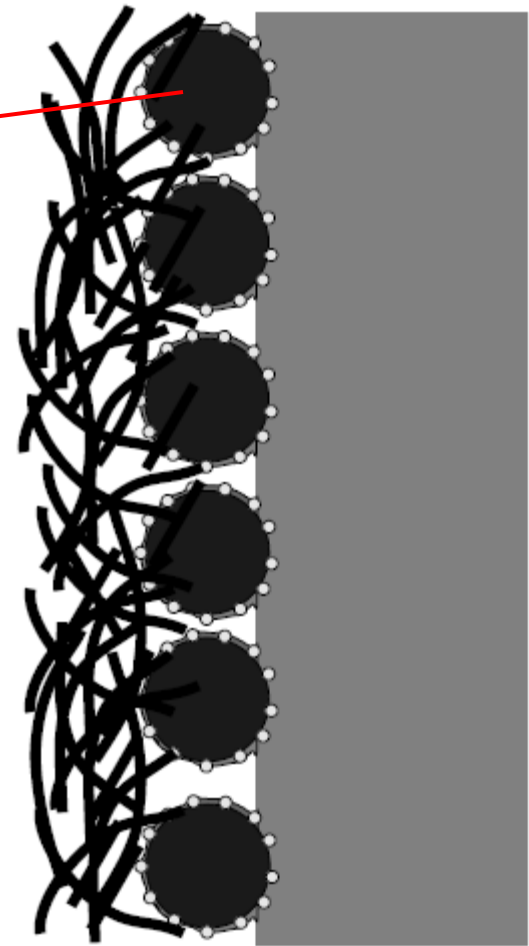
- Fiksiranje Pt/C na ugljični papir – gas diffusion layer/current collector uz dodatka PTFE
- Toplo presovanje na 140 °C



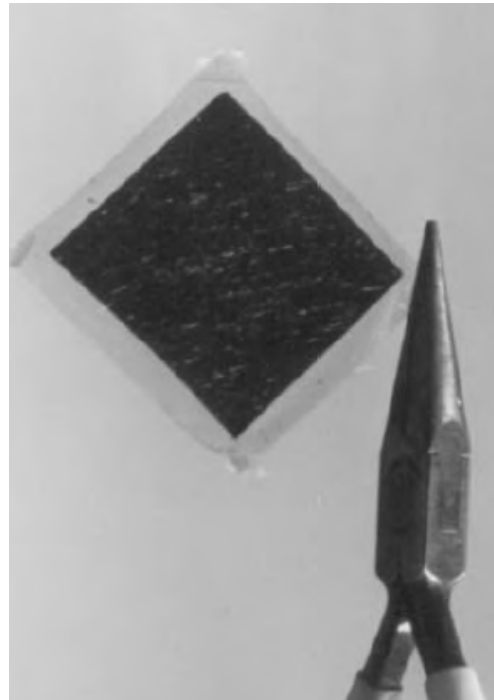
A thin layer of electrolyte also reaches the catalyst, promoting the three-phase contact between electrolyte, reactant gas, and electrode catalyst.



Main bulk of the electrolyte



MEA - Bez obzira gde je pravljena, kojom metodom, koja kompanije, izgledaće slično, radiće na sličan način i zahtevaće isti tretman tokom rada.



## Comparison of Fuel Cell Technologies

Fuel Cell Type	Common Electrolyte	Operating Temperature	System Output	Electrical Efficiency	Combined Heat and Power (CHP) Efficiency	Applications	Advantages
<b>Polymer Electrolyte Membrane (PEM)*</b>	Solid organic polymer poly-perfluorosulfonic acid	50 - 100°C 122 - 212°F	<1kW - 250kW	53-58% (transportation) 25-35% (stationary)	70-90% (low-grade waste heat)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Backup power</li> <li>Portable power</li> <li>Small distributed generation</li> <li>Transportation</li> <li>Specialty vehicles</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Solid electrolyte reduces corrosion &amp; electrolyte management problems</li> <li>Low temperature</li> <li>Quick start-up</li> </ul>
<b>Alkaline (AFC)</b>	Aqueous solution of potassium hydroxide soaked in a matrix	90 - 100°C 194 - 212°F	10kW - 100kW	60%	>80% (low-grade waste heat)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Military</li> <li>Space</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Cathode reaction faster in alkaline electrolyte, leads to higher performance</li> <li>Can use a variety of catalysts</li> </ul>
<b>Phosphoric Acid (PAFC)</b>	Liquid phosphoric acid soaked in a matrix	150 - 200°C 302 - 392°F	50kW - 1MW (250kW module typical)	>40%	>85%	<ul style="list-style-type: none"> <li>Distributed generation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Higher overall efficiency with CHP</li> <li>Increased tolerance to impurities in hydrogen</li> </ul>
<b>Molten Carbonate (MCFC)</b>	Liquid solution of lithium, sodium, and/or potassium carbonates, soaked in a matrix	600 - 700°C 1112 - 1292°F	<1kW - 1MW (250kW module typical)	45-47%	>80%	<ul style="list-style-type: none"> <li>Electric utility</li> <li>Large distributed generation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>High efficiency</li> <li>Fuel flexibility</li> <li>Can use a variety of catalysts</li> <li>Suitable for CHP</li> </ul>
<b>Solid Oxide (SOFC)</b>	Yttria stabilized zirconia	600 - 1000°C 1202 - 1832°F	<1kW - 3MW	35-43%	<90%	<ul style="list-style-type: none"> <li>Auxiliary power</li> <li>Electric utility</li> <li>Large distributed generation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>High efficiency</li> <li>Fuel flexibility</li> <li>Can use a variety of catalysts</li> <li>Solid electrolyte reduces electrolyte management problems</li> <li>Suitable for CHP</li> <li>Hybrid/GT cycle</li> </ul>

\*Direct Methanol Fuel Cells (DMFC) are a subset of PEM typically used for small portable power applications with a size range of about a subwatt to 100W and operating at 60 - 90°C.

For print copies of this fact sheet, please call the DOE Energy Efficiency and Renewable Energy Information Center at 877-EERE-INF(O)/877-337-3463.

December 2008