

UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" DIN TIMIȘOARA

Piața Victoriei Nr.2 - 300006 TIMIȘOARA - ROMÂNIA
Tel: 40-256-40.32.10 Fax: 40-256-40.30.21
E - mail: rector@rectorat.upt.ro

RAPORT ȘTIINȚIFIC ȘI TEHNIC Anul 2013

Producerea hidrogenului din apa Marii Negre cu ajutorul pilelor de combustie (HYSULFCEL)

**BS ERA.NET ID 31 /2011
Contract nr. 7-046/2011**

Autori:

Prof.dr.ing. VASZILCSIN Nicolae (responsabil partener UPT)

Prof.dr.ing. ȘERBAN Viorel-Aurel.....

Conf.dr.ing. KELLENBERGER Andrea (membru Technical Staff Project)

Conf.dr.ing. RADUTA Aurel

Conf.dr.ing. NICOARA Mircea

Conf.dr.ing. MANEA Florica

Șef lucrări dr.chim. DUTEANU Narcis (membru Executive Board)

Asist.ing. DAN Mircea Laurentiu

03.12.2013

CUPRINS

OBIECTIVELE ANULUI 2013	3
REZUMAT	4
DESCRIERE ȘTIINȚIFICĂ ȘI TEHNICĂ	6
ACTIVITATEA III.1. Determinarea experimentală a randamentului energetic la obținerea hidrogenului prin electroliza apei cu conținut de hidrogen sulfurat/sulfuri	7
Bibliografie	24
ACTIVITATEA III.2. Selecția materialelor utilizate la realizarea electrozilor în vederea micșorării suprapotențialului de electrod și asigurării unui transfer de masă eficient	27
Bibliografie	46
ACTIVITATEA III.3. Elemente de proiectare pentru pila de combustie	50
Bibliografie	71
ACTIVITATEA III.4. Analiza datelor de literatură referitoare la metodele de stocare a hidrogenului și selectarea sistemelor de stocare adecvate condițiilor din Marea Neagră	74
Bibliografie	85
ACTIVITATEA III.5. Elemente de proiectare pentru instalația de stocare a hidrogenului	86
Bibliografie	95
Concluzii	96
Workshop de prezentare a rezultatelor	99
Adresă site	107

OBIECTIVELE ANULUI 2013

- Determinarea experimentală a randamentului energetic la obținerea hidrogenului prin electroliza apei cu conținut de hidrogen sulfurat/sulfuri
- Selecția materialelor utilizate la realizarea electrozilor în vederea micșorării suprapotențialului de electrod și asigurării unui transfer de masă eficient
- Elemente de proiectare pentru pila de combustie
- Analiza datelor de literatură referitoare la metodele de stocare a hidrogenului și selectarea sistemelor de stocare adecvate condițiilor din Marea Neagră
- Elemente de proiectare pentru instalația de stocare a hidrogenului

REZUMAT 2013

A.III.1. Pe baza termodinamicii și cineticii procesului catodic de degajare a hidrogenului sunt prezentate expresiile randamentului de curent, de tensiune și energetic, relevându-se factorii care influențează aceste valori. La obținerea hidrogenului în reactoare electrochimice cu soluție de electrolit, conductanța specifică este un factor important care influențează randamentul energetic. Determinările experimentale au arătat că soluția de clorură de sodiu cu concentrația similară apei de mare nu prezintă o conductanță specifică suficient de mare pentru a putea fi folosită în reactoarele electrochimice pentru obținerea hidrogenului. De asemenea, randamentele energetice determinate experimental au fost reduse, comparativ cu cele obținute în cazul folosirii soluției de acid sulfuric. În aceste condiții, s-a adoptat soluția folosirii unui reactor electrochimic cu electrolit solid, alimentat cu apa rezultată din pila de combustie H₂/aer, folosită la generarea energiei electrice.

Pentru varianta reactorului electrochimic cu soluție de electrolit, a fost studiată intensificarea procesului de degajare a hidrogenului cu ajutorul vectorilor de protoni, cum sunt metilamina, anilina și 4-metilanelina.

În cadrul activității III.2. s-a urmărit analiza informațiilor din literatura de specialitate referitoare la selecția materialelor de electrod pentru electroliza apei. Tehnologiile de electroliză care s-au impus sunt electroliza alcalină și electroliza cu membrană schimbătoare de protoni. Sunt analizate ambele tehnologii, din perspectiva materialelor utilizate pentru realizarea electrozilor, atât pentru reacția anodică de degajare a oxigenului cât și pentru reacția catodică de degajare a hidrogenului.

Pentru electroliza în mediu alcalin, materialul catodic cu activitatea catalitică cea mai ridicată este platina, însă ea poate fi înlocuită cu alte metale nenobile, cum ar fi: Ni, Co, Fe care au o activitate catalitică apropiată de cea a platinei și sunt accesibile din punct de vedere economic. Datorită rezistenței la coroziune în mediu alcalin și a costului relativ scăzut, la nivel industrial se utilizează cel mai frecvent nichelul. Activitatea electrocatalitică este exprimată prin intermediul parametrilor cinetici, ale căror valori sunt prezentate sintetic pentru diverse materiale catodice pe bază de nichel. Se poate constata că activitatea electrocatalitică a nichelului poate fi îmbunătățită prin creșterea suprafeței specifice active și prin dopare cu metale tranzitionale cum ar fi Mo, Sn sau Ti, când se observă efecte sinergetice. În calitate de materiale anodice se pot folosi oxizi micști cu structură de tip perovskit, cum ar fi manganți de lantan și stronțiu, cobaltați de lantan și stronțiu, ferite de lantan, calciu și cobalt, oxizi de cobalt spinel, oxizi micști de cobalt și nichel spinel, oxizi micști de fier, cobalt și molibden. Performanțele materialelor electrocatalitice anodice sunt date în principal de potențialul la care începe reacția de degajare a oxigenului și de valoarea suprapotențialului la o anumită densitate de curent. Se constată că, și în acest caz proprietățile electrocatalitice sunt influențate benefic de creșterea suprafeței specifice.

Electroliza apei cu membrană schimbătoare de protoni este o tehnologie diferită, care presupune renunțarea la soluția de electrolit și înlocuirea acesteia cu o membrană schimbătoare de protoni, pe fețele căreia sunt depuse straturile electrocatalitice cu rol de anod și catod. Pentru obținerea unor performanțe ridicate trebuie asigurat un contact fizic cât mai bun între catalizator și membrană prin presare, precum și o suprafață electrochimic activă cât mai ridicată, prin utilizarea particulelor de catalizator de dimensiuni nanometrice. Pentru reacția de degajare a hidrogenului se folosește drept electrocatalizator platina metalică, iar pentru reacția de degajare a oxigenului iridiu metalic sau oxid de iridiu. Probleme speciale apar mai ales în cazul materialelor catalitice utilizate la anod, datorită mediului puternic acid și potențialelor mari la care se lucrează. Din acest motiv, nu este posibilă utilizarea metalelor nenobile, care s-ar oxida rapid și ar fi dizolvate în electrolitul solid. Ca urmare, cercetările

urmăresc în principal reducerea încărcării de metal nobil la anod și catod. Sunt prezentate în mod sintetic principalele materiale utilizate drept catalizatori pentru fabricarea anozilor, precum și evoluția încărcării de metal nobil la anod și catod în ultimii 10 ani și performanțele raportate.

În ceea ce privește designul pilelor de combustie directă a hidrogenului, obiectul activității III.3 este necesară înțelegerea principiului de funcționare al acestora, pe baza căruia se determină relația de calcul a tensiunii la bornele pilei în condiții ideale. Plecând de la această relație, au fost evaluate pierderile care apar în condiții reale de funcționare. Ulterior a fost explicat modul în care aceste pierderi pot să fie minimizezate pentru îmbunătățirea randamentului energetic.

În vederea obținerii de valori ale tensiunii care permit utilizarea practică a pilelor de combustie este necesară conectarea acestora în „baterii” de pile de combustie (stack). Una dintre problemele majore care apar în acest caz este reprezentată de utilizarea neuniformă a întregului strat catalitic datorită alimentării selective a reactanților la nivelul straturilor catalitice. Aceste probleme pot fi eliminate prin optimizarea câmpurilor de curgere; astfel, au fost prezentate principalele tipuri de câmpuri de curgere utilizate în tehnologia actuală.

Pe baza datelor experimentale, au fost efectuate calculele în vederea construirii unui stack capabil să furnizeze o putere maximă de 1200 W la o tensiune nominală de 24 V, având în vedere faptul că fiecare pilă de combustie individuală produce o tensiune de maxim 0.8 V la o densitate de curent de 0.8 A cm⁻². Sunt redată desenele de execuție ale plăcilor de grafit pe care sunt practicate canalele de curgere.

În cadrul activității III.4 au fost analizate datele de literatură referitoare la metodele de stocare a hidrogenului și selectarea sistemelor de stocare adecvate condițiilor din Marea Neagră. Au fost trecute în evidență metodele de bază: depozitare în fază gazoasă, în fază lichidă și sub formă de hidruri.

În cazul stocării hidrogenului în fază gazoasă, este analizată operația de comprimare și sunt prezentate tipurile de rezervoare sub presiune folosite în prezent pentru stocarea hidrogenului (tabel cu caracteristicile unor tipodimensiuni de rezervoare comerciale).

Întrucât stocarea hidrogenului ridică probleme tehnologice deosebite, este abordată și problema echipamentelor auxiliare pentru depozitarea și distribuția hidrogenului gazos la presiune ridicată.

A doua metodă abordată este stocarea în fază lichidă. Analiza datelor de literatură a relevat faptul că energia necesară pentru lichiefiere este foarte mare (aproximativ 20 ... 30 % din conținutul energetic al hidrogenului). În plus, rezervoarele de stocare a hidrogenului în stare lichidă sunt extrem de sofisticate.

Depozitarea sub formă de hidruri, deși foarte studiată, nu și-a găsit încă aplicații la nivel comercial.

Activitatea III.5 este dedicată elementelor de proiectare pentru instalațiile de stocare a hidrogenului. În funcție de modul de operare ale acestor sisteme se disting 3 tipuri fundamentale diferite: sistemele staționare destinate construcției depozitelor de mare capacitate, de obicei localizate în vecinătatea facilităților de producere a hidrogenului sau ca stații de distribuție, sistemele portabile sunt destinate transportului de hidrogen de la sistemele mari de depozitare la stațiile de distribuție și sisteme integrate on-board sunt concepute ca rezervoare de combustibil pentru autovehicule care funcționează prin arderea hidrogenului sau pe baza celulelor de combustie pe bază de hidrogen.

Analiza circumstanțelor în care urmează a se realiza o instalație pilot a condus la concluzia că cea mai bună variantă este cea a unui rezervor mobil pentru care s-a realizat dimensionarea cu ajutorul modulului Simulation al pachetului soft SolidWorks.

DESCRIERE ȘTIINȚIFICĂ ȘI TEHNICĂ

ETAPA III

ACTIVITATEA III.1

Determinarea experimentală a randamentului energetic la obținerea hidrogenului prin electroliza apei cu conținut de hidrogen sulfurat/sulfuri

Perspectivile hidrogenului de a deveni unul dintre cei mai importanți vectori energetici stimulează cercetările, pe de o parte, în vederea descoperirii unor metode mai economice de obținere a acestuia, pe de altă parte, de îmbunătățire a procedeelor existente. Se pune accent în special pe metodele care folosesc surse regenerabile de energie. Printre acestea, un rol de prim rang îl ocupă procedeul electrochimic datorită avantajelor pe care le prezintă: stabilitate în controlul parametrilor tehnologici, siguranță în exploatare, impact minor asupra mediului și, mai ales, posibilitatea de a opera la variații mari ale energiei de alimentare, caracteristice surselor regenerabile, cum sunt pilele fotovoltaice sau generatoarele eoliene. Dezavantajul major al procedeului electrochimic este reprezentat desigur de consumul mare de energie electrică în procesul de electroliză, motiv pentru care cercetările sunt în continuare focusate pe modalitățile de mărire a randamentelor energetice, în special prin intensificarea reacției de degajare a hidrogenului.

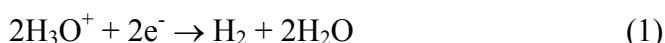
Deși studiile sistematice efectuate de-a lungul anilor de numeroși cercetători au relevat faptul că metalele din grupa platinei sunt excelenți catalizatori pentru HER [1,2], datorită prețului prohibitiv, acestea nu sunt folosite la confecționarea catozilor care echipează reactoarele electrochimice pentru electroliza apei, întrucât ar mări și mai mult costurile de obținere a hidrogenului. Realizarea unor pelicule electroactive pe bază de metale platinice pe un suport de metal nenobil este o metodă micșorare a costurilor de producere a hidrogenului, dar stabilitatea unor asemenea filme superficiale este precară [3, 4]. Cu toate că nu posedă o activitate catalitică la nivelul metalelor platinice, în prezent cel mai utilizat metal în calitate de catod este nichelul [5, 6]. Performanțele acestui metal pot fi îmbunătățite prin scheletare [7-10], prin aliere [11-15] sau prin asociere în materiale compozite [16, 17]. A. Dörner et co au realizat catozi activi pentru HER pe bază de Co Raney dopat cu platină [18]. De asemenea, ruteniul îmbunătățește proprietățile electrocatalitice ale cobaltului [19]. Aliajele ternare ale fierului cu manganul și diverse lantanide au fost de asemenea studiate în calitate de catozi pentru HER [20].

Studiul reacției anodice de degajare a oxigenului au condus de asemenea la identificarea unor materiale electrolice care să reducă suprapotențialul anodic și, în consecință, să mărească randamentul energetic al procesului de electroliză a apei. Cele mai bune randamente energetice au fost obținute în mediu alcalin, în care degajarea oxigenului are loc la suprapotențiale reduse [21-25]. Mediul alcalin prezintă un avantaj major prin faptul că în calitate de anodi pot fi folosiți metalele din grupa fierului sau oxidii acestora [26-27].

Reacțiile de electrod care au loc la electroliza apei sunt:

La catod:

- în mediu acid:

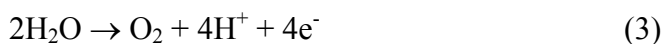


- în mediu bazic:

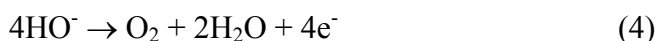


La anod:

- în mediu acid:



- în mediu bazic:



Indiferent de mediul folosit, reacția globală care are loc la electroliza apei este dată de ecuația:



Energia minimă necesară disocierii apei este dată de energia Gibbs asociată reacției (5). În condiții standard (298,15 K și 101,3 kPa), valoarea energiei Gibbs este $\Delta G = -237.19 \text{ kJ mol}^{-1}$ [28]. În aceste condiții, tensiunea minimă de electroliză E_{\min} este:

$$E_{\min} = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (6)$$

în care n este numărul de electroni schimbați în reacția globală, iar F – constanta lui Faraday ($96.485 \text{ C mol}^{-1}$). Prin urmare, $E_{\min} = 1,23 \text{ V}$.

La aceeași valoare se ajunge și dacă se consideră că tensiunea minimă de electroliză este dată de diferența potențialelor reversibile ale celor doi electrozi (în condiții standard).

În mediu acid [29]:

$$E_{\min} = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 1,23 - 0 = 1,23 \text{ V} \quad (7)$$

În mediu bazic [29]:

$$E_{\min} = E_{\text{HO}^{\cdot}/\text{O}_2} - E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = 0,40 - 0,83 = 1,23 \text{ V} \quad (8)$$

La trecerea unui curent electric printr-o celula de electroliză fiecare electrod devine polarizat. În cazul unei celule de electroliză a apei, prevăzută cu electrozi inerti (Pt), în care se supune electrolizei o soluție apoasă a unui electrolit inert, de exemplu acid sulfuric, curbele de polarizare sunt redată în figura 1.

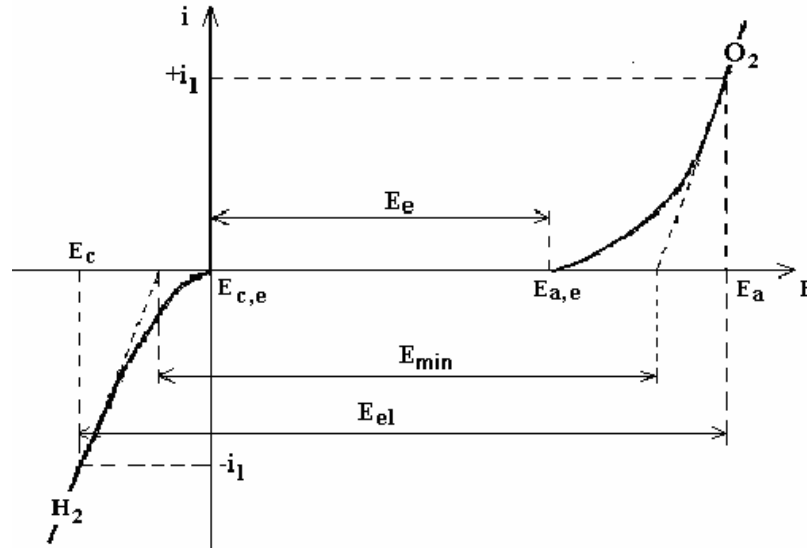


Fig. 1.1. Curbe de polarizare în celula de electroliză a apei.

Dacă se aplică o tensiune exterioară la cei doi electrozi de platină, prin celula de electroliză va trece un curent electric doar dacă, în condiții standard, potențialul anodului devine mai mare decât 1,23 V, iar potențialul catodului mai mic decât 0 V. Cele două valori reprezintă potențialele de echilibru ale electrozilor de oxigen și de hidrogen în condiții standard.

Pentru ca electroliza să decurgă cu viteză sesizabilă este necesar ca cei doi electrozi să fie polarizați. Diferența potențialelor celor doi electrozi, la care viteza procesului de electroliză devine sesizabilă, se numește tensiune minimă de electroliză (E_{\min}). Aceasta se obține grafic prin extrapolarea porțiunilor lineare drepte ale curbelor de polarizare. În mod riguros, așa cum rezultă din figura 1.1, tensiunea minimă de electroliză este mai mare decât tensiunea de echilibru.

Dacă se impune ca electroliza să se desfășoare cu o anumită viteză, atunci electrozii vor fi traversați de același curent în valoare absolută. Admițând pentru simplificare că suprafețele electrozilor sunt egale, densitățile de curent vor fi, de asemenea, egale în valoare

absolută. Din figura 1.1 rezultă că, la o anumită valoare a densității de curent i , suprapotențialele electrozilor sunt date de relațiile:

$$\eta_a = E_a(i) - E_{a,e} \quad (9)$$

$$\eta_c = E_c(i) - E_{c,e} \quad (10)$$

Tensiunea de lucru, la densitatea de curent i , va fi:

$$E = E_{\min} + \eta_a + |\eta_c| \quad (11)$$

Practic, la această valoare trebuie adăugate căderile de tensiune prin soluția de electrolit, prin electrozi și conductorii de conexiune, astfel încât tensiunea de lucru va fi:

$$E = E_{\min} + \eta_a + |\eta_c| + I \cdot \Sigma(R_S + R_E + R_C) \quad (12)$$

în care I este curentul prin celula de electroliză, $R_S + R_E + R_C$ - rezistențele prin soluția de electrolit, electrozi și contacte.

Căderea de tensiune în soluția de electrolit este o componentă a tensiunii de lucru care poate fi minimizată prin folosirea unei soluții cu conductanța specifică mărită. În practica industrială se folosesc soluții relativ concentrate de hidroxizi alcalini.

Experimental au fost determinate conductanțele specifice ale soluțiilor de NaCl 3,5 %, care simulează apa de mare, precum și conductanța unor soluții mai diluate, funcție de temperatură, rezultatele fiind redate în figura 1.2.

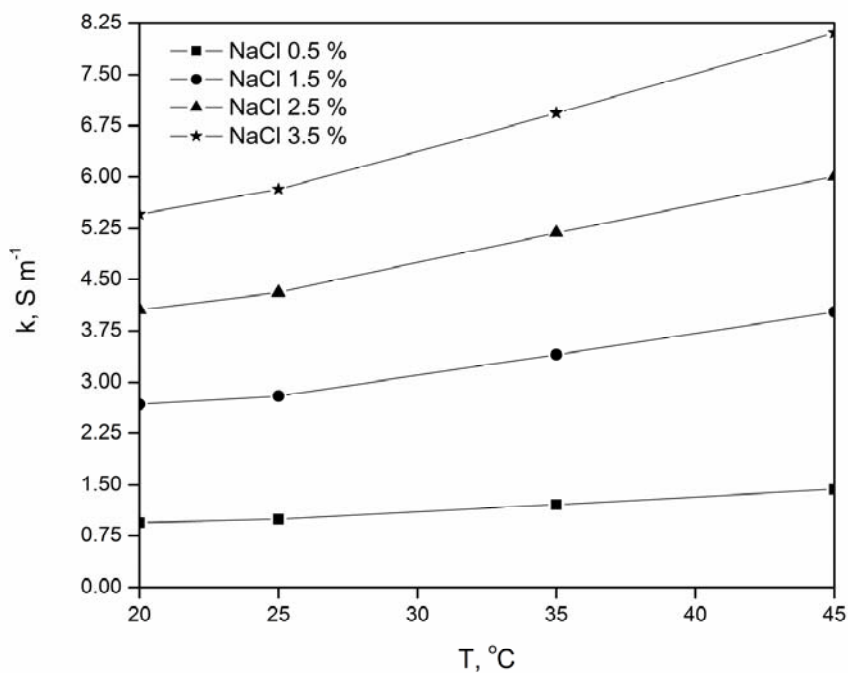


Fig. 1.2. Conductanța soluțiilor de clorură de sodiu funcție de temperatură, la diferite concentrații ale clorurii de sodiu.

Determinările experimentale au fost efectuate cu ajutorul unui conductometru Oakton CON 500, echipat cu o celulă de conductanță cu constanta de 100 m^{-1} .

Comparând valorile obținute pentru soluțiile de clorură de sodiu cu cele tabelate pentru soluțiile de hidroxid de sodiu folosite în electroliza apei [30], se poate constata că, în cazul clorurii de sodiu, conductanța specifică este sensibil mai mică decât cea corespunzătoare hidroxidului de sodiu.

Randamentul energetic η_W este definit de relația:

$$\eta_W = \frac{W_t}{W_p} \quad (13)$$

în care W_t și W_p reprezintă energia teoretic necesară, respectiv practic folosită la obținerea aceluiași volum de hidrogen, definite de relațiile:

$$W_t = E_{\min} \cdot Q_t = E_{\min} \frac{V}{V_M} nF \quad (14)$$

$$W_p = E \cdot Q_p = E \cdot I \cdot t \quad (15)$$

în care: Q_t și Q_p sunt cantitatea de electricitate teoretic necesară, respectiv practic folosită, V – volumul de hidrogen în condiții normale degajat, V_M – volumul molar.

Relația (13) devine:

$$\eta_W = \frac{E_{\min}}{E} \cdot \frac{Q_t}{Q_p} = \frac{E_{\min}}{E} \cdot \frac{I_t}{I_p} = \eta_V \cdot \eta_I \quad (16)$$

în care η_V și η_I reprezintă randamentul de tensiune, respectiv de curent.

Determinarea randamentului energetic a fost efectuată într-o celulă de electroliză cu soluții de electrolit, prevăzută cu electrozi din platină. Ca soluții de electrolit s-au folosit: NaOH 1 M, NaCl 3.5 % (cu 0,05 % Na₂S și H₂SO₄ 0.5 M. Celula de electroliza utilizata a fost o celula din sticla în formă de H, cu ramurile gradate pentru măsurarea volumului de gaz, prevazuta cu doi electrozi de platină cu suprafața de 2 cm^2 fiecare. S-a lucrat la trei valori diferite ale intensității curentului (150, 200 și 250 mA). Valorile tensiunilor prezentate în tabelul 1.1 au fost calculate prin medierea valorilor înregistrate la începutul și la sfârșitul electrolizei.

Timpul de electroliză s-a ales astfel încât volumul de hidrogen degajat să fie de 30 mL, în condițiile de temperatură și presiune din laborator (21°C și 767 mm Hg), care în condiții normale este 28,2 mL. Cantitatea de electricitate teoretic necesară pentru obținerea hidrogenului a fost calculată cu relația:

$$Q_t = \frac{V}{V_M} zF \quad (17)$$

în care V este volumul de hidrogen în condiții normale în L, V_M – volumul molar (L),
 z - numărul de electroni schimbați în reacția de electrod, F – constanta lui Faraday [$C \text{ mol}^{-1}$].

Cantitatea de electricitate practic folosită Q_p este dată de relația:

$$Q_p = I \cdot t \quad (18)$$

în care I este intensitatea curentului, în A și t – timpul în s.

Randamentul de curent s-a calculat ca raportul dintre cantitatea teoretică de electricitate necesară pentru obținerea volumului considerat de hidrogen și cantitatea de electricitate practic utilizată:

$$\eta_l = \frac{Q_t}{Q_p} 100 \quad (19)$$

Randamentul energetic η_w a fost calculat cu ajutorul relației (16).

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 1.1.

Tabelul 1.1. Rezultatele obținute la electroliza soluțiilor de electrolit.

Soluție	i [A cm ⁻²]	U [V]	t [s]	Q_t [C]	Q_p [C]	W_t [W s]	W_p [W s]	η_l [%]	η_w [%]
NaOH	0.075	07.93	1652	242.7	247.8	298.5	1966	97.9	15.2
	0.100	11.18	1279	242.7	255.7	298.5	2860	94.9	10.4
	0.125	12.85	1036	242.7	258.9	298.5	3328	93.7	08.9
NaCl +Na ₂ S	0.075	13.08	1638	242.7	245.7	298.5	3214	98.8	09.3
	0.100	15.75	1224	242.7	244.8	298.5	3856	99.1	07.7
	0.125	19.35	1014	242.7	253.5	298.5	4905	95.7	06.1
H ₂ SO ₄	0.075	01.37	1644	242.7	246.6	298.5	0339	98.4	88.0
	0.100	02.73	1236	242.7	247.2	298.5	0676	98.2	44.1
	0.125	03.93	1020	242.7	255.0	298.5	1002	95.2	29.8

Valorile obținute arată că randamentul de curent pentru reacția de degajare a hidrogenului este practic 100 %. În schimb, randamentul energetic depinde foarte mult de natura electrolitului și concentrația acestuia. Întrucât în apa de mare tăria ionică este limitată, randamentele energetice, indiferent de densitatea de curent la care se lucrează, sunt reduse, utilizarea practică a apei de mare în electrolizoare cu soluție apoasă de electrolit fiind nerecomandabilă.

Doar soluția de acid sulfuric prezintă o conductibilitate electrică suficient de mare pentru aplicații practice, motiv pentru care cercetările noastre au fost orientate spre intensificarea reacției catodice de degajare a hidrogenului cu ajutorul vectorilor de protoni în soluție acidă.

Influența naturii electrolitului asupra randamentului energetic este redată sugestiv de reprezentarea grafică a acestui parametru funcție de densitatea de curent (figura 1.3).

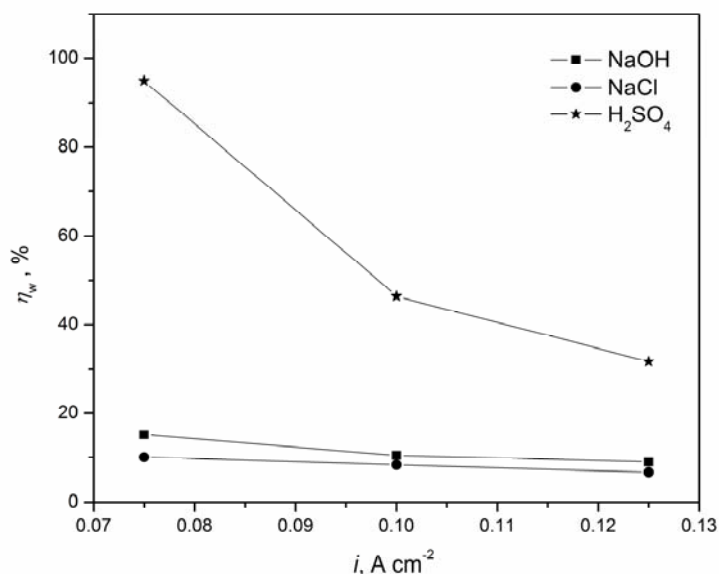


Fig.1.3. Variația randamentului energetic funcție de densitatea de curent.

O altă variantă aplicabilă din punct de vedere tehnologic este folosirea unui reactor electrochimic cu electrolit solid (membrană schimbătoare de ioni), care să fie alimentat cu apă pură rezultată în pila de combustie, folosită pe platforma marină pentru generarea energiei electrice. În asemenea reactoare electrochimice, randamentul energetic este ridicat.

Determinarea randamentului energetic a fost efectuată într-o celulă de electroliză cu membrană schimbătoare de ioni de tip Nafion, având suprafața activă a electrozilor de 22,8 cm^2 , cu electrozi pe bază de platină (figura 1.4).

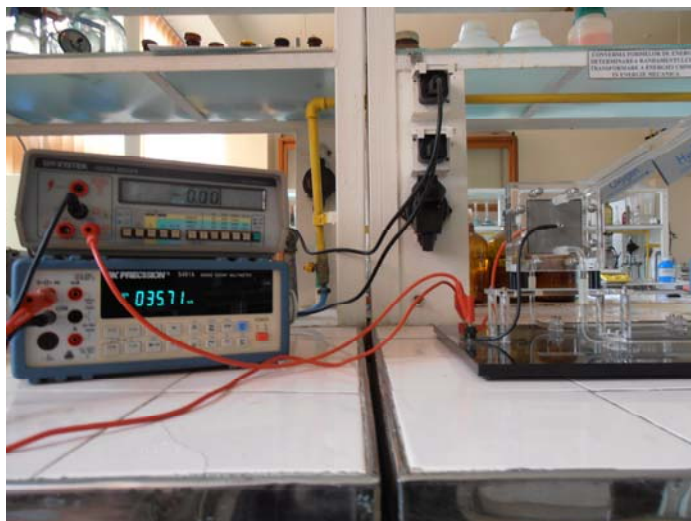


Fig.1.4. Celula de electroliză cu membrană schimbătoare de ioni.

Variația randamentului energetic funcție de densitatea de curent aparentă este dată în figura 1.5.

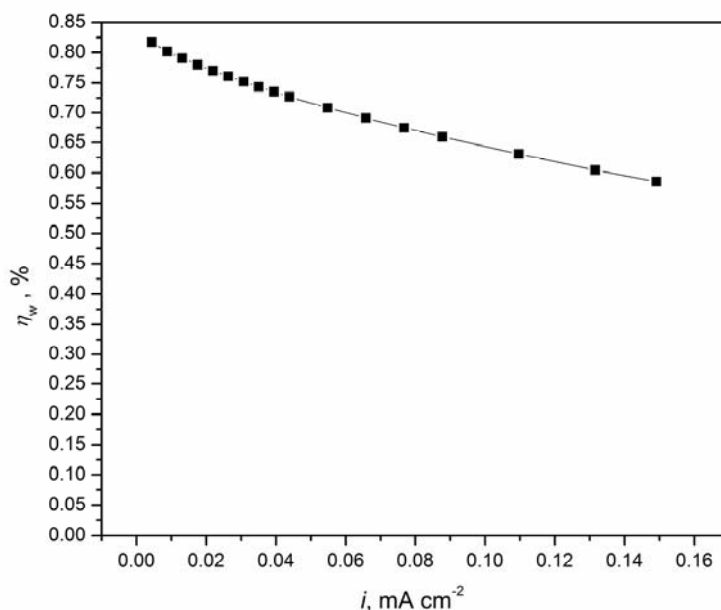


Fig. 1.5. Variația randamentului energetic funcție de densitatea de curent aparentă.

Rezultatele obținute arată că utilizarea unui reactor electrochimic cu membrană schimbătoare de ioni pentru electroliza apei este viabilă, randamentele de curent fiind superioare celor care se obțin în alte tipuri de electrolizoare.

Apa cu conținut de hidrogen sulfurat/sulfuri nu poate fi folosită în reactoarele electrochimice pentru obținerea hidrogenului datorită “otrăvirii” electrozilor folosiți în calitate de catodi. Reducerea activității catalitice în reacția de degajare a hidrogenului este rapidă, putând fi pusă în evidență cu ajutorul curbelor de polarizare ciclice (figura 1.6).

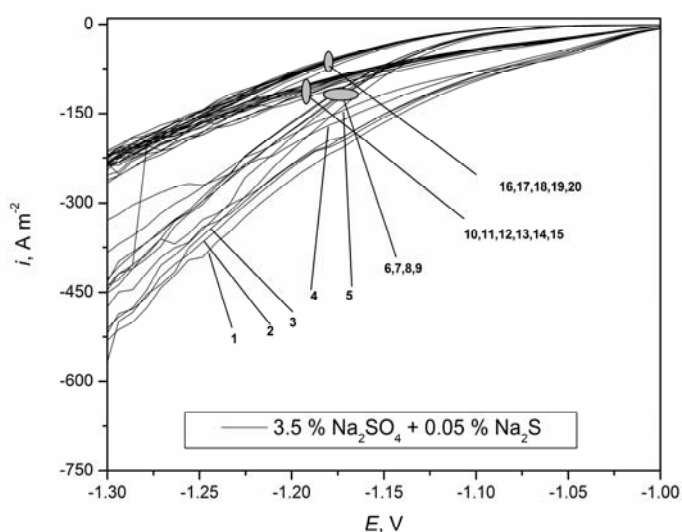


Fig.1.6. Voltamograme ciclice, trasate pe electrod de platina, in solutie de Na_2SO_4 3.5% + Na_2S 0.05%, viteza de polarizare: 100 mV s^{-1} .

Se poate constata că activitatea catalitică a platinei este inhibată rapid, densitatea de curent scăzând de peste două ori după 10 cicluri.

Știut fiind faptul că metalele pe care suprapotențialul de degajare a hidrogenului este mare nu prezintă interes practic ca materiale pentru confecționarea catodilor folosiți la obținerea hidrogenului prin electroliza apei, timp îndelungat nu au fost întrevăzute posibilități de aplicare practică a efectului catalitic al bazelor organice în reacția de degajare a hidrogenului. În cursul anului 2012, în cadrul prezentului proiect, efectul a fost studiat și pe platină pe care suprapotențialul de degajare a hidrogenului este redus [31].

Pe aur, reacția de degajare a hidrogenului are loc la suprapotențiale moderate, astfel încât poate fi ușor sesizată influența structurii aminelor asupra proprietăților catalitice. De asemenea, este posibilă folosirea aurului ca dopant al materialelor platinice în vederea realizării catodilor bifuncționali, cu activitate catalitică atât asupra reacției de transfer de sarcină, cât și asupra procesului de desorbție chimică sau electrochimică. Tăria legăturii metal – hidrogen în cazul Au este foarte apropiată de cea a metalelor din grupa fierului, așa cum se poate observa din curbele “volcavo –shaped” pentru degajarea hidrogenului [32] și în consecință este de așteptat ca aurul să prezinte un efect catalitic similar asupra reacției de recombinare a atomilor de hidrogen. În felul acesta se deschide perspectiva de a realiza electrocatalizatori bifuncționali pentru degajarea hidrogenului, activi în mediu puternic acid.

Cercetările efectuate în cadrul proiectului au avut ca scop relevarea efectului catalitic al metilaminei, anilinei și 4-chloroanilinei asupra reacției de degajare catodică a hidrogenului pe aur. Aminele supuse studiului au fost alese în urma unor determinări preliminare, în care s-au dovedit a fi cele mai active din punctul de vedere al efectului catalitic.

Electrolitul folosit fost soluția de H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} , pe baza căreia s-au preparat patru soluții cu diferite concentrații de amine aromatice (10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} , $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Aminele aromatice folosite au fost aniline, 4-cloroanilina și metilamina.

Determinările experimentale s-au realizat la patru temperaturi diferite, utilizând o celulă termostată necompartimentată, confecționată din sticlă și un termostat Thermo Scientific DC 10, cu o precizie de $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Voltamogramele liniare au fost trasate cu ajutorul unui potenciostat-galvanostat PAR 2273, echipat cu modul pentru spectroscopie de impedanță electrochimică, utilizând softul PowerSuite.

S-a utilizat ca și electrod de lucru un electrod de aur cu diametrul de 1.6 mm (suprafață 0.02 cm^2). Curățarea acestuia se face după fiecare determinare, prin șlefuire utilizând un spray cu diamante policristaline, cu granulația de $3 \text{ }\mu\text{m}$, apoi spălare cu apă

distilata și ultrasonare timp de 10 minute în apă distilată. Contraelectrodul utilizat a fost o sită de platina, iar ca electrod de referință a fost folosit electrodul de Ag / AgCl.

Potentialul reversibil, utilizat la calcularea suprapotentialului a fost determinat prin aplicarea unei trepte galvanostatice [31]. Valorile obținute pentru potentialul reversibil, la diferite temperaturi sunt: -0.203 V pentru temperatura de 298 K, -0.179 V pentru temperatura de 308 K, -0.169 V pentru temperatura de 318 K și -0.147 V pentru temperatura de 328 K. Cu ajutorul acestor valori, au fost calculate suprapotentialele pentru reacția de degajare a hidrogenului, ca diferența dintre potențialul măsurat și potențialul reversibil.

Parametrii cinetici s-au calculat pe baza dependentei $\eta = f(\log i)$, unde η – reprezintă suprapotentialul exprimat în volți și i – densitatea de curent, exprimată în $A\ m^{-2}$, iar energia de activare s-a determinat utilizând ecuația lui Arrhenius [31], luând în considerare dependența liniară $\log |i_0| = f(T^{-1})$.

Reactivii utilizați au fost: acid sulfuric p.a. > 95 -97 % (MERCK), anilina ≥ 99.5 % (MERCK), 4 – cloroanilina $\geq 99\%$ (MERCK) and metilamina (ALDRICH).

Rezultatele preliminare au arătat că o serie de amine protonate, cum sunt metilamina, anilina, N-metilanelina, 3-chloroanilina, 4-chloroanilina, 2-bifenilamina, 1-fenil-etilamina, precum și sulfatul de amoniu, au efect catalitic în reacția de degajare a hidrogenului pe Au. Pentru studiul cineticii reacția de degajare a hidrogenului s-au ales metilamina, 4-chloroanilina și anilina, întrucât, așa cum rezultă din curbele de polarizare prezentate în figura 1.7, efectul acestora este cel mai pregnant. Micșorarea suprapotentialului de degajare a hidrogenului la adăgarea aminelor la o concentrație de 10^{-3} mol L^{-1} în soluție H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} , la 25°C, este semnificativ, ajungând la 0.23 V; 0.22 V și 0.17 V, în cazul metilaminei, a 4-chloroanilinei, respectiv anilinei, la o densitate de curent de 500 $A\ m^{-2}$. Pe de altă parte, diferențele structurale între cele trei amine sunt suficient de mari pentru a putea fi făcute corelații între proprietățile catalitice și parametrii moleculari.

În vederea determinării parametrilor cinetici care caracterizează desfășurarea reacția de degajare a hidrogenului au fost trasate dreptele Tafel, în prezența și în absența aminelor alese pentru studiu, la diferite temperaturi, pentru a permite, pe lângă evaluarea curenților de schimb i_0 și calcularea coeficienților de transfer în sens catodic $1 - \alpha$, și a energiei de activare E_a . Suprapotentialul de degajare a hidrogenului a fost calculat ca diferența dintre potențialul actual al electrodului și potențialul reversibil, determinat prin metoda treptei galvanostatice. În acest scop a fost aplicată electrodului de lucru o treaptă de curent de 250 $A\ m^{-2}$, timp de 30 s [31].

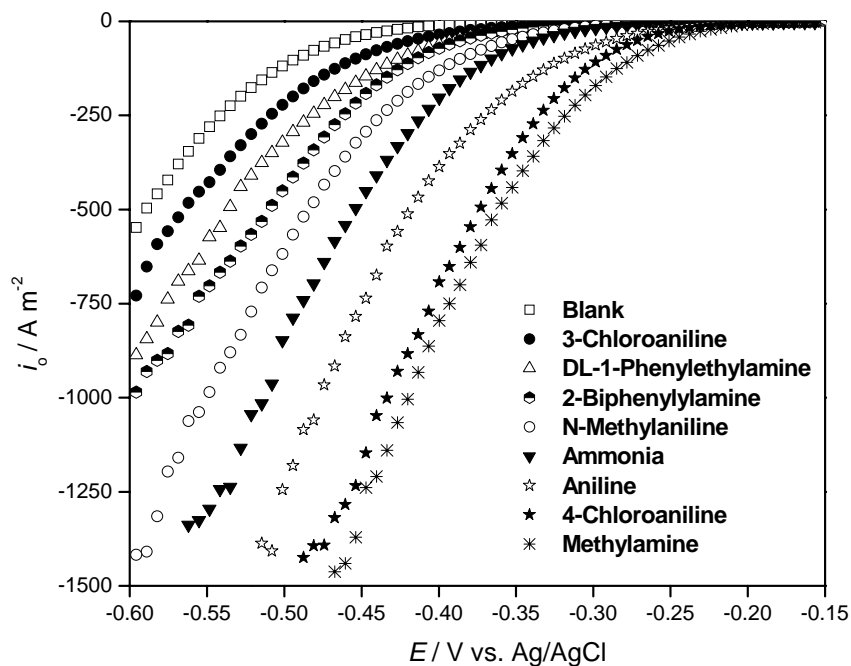


Fig 1.7. Voltamograme liniare trasate pe Au lucios în soluție H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} , la 25°C , concentrația aminelor: $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

În figurile 1.8 sunt reprezentate pantele Tafel pentru soluția H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} , la temperaturile de 298, 308, 318 și 328 K , în absența aminelor. Pantele Tafel obținute în soluție H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} cu adaos de amine la concentrația de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ și $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, la aceleași temperaturi, sunt redată în figurile 1.9a-c, respectiv 1.10a-c.

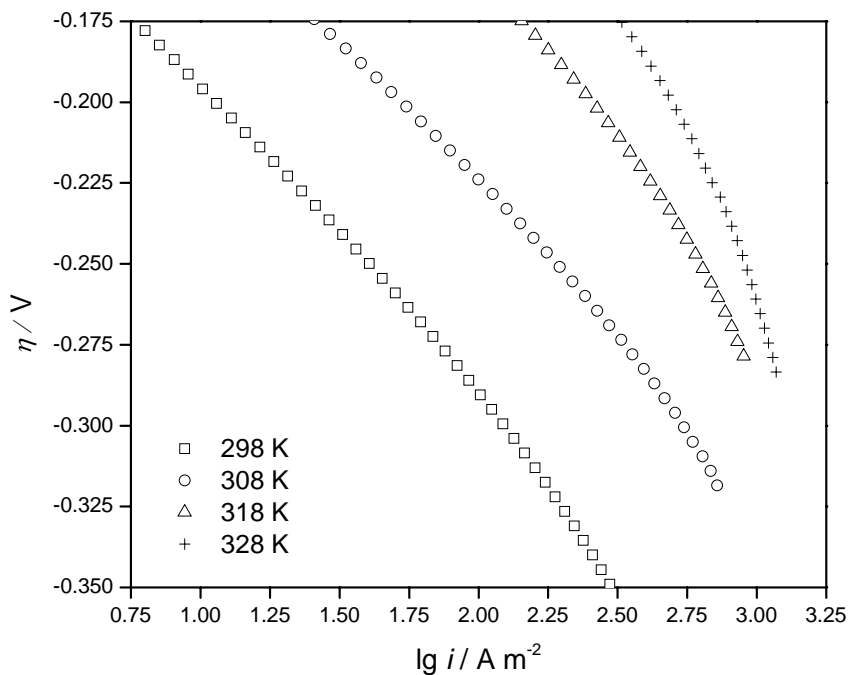


Fig. 1.8. Pantele Tafel pe Au în soluție de H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} , la temperaturile de 298, 308, 318 și 328 K , în absența aminelor.

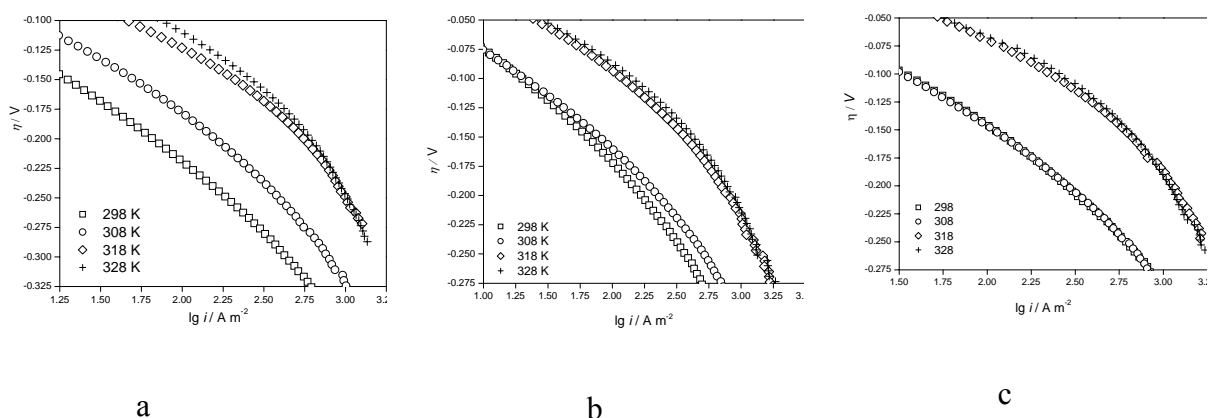


Fig.1.9. Pantele Tafel obținute în soluție H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} cu adaos de amine la concentrația de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$: a – anilină, b – 4-chloroanilină și c – metilamină.

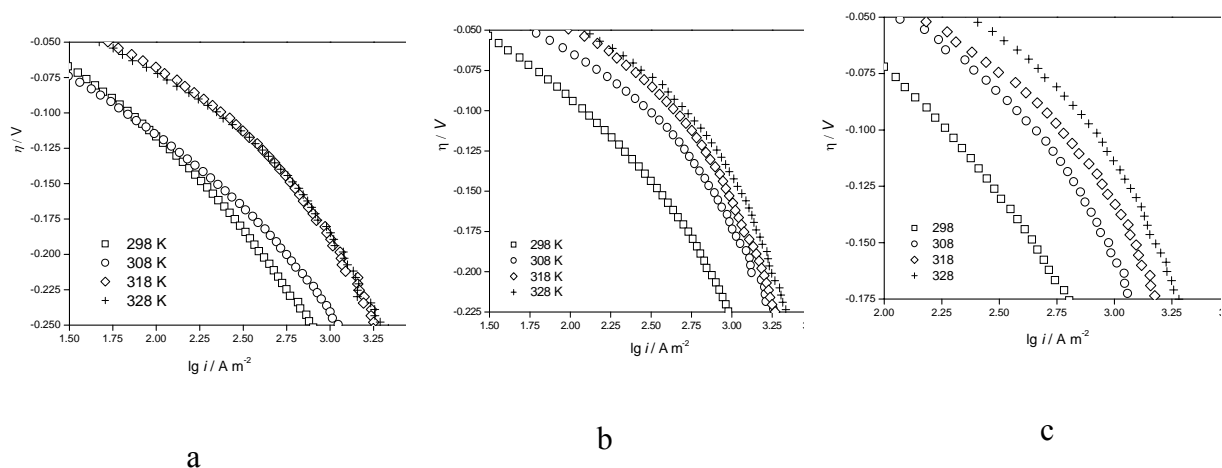


Fig.1.10. Pantele Tafel obținute în soluție H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} cu adaos de amine la concentrația de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$: a – anilină, b – 4-chloroanilină și c – metilamină.

Coeficienții de transfer $1 - \alpha$ au fost calculați utilizând expresia pantei b din relația Butler-Volmer, particularizată pentru domeniul suprapotențialelor mari:

$$b = -\frac{2.303RT}{F} \quad (1.20)$$

în care R este constanta universală a gazelor ($8.31451 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T – temperatura termodinamică (K), F – Faraday's number (96485 C mol^{-1}).

Curenții de schimb i_0 au fost evaluați din intersecția pantei Tafel cu abscisa ($\lg |i_0|$). Valorile obținute sunt redată în tabelul 1.2.

Tabel 1.2. Valorile pantelor Tafel, coeficienților de transfer și ale densităților de curent de schimb pentru reacția de degajare a hidrogenului în absența și în prezența aminelor.

c [mol L ⁻¹]	T [K]	$-b$ [mV dec ⁻¹]			$1-\alpha$			i_0 [A m ⁻²]		
		AH ⁺	CIAH ⁺	MAH ⁺	AH ⁺	CIAH ⁺	MAH ⁺	AH ⁺	CIAH ⁺	MAH ⁺
0	298	108			0.55			0.22		
	308	110			0.54			0.86		
	318	130			0.45			7.58		
	328	148			0.40			20.42		
10⁻⁶	298	126	123	138	0.47	0.48	0.43	1.69	3.63	9.12
	308	138	125	140	0.43	0.47	0.42	5.25	4.79	10
	318	147	133	152	0.40	0.44	0.39	21.37	22.91	57.54
	328	158	150	166	0.37	0.39	0.35	27.54	37.15	72.44
10 ⁻⁵	298	126	127	139	0.47	0.46	0.42	3.89	7.24	12.3
	308	144	133	147	0.41	0.44	0.40	8.51	21.88	38.9
	318	158	161	162	0.37	0.37	0.36	32.35	63.09	95.49
	328	165	164	175	0.36	0.36	0.34	38.9	70.8	109.65
10⁻⁴	298	130	131	140	0.45	0.45	0.42	7.08	13.18	22.4
	308	143	144	150	0.41	0.41	0.39	10.47	41.69	69.2
	318	165	164	168	0.36	0.36	0.35	50.12	79.43	117.49
	328	172	166	178	0.34	0.35	0.33	46.77	91.20	138.04
10 ⁻³	298	136	136	145	0.43	0.43	0.41	13.48	22.39	38.02
	308	148	145	157	0.40	0.41	0.37	19.95	60.25	95.5
	318	169	168	174	0.35	0.35	0.33	66.07	109.65	151.36
	328	172	172	179	0.34	0.34	0.32	77.62	134.89	199.53

Din datele prezentate în tabelul 1.2, rezultă că, în general, coeficientul de transfer în sens catodic $1-\alpha$ scade la adăugarea aminelor în soluție, fenomenul fiind resimțit mai ales la temperaturi mai reduse. Diferența valorilor $1-\alpha$ obținute în prezența aminelor față de cele obținute în soluția blank se micșorează în seria $MAH^+ > AH^+ > CIAH^+$, adică în sensul în care crește dipolmomentul aminelor protonate. Pentru a explica acest fenomen este necesar să ținem cont de faptul că coeficientul de transfer $1-\alpha$ reprezintă o măsură a coordonatelor complexului activat în câmpul electric de la interfața metal – soluție de electrolit. Cu cât $1-\alpha$ este mai mare, cu atât planul de reacție este mai apropiat de suprafața metalului. Deplasarea pronunțată a valorii $1-\alpha$ spre valori mai mici se poate datora faptului că în reacția de transfer de electroni participă particule mai mari decât ionii de hidroniu, cum sunt ionii de arilamoniu sau alchilamoniu, care nu se pot apropia atât de mult de suprafața metalului din motive sterice. În câmpul electric de la interfața metal – soluție, moleculele dipol ale aminelor protonate adoptă o orientare preferențială cu polul pozitiv al dipolului spre metal. Cu cât dipolmomentul este mai mare, cu atât și planul apropierei maxime a aminelor protonate este deplasat spre suprafața metalului. Prin urmare, la temperaturi apropiate de temperatura camerei, pe lângă reacția de descărcare a ionilor de hidroniu, este posibilă desfășurarea în paralel și descărcarea ionilor de amoniu. La mărirea temperaturii, viteza reacției de hidroliză a ionilor de hidroniu crește (mai exact se mărește viteza procesului global: difuzia aminei protonate, hidroliză, difuzia aminei neutre în soluție și reprotonare), astfel încât ponderea reacției de descărcare catodică a acestora începe să scadă.

Creșterea temperaturii, similară cu intensificarea agitației termice, va conduce la mărirea distanței până la care ionii de amoniu sau H_3O^+ se pot apropia de suprafața metalului, ceea ce va determina micșorarea coeficientul de transfer $1-\alpha$.

Conform relației Butler-Volmer, micșorarea coeficientul de transfer $1-\alpha$ este nefavorabilă pentru cinetica reacția de degajare a hidrogenului, dar acest efect, așa cum se va vedea în continuare, este compensat și depășit de efectul măririi consistente a curentului de schimb i_0 .

O influență mult mai puternică o au aminele protonate asupra curentului de schimb i_0 . Adsorbția acestora pe suprafața catodului conduce la mărirea concentrației particulelor purtătoare de protoni care se pot descărca. De altfel, aminele protonate pot fi hidrolizate în dublul strat de la interfața metal – soluție, întrucât local, datorită desfășurării reacției de degajare a hidrogenului, pH-soluției crește la valori la care hidroliza este posibilă. Este binecunoscută proporționalitatea directă între curentul de schimb i_0 și concentrația ionilor de particulelor electroactive de la interfață, în conformitate cu relația (1.21) [33] :

$$i_o = F \cdot c_{\text{Ox}} \cdot k_c \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1.21)$$

în care c_{Ox} este concentrația particulelor electroactive, k_c – constanta de viteză a procesului catodic, E_a – energia de activare.

În absența aminelor protonate, curentul de schimb va fi determinat doar de concentrația ionilor de hidroniu de la interfața catod – soluție, în condițiile în care etapa determinantă de viteză este procesul de transfer de sarcină, aceasta este egală cu concentrația din soluția de H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} :

$$i_{o(b)} = F \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+(b)} \cdot k_{c(b)} \exp\left(-\frac{E_{a(b)}}{RT}\right) \quad (1.22)$$

$i_{o(b)}$ – curentul de schimb, $c_{\text{H}_3\text{O}^+(b)}$ - concentrația ionilor de hidroniu, $k_{c(b)}$ - constanta de viteză a procesului catodic de reducere a ionilor de hidroniu, $E_{a(b)}$ – energia de activare a procesului catodic (toate în soluția blank).

În prezența aminelor protonate, concentrația ionilor de hidroniu crește datorită hidrolizei ionilor amoniu cu $c_{\text{H}_3\text{O}^+(a)}$, de asemenea trebuie să se țină cont de faptul că la catod se descarcă direct și ionii de amoniu. În această situație, curentul de schimb global este:

$$i_o = F \cdot \left[c_{\text{H}_3\text{O}^+(b)} + c_{\text{H}_3\text{O}^+(a)} \right] \cdot k_{c(\text{H}_3\text{O}^+)} \exp\left(-\frac{E_{a(\text{H}_3\text{O}^+)}}{RT}\right) + F \cdot c_{\text{RH}^+} \cdot k_{\text{RH}^+} \exp\left(-\frac{E_{a(\text{RH}^+)}}{RT}\right) \quad (1.23)$$

Conform datelor din literatură, gradul de acoperire a suprafeței catodului cu asemenea compuși este mare, chiar la concentrații reduse, motiv pentru care curentul de schimb crește semnificativ în prezența aminelor. Întrucât este dificilă separarea contribuției aminelor la creșterea concentrației ionilor de hidroniu, se poate folosi o relație globală:

$$i_o = F \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+}^* \cdot k_c^* \exp\left(-\frac{E_a^*}{RT}\right) \quad (1.24)$$

în care: $c_{\text{H}_3\text{O}^+}^*$, k_c^* și E_a^* reprezintă valori aparente. Relația (1.24) permite calcularea energiei de activare aparente, reprezentând grafic dreptele Arrhenius $\lg i_o$ funcție de $1/T$.

În figura 1.11 sunt prezentate dreptele Arrhenius, atât în absența, cât și în prezența aminelor aromatice la o concentrație de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, respectiv $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

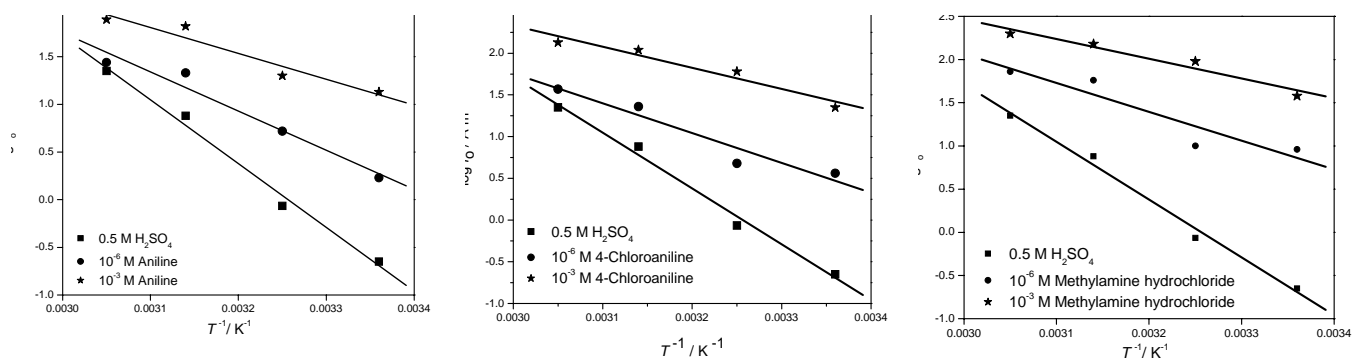
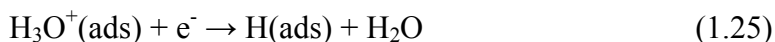


Fig.1.11. Dreptele Arrhenius pentru reacția catodică de degajare a hidrogenului în H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} în prezența și în absența aminelor aromatice.

La introducerea anilinei în soluția de H_2SO_4 , valoarea energiei de activare scade de la $128.07 \text{ kJ mol}^{-1}$ (valoare obținută pentru energia de activare în soluția blank), la $78.78 \text{ kJ mol}^{-1}$ pentru soluția cu adaos de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, respectiv la $51.89 \text{ kJ mol}^{-1}$ valoare obținută pentru soluția de acid sulfuric cu un conținut de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ anilina. Si în cazul celorlalte două cazuri valoarea energiei de activare scade (fata de solutia fara adaos) odata cu adaugarea aminelor dupa cum urmeaza: în cazul 4-cloroanilinei s-au obținut valorile $68.36 \text{ kJ mol}^{-1}$ la concentrația de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ respectiv $48.36 \text{ kJ mol}^{-1}$ la concentrația de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, iar în cazul metilaminei valorile obținute sunt $63.94 \text{ kJ mol}^{-1}$ la $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ și $43.80 \text{ kJ mol}^{-1}$ la concentrația de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ în soluția de baza.

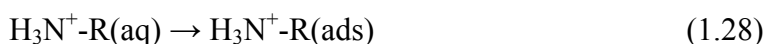
Ținând cont de faptul că energia legăturii H-N din ionii amoniu este mai mică decât cea a legăturii H-O din ionul de hidroniu, se poate aprecia că, la densități de curent reduse, la care suprapotențialul de degajare a hidrogenului nu este prea mare, degajarea hidrogenului are loc prin etapele cunoscute (mecanism Butler-Tafel, ecuațiile (1) și (2)), chiar dacă la interfața Au – soluție de electrolit există ioni de amoniu în stare adsorbită:



Ionii amoniu (metilamoniu, fenilamoniu și 4-chlorofenilamoniu) se formează în masa soluției prin protonarea aminelor respective:



În câmpul electric dintre electrozi, ionii amoniu migrează spre catod, fiind adsorbiți pe suprafața aurului:



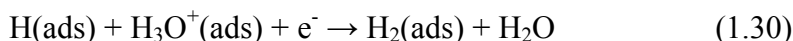
În felul acesta, la interfața Au – soluție de electrolit se realizează o concentrație mare în ioni de amoniu.

Descărcarea ionilor de hidroniu are ca efect mărirea locală a pH-ului soluției din imediata vecinătate a suprafeței aurului la valori la care ionii de amoniu hidrolizează:

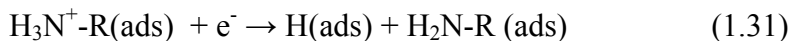


Această reacție contribuie la menținerea concentrației ionilor de amoniu la valori ridicate. Amina neutră formată difuzează în masa soluție unde este reprotonată conform reacție (3).

De asemenea, la densități de curent reduse nu este exclusă desfășurarea reacției de desorbție electrochimică (Heyrovsky):



La densități mari de curent, la care suprapotențialul catodic devine apreciabil, devine posibilă și descărcarea directă a ionilor de amoniu, conform mecanismelor propuse de Frumkin și alți cercetători [1]:



Prin urmare, efectul catalitic al aminelor în HER se datorează proprietăților de bază Lewis ale acestor compuși.

Concluzii

- Apa de mare, cu sau fără sulfuri, prezintă o conductanța specifică redusă, motiv pentru care este improprie pentru a fi utilizată la alimentarea reactoarelor electrochimice pentru obținerea hidrogenului,

- Prezența sulfurilor în apa de mare conduce la diminuarea activității electrocatalitice a catozilor pe bază de platină utilizați în reactoarele electrochimice pentru obținerea hidrogenului,

- Randamentele de curent și energetice obținute în reactoarele electrochimice cu electroliți solizi sunt ridicate, motiv pentru care reprezintă o soluție viabilă în cadrul proiectului,

- Întrucât pentru reactoarele sus-menționate alimentarea se face cu apă distilată/demineralizată, soluția adoptată este de a folosi apa rezultată în pila de combustie H₂/aer, folosită la generarea energiei electrice,

- În cazul utilizării reactoarelor electrochimice cu soluție de electrolit, soluția de intensificare a procesului de generare a hidrogenului este folosirea vectorilor de protoni (amine) în calitate de catalizatori.

Bibliografie

- [1] A.N.Frumkin, Hydrogen Overvoltage and Adsorption Phenomena. Part II”, in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Volume 3, Interscience Publishers, New York, London, 287-391, 1963.
- [2] N.Pentland, J.O’M.Bockris, E.Sheldon, Hydrogen evolution reaction on copper, gold, molybdenum, palladium, rhodium and iron. *Journal of the Electrochemical Society*, 104, 182-194, 1957.
- [3] Sang-Youn Chae, Jyotiprakash B. Yadav, Kang-Jin Kim, Oh-Shim Joo, Durability study of electrospray deposited Pt film electrode for hydrogen production in PV assisted water electrolysis system, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 3347-3353, 2011.
- [4] Kiani A, Hatami S. Fabrication of platinum coated nanoporous gold film electrode: A nanostructured ultra low-platinum loading electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:5202–9.
- [5] Pletcher D, Walsh FC. *Industrial Electrochemistry*. 2nd ed. Kluwer, 1990, pg. 260-269.
- [6] H.Wendt, G.Imarisio, Nine years of research and development on advanced water electrolysis. A review of the research programme of the Commission of the European Communities. *J.Appl.Electrochem.*, 18, 1988, 1-14.
- [7] Kellenberger A, Vaszilcsin N, Brandl W, Duteanu N. Kinetics of hydrogen evolution reaction on skeleton nickel and nickel-titanium electrodes obtained by thermal arc spraying technique. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:3258–65.
- [8] Kellenberger A, Vaszilcsin N, Brandl W. Roughness factor evaluation of thermal arc sprayed skeleton nickel electrodes. *J Solid State Electrochem* 2007;11:84–9.
- [9] Kellenberger A, Vaszilcsin N. The determination of the roughness factor of skeleton nickel electrodes by cyclic voltammetry. *Rev Chim* 2005;56:712–5.
- [10] Choquette Y, Brossard L, Lasia A, Menard H. Study of the kinetics of hydrogen evolution reaction on Raney Nickel composite-coating electrode by AC impedance technique. *J Electrochem Soc* 1990;137:1723–30.
- [11] Dominguez-Crespo MA, Torres-Huerta AM, Brachetti-Sibaja B, Flores-Vela A. Electrochemical performance of Ni-RE (RE = rare earth) as electrode material for hydrogen evolution reaction in alkaline medium. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:135–51.
- [12] Milica P. Marceta Kaninski, Djordje P. Saponjic, Vladimir M. Nikolic, Dragana L. Zugic, Gvozden S. Tasic, Energy consumption and stability of the Ni–Mo electrodes for the

- alkaline hydrogen production at industrial conditions, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 36, Issue 15, July 2011, Pages 8864-8868.
- [13] I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, J. García Antón, V. Pérez-Herranz, Assessment of the roughness factor effect and the intrinsic catalytic activity for hydrogen evolution reaction on Ni-based electrodeposits, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 36, Issue 16, August 2011, Pages 9428-9438.
- [14] I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, L. Vázquez-Gómez, V. Pérez-Herranz, Electrochemical characterization of a NiCo/Zn cathode for hydrogen generation, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 36, Issue 18, September 2011, Pages 11578-11587.
- [15] Gvozden S. Tasic, Sladjana P. Maslovara, Dragana L. Zugic, Aleksandar D. Maksic, Milica P. Marceta Kaninski, Characterization of the Ni–Mo catalyst formed *in situ* during hydrogen generation from alkaline water electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 36, Issue 18, September 2011, Pages 11588-11595.
- [16] N.V. Krstajić, Lj. Gajić-Krstajić, U. Lačnjevac, B.M. Jović, S. Mora, V.D. Jović, Non-noble metal composite cathodes for hydrogen evolution. Part I: The Ni–MoO_x coatings electrodeposited from Watt's type bath containing MoO₃ powder particles, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 36, Issue 11, June 2011, Pages 6441-6449.
- [17] N.V. Krstajić, U. Lačnjevac, B.M. Jović, S. Mora, V.D. Jović, Non-noble metal composite cathodes for hydrogen evolution. Part II: The Ni–MoO₂ coatings electrodeposited from nickel chloride–ammonium chloride bath containing MoO₂ powder particles, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 36, Issue 11, June 2011, Pages 6450-6461.
- [18] Ali Döner, Ramazan Solmaz, Gülfeza Kardaş, Enhancement of hydrogen evolution at cobalt–zinc deposited graphite electrode in alkaline solution, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 36, Issue 13, July 2011, Pages 7391-7397.
- [19] Perica Paunović, Dafinka Stoevska Gogovska, Orce Popovski, Antonia Stoyanova, Evelina Slavcheva, Elefteria Lefterova, Peter Iliev, Aleksandar T. Dimitrov, Svetomir Hadži Jordanov, Preparation and characterization of Co–Ru/TiO₂/MWCNTs electrocatalysts in PEM hydrogen electrolyzer, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 36, Issue 16, August 2011, Pages 9405-9414.
- [20] F. Rosalbino, D. Macciò, A. Saccone, E. Angelini, S. Delfino, Fe–Mo–R (R = rare earth metal) crystalline alloys as a cathode material for hydrogen evolution reaction in alkaline solution, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011.

- [21] Liu SH, Yu YW, Chen CH, Lo AY, Hwang BJ, Chien SH, et al. Fabrication and characterization of well-dispersed and highly stable Pt-Ru nanoparticles on carbon mesoporous material for applications in direct methanol fuel cell. *Chem Mater* 2008;20:1622.
- [22] Hall DE. Ni(OH)₂ impregnated anodes for alkaline water electrolysis. *J Electrochem Soc* 1983;130:317.
- [23] Palmas S, Ferrara F, Vacca A, Mascia M, Polcaro AM. Behavior of cobalt oxide electrodes during oxidative processes in alkaline medium. *Electrochim Acta* 2007;53:400.
- [24] Singh RN, Singh JP, Lal B, Thomas MJK, Bera S. New NiFe_{2-x}Cr_xO₄ spinel films for O₂ evolution in alkaline solutions. *Electrochim Acta* 2006;51:5515.
- [25] Bocca C, Barbucci A, Delucchi M, Cerisola G. Nিকেlecobalt oxide-coated electrodes: influence of the preparation technique on oxygen evolution reaction (OER) in an alkaline solution. *Int J Hydrogen Energy* 1999;24:21.
- [26] Bocca C, Barbucci A, Delucchi M, Cerisola G. Nিকেlecobalt oxide-coated electrodes: influence of the preparation technique on oxygen evolution reaction (OER) in an alkaline solution. *Int J Hydrogen Energy* 1999;24:21.
- [27] Lyons EGM, Brandon MP. A comparative study of the oxygen evolution reaction on oxidised nickel, cobalt and iron electrodes in base. *J Electroanalytical Chem* 2010;641:119
- [28] Zuttel A, Borgschulte A, Schlapbach L, *Hydrogen as Future Energy Carrier*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2008, p. 155.
- [29] Vaszilcsin N, Nemeş M, *Introduction to Electrochemistry*, Editura “Politehnica”, Timișoara, 2009, p. 179.
- [30] Doboş D, *Electrochemical Data*, Elsevier Publishing Company, New York, 1075, p.47.
- [31] Cretu R, Kellenberger A, Vaszilcsin N (2013) Enhancement of hydrogen evolution reaction on platinum cathode by proton carriers *Int J Hydrogen Energy* 38: 11685-11694.
- [32] Trasatti S, (1972) *J. Electroanal. Chem.*, 39:163.
- [33] Hamann CH, Hammett A, Vielstich W, *Electrochemistry*, Wiley, Weinheim, 2007, p.167.

ACTIVITATEA III.2

Selecția materialelor utilizate la realizarea electrozilor în vederea micșorării suprapotențialului de electrod și asigurării unui transfer de masă eficient

O sursă de energie foarte atractivă este hidrogenul. În anul 1874 Jules Verne afirma: „*Apa este combustibilul viitorului. Energia de mâine este apa, care poate fi descompusă prin intermediul energiei electrice. Elementele rezultate în urma descompunerii apei, hidrogenul și oxigenul, vor asigura nevoile energetice ale Pământului pe o perioadă de timp incalculabilă*”. De la mijlocul anilor '70, comunitatea științifică a început să dezvolte conceptul de energie curată pe bază de hidrogen, ca un răspuns la dezastrul ecologic iminent. Utilizarea hidrogenului ca sursă de energie prezintă avantajul că nu se produc emisii nocive și nici dioxid de carbon, ca urmare folosirea hidrogenului ca vector energetic ar putea rezolva în principiu problema globală a efectului de seră [1]. Conceptul la scară largă a energiei pe bază de hidrogen a fost complet elaborat și prezentat în detaliu până la mijlocul anilor '80 și cuprinde: (i) obținerea hidrogenului din apă utilizând surse de energie neregenerabile (cărbuni, gaze naturale, petrol, energie nucleară) sau regenerabile (energie solară, eoliană, hidroenergie, energia mareelor, biomasă); (ii) sisteme de transport și depozitare a hidrogenului; (iii) utilizarea hidrogenului în industrie, transport și domestic; (iv) probleme legate de fiabilitatea materialelor și a sistemelor utilizate [1]. În prezent, una din resursele principale utilizate pentru obținerea la scară industrială a hidrogenului o reprezintă hidrocarburile. Cea mai mare parte a hidrogenului utilizat industrial este obținut prin prelucrarea gazelor naturale și a petrolului, rezultând fie ca produs principal sau produs secundar în procesele de reformare catalitică, oxidare parțială sau reformare autotermă. O a doua resursă energetică pentru obținerea hidrogenului este apa, iar principalele procedee care s-au dezvoltat pentru obținerea hidrogenului din apă sunt electroliza, termoliza și disocierea fotocatalitică a apei. Date statistice din 2007 arată că 96% din producția mondială de hidrogen se bazează pe combustibili fosili și doar 4% se obține prin procedeul electrolitic.

Comparativ cu combustibilii fosili, utilizarea hidrogenului drept combustibil prezintă avantajul unui grad de conversie maxim, precum și a absenței emisiei gazelor nocive (CO_2 , CO , SO_2 , NO_x), în urma procesului de ardere rezultând doar apă. O altă posibilitate de valorificare a hidrogenului constă în utilizarea acestuia în pilele de combustie. Interesul pentru utilizarea practică a celulelor de combustie a fost stârnit mai întâi de gradul de conversie ridicat al purtătorilor de energie gazoși care, cu valori situate între 60 – 70%, este cu mult mai mare decât cel obținut în cele mai performante centrale termice.

Pentru a beneficia de avantajele utilizării hidrogenului drept purtător de energie, optimizarea procedeelelor de producție este imperios necesară. Principalele probleme constă în reducerea emisiei de gaze nocive și reducerea prețului de cost la fabricarea hidrogenului.

În prezent sunt cunoscute și aplicate un număr mare de procese tehnologice pentru obținerea hidrogenului. Cele mai cunoscute metode, aplicate și la scară industrială sunt reformarea gazelor naturale și electroliza alcalină a apei. Alte procedee convenționale relevante sunt descompunerea termică în plasmă a gazelor naturale (procedeul Kvaerner) și gazeificarea cărbunilor (procedeul Lurgi și Kopper – Totzek). Sunt aplicate și tehnologii regenerative, cum ar fi obținerea hidrogenului din biomasă, obținerea prin procese foto-biologice sau prin electroliză utilizând energia solară.

Costurile specifice de producție sunt cele mai scăzute la obținerea hidrogenului prin reformarea gazelor naturale (5 US\$/GJ) și cele mai ridicate la obținerea prin electroliza apei utilizând energie fotovoltaică (47 – 107 US\$/GJ). Tehnologiile cu costuri de producție relativ scăzute sunt electroliza apei (12 US\$/GJ) și gazeificarea biomasei (13 US\$/GJ). Deși reformarea gazelor naturale produce hidrogen la cel mai mic preț, această tehnologie prezintă dezavantajul emisiei de gaze nocive (CO₂).

Pe baza acestor considerente se poate constata că un potențial ridicat de aplicabilitate îl are electroliza alcalină a apei. Realizarea unor instalații cu capacitate ridicată (> 30.000 m³ h⁻¹ H₂) depinde în primul rând de posibilitatea de a utiliza energie electrică ieftină, costul energiei electrice reprezentând aproximativ jumătate din costurile totale de producție. Totuși, și instalațiile de capacitate redusă (50 – 500 m³ h⁻¹ H₂) sunt des utilizate în industrie datorită simplității operării. Criza energetică din 1972, precum și intensificarea utilizării energiei nucleare și a energiilor neconvenționale, a dus la depunerea unor eforturi remarcabile în vederea îmbunătățirii procedeelelor clasice utilizate în electroliza alcalină a apei, precum și în vederea dezvoltării unor noi tehnologii, în special procedeele cu membrană, cu electrolit polimer solid și electroliza la temperatură ridicată.

Dintre toate metalele, platina prezintă cea mai ridicată activitate catalitică pentru reacția de degajare catodică a hidrogenului (RDH), dar din cauza prețului prea ridicat nu poate fi folosită pe scară industrială. Evoluția prețului platinei, în decursul a 13 ani, poate fi urmărită în figura 1. Se constată că în după o perioadă de scădere abruptă în 2008-2009 prețul platinei a reînceput să crească, atingându-se în prezent un nivel apropiat de cel din 2008. Comparativ cu anul 2000 prețul actual al platinei s-a triplat. Figura 2 redă evoluția prețului de cost pentru alte metale nobile utilizate la fabricarea electrozilor, cum ar fi rodiu, paladiu și iridiu.



Fig. 1. Evoluția prețului de cost al platinei [2].

Reducerea consumului specific de energie la electroliza apei reprezintă una din cerințele fundamentale pentru utilizarea hidrogenului ca sursă de energie. Pentru realizarea acestui deziderat, literatura de specialitate indică un număr considerabil de cercetări referitoare la construcția electrolizoarelor, condițiile de lucru și materialele de electrod utilizate. Obținerea unor electrozi pe care suprapotențialul de degajare a hidrogenului să fie redus se poate realiza prin două modalități, care adesea sunt combinate, și anume: (i) utilizarea unor materiale cu proprietăți catalitice și (ii) mărirea accentuată a suprafeței reale a electrodului de lucru.

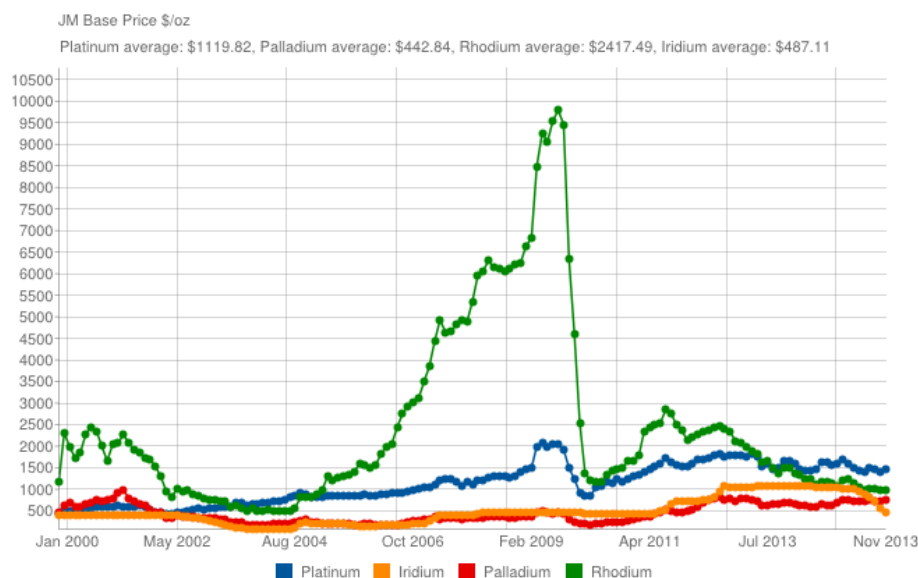


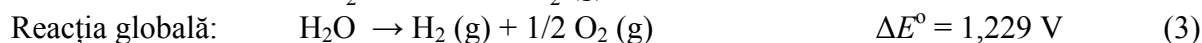
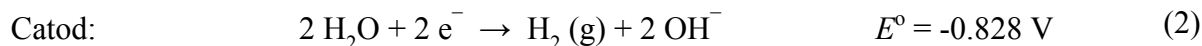
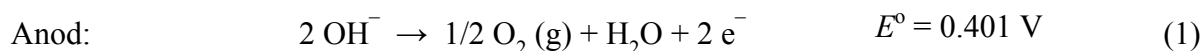
Fig. 2. Evoluția prețului de cost al metalelor nobile [2].

Deși metalul cu cea mai ridicată activitate electrocatalitică pentru reacția de degajare a hidrogenului este platina, din cauza prețului prohibitiv ea nu poate fi utilizată la scară industrială. Ca urmare, interesul s-a îndreptat pre alte metale, cum ar fi: nichel, cobalt, fier, care prezintă o activitate electrocatalitică apropiată de cea a platinei și sunt accesibile din punct de vedere economic. O suprafață reală cât mai mare poate fi obținută prin utilizarea unor materiale cu grad avansat de rugozitate. Un exemplu în acest sens îl constituie aliajele Raney. Aceste aliaje sunt compuse dintr-un metal electrocatalitic activ (Ni, Co, Cu) și un metal activ, cum ar fi Al sau Zn, ce poate fi ușor dizolvat în urma unui tratament alcalin.

III.2.1. Electroliza alcalină a apei

Utilizarea apei pure în procesul de electroliza nu este posibilă datorită conductivității foarte scăzute. Din acest motiv se utilizează soluții apoase de hidroxid de sodiu sau de potasiu, clorură de sodiu, acid clorhidric, etc.

La electroliza unor soluții apoase de hidroxid, la catod are loc reacția de degajare a hidrogenului conform ecuației (1), iar la anod reacția de degajare a oxigenului conform ecuației (3).



Electroliza apei, descrisă prin ecuațiile (1) – (3) este rezultatul global al reacției de degajare a oxigenului la anod, având un potențial standard de 0,401 V și al reacției catodice de degajare a hidrogenului, cu un potențial standard de -0.828 V la un pH egal cu 14. Ca urmare, reacția globală de descompunere apei necesită o tensiune de celulă de 1.229 V. Cu toate acestea, electroliza nu se produce la aceste valori ale tensiunii, pentru că tensiunea aplicată trebuie să învingă rezistența ohmică a soluției și suprapotențialul anodic și catodic. Tensiunea totală necesară pentru electroliza apei poate fi exprimată conform ecuației (4):

$$\Delta E_{\text{cell}} = \Delta E^\circ + IR_{\text{cell}} + \Sigma \eta \quad (4)$$

Reducerea consumului de energie la electroliza apei se poate face prin minimizarea celor doi termeni: R_{cell} și $\Sigma\eta$.

Primul termen, R_{cell} , se referă la rezistența ohmică totală în serie a celulei, incluzând rezistența electrică a circuitului exterior, rezistența contactelor la anod și catod, rezistența membranei și rezistența ce apare datorită acoperiri parțiale a anodului și catodului cu bule de oxigen, respectiv hidrogen. Acest termen poate fi minimizat prin utilizarea unor electroliți cu conductivitate ridicată, prin reducerea lungimii și creșterea secțiunii conductorilor metalici, sau prin utilizarea de materiale mai conductoare. Apa pură nu este un conductor electric bun și, din acest motiv, este dificil de electrolizat. Electroliza poate fi efectuată în soluție acidă, dar în prezent există o tendință spre utilizarea de electroliți alcalini, deoarece materialele de electrod sunt mai ieftine și mult mai rezistente la coroziune comparativ cu cele utilizate în soluții acide.

Al doilea termen, $\Sigma\eta$, se referă la suma suprapotențialelor, incluzând suprapotențialul de transfer de sarcină la anod, respectiv catod și suprapotențialul de transport de masă a oxigenului și hidrogenului rezultate de la suprafața anodului și catodului. Cinetica reacției de transfer de sarcină este descrisă de ecuația Butler-Volmer, care exprimă dependența potențialului în funcție de densitatea de curent, conform ecuației (5):

$$i = i_0 \left(e^{\alpha f \eta} - e^{-(1-\alpha) f \eta} \right) \quad (5)$$

unde: i_0 = reprezintă curentul de schimb, A/cm²

α și $1-\alpha$ = coeficientul de transfer în sens anodic, respectiv catodic

$f = F/RT$

η = suprapotențialul, V

Relația Butler-Volmer poate fi simplificată în domeniul suprapotențialelor catodice foarte mari, rezultând relația Tafel, care exprimă dependența liniară între suprapotențial și logaritmul a densității de curent, conform ecuației (6):

$$\eta = 2.303 \frac{RT}{(1-\alpha)F} \log i_0 - 2.303 \frac{RT}{(1-\alpha)F} \log |i| \quad (6)$$

sau $\eta = a + b \cdot \log |i|$

Analizând ecuația Tafel, se observă că suprapotențialul poate fi redus prin utilizarea de materiale electrocatalitice care modifică valorile parametrilor cinetici (densitatea curentului de schimb și coeficientului de transfer), prin creșterea suprafeței electrozilor, respectiv prin creșterea temperaturii.

Materialele electrocatalitice au rolul de a accelera procesele de electrod, acțiunea electrocatalitică manifestându-se în principiu în două moduri diferite, ambele căi având drept consecință reducerea suprapotențialului la densități de curent mari:

a) reacția de electrod este accelerată dar mecanismul reacției rămâne neschimbat, ceea ce se manifestă prin valori ridicate ale densității curentului de schimb i_0 și nemodificarea coeficientului de transfer. Această comportare este prezentată în figura 3a:

b) accelerarea reacției prin schimbarea mecanismului de reacție. În această situație se modifică valoarea coeficientului de transfer, de obicei aceasta scade rezultând suprapotențiale reduse la densități de curent mari, chiar dacă valoarea densității curentului de schimb poate fi mai mică decât în cazul reacției necatalizate, după cum se observă și în figura 3b.

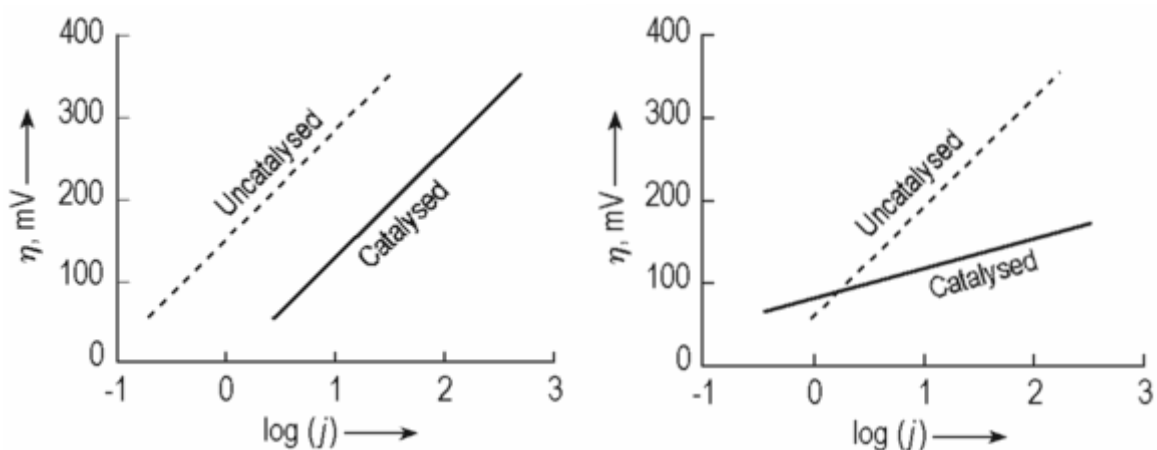


Fig. 3. Accelerarea catalitică a unei reacții fără schimbarea mecanismului de reacție (a) sau prin schimbarea mecanismului de reacție (b) [3].

III.2.1.1. Materiale electrocatalitice pentru reacția de degajare a hidrogenului

Dintre toate metalele, platina prezintă cea mai ridicată activitate catalitică pentru reacția de degajare a hidrogenului, dar din cauza prețului prea ridicat nu poate fi folosită pe scară industrială. Prețul de cost în continuă creștere al platinei și al metalelor platinice a impulsionat dezvoltarea cercetărilor științifice în vederea înlocuirii acestora cu metale mai puțin costisitoare, dar cu proprietăți electrocatalitice asemănătoare.

Identificarea acestor metale se poate face cu ajutorul curvei Volcano, care prezintă dependența densității curentului de schimb i_0 în funcție de energia legăturii M-H.

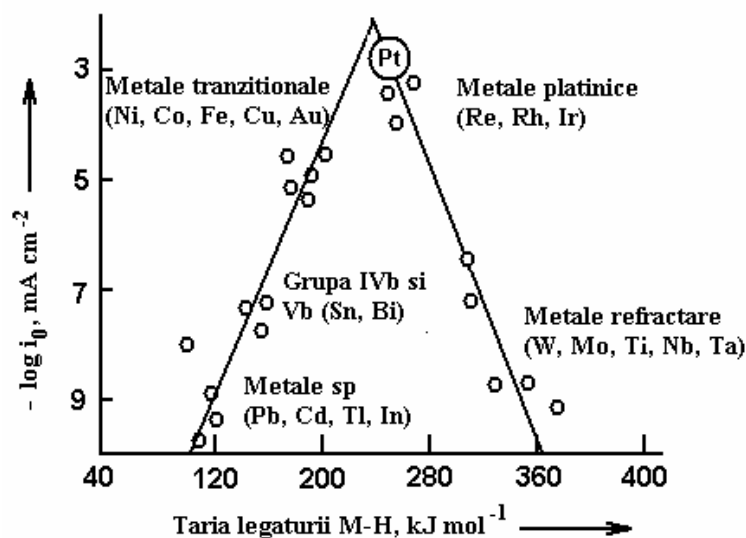


Fig. 4. Curba Volcano pentru RDH: logaritmul densității curentului de schimb funcție de entalpia de adsorbție a hidrogenului pe diverse metale [4].

Condițiile pe care trebuie să le îndeplinească un metal electroactiv sunt valori cât mai mari ale densității curentului de schimb care reprezintă o măsură a vitezei reacției de transfer de sarcină, și valori relativ mici ale energiei legăturii M-H pentru a permite desorbția ulterioară cât mai ușoară a hidrogenului format.

După cum se remarcă în figura 4, în locul platinei pot fi utilizate alte metale, cum ar fi: Ni, Co, Fe care au o activitate catalitică pentru RDH apropiată de cea a platinei și sunt accesibile

din punct de vedere economic. În prezent următoarele materiale electrocatalitice prezintă relevanță pentru reacția de degajare a hidrogenului din soluții alcaline: sulfuri de nichel (NiS_x); nichel Raney; aliaje de nichel și molibden; oxizi ai metalelor platinice, în special oxid de ruteniu, RuO_2 ; oxizi de nichel dopați. Datorită costului relativ scăzut la nivel industrial se utilizează cel mai frecvent sulfurile de nichel și nichelul Raney.

Analizând realția Tafel (6) este evident faptul că obținerea unor catozi eficienți pentru reacția de degajare a hidrogenului presupune 2 condiții fundamentale: valori scăzute ale pantei dreptei Tafel și valori crescute ale densității curentului de schimb, rezultând în suprapotențiale scăzute pentru reacția de degajare a hidrogenului. Se poate ușor remarca faptul că valori mici ale pantei dreptei Tafel duc la valori mici ale densității curentului de schimb și invers, fiind astfel imposibilă îndeplinirea concomitentă a ambelor condiții. În consecință, activitatea electro-catalitică a unui material trebuie judecată ținând cont de ambii parametri. Astfel, o pantă mare a dreptei Tafel nu înseamnă implicit o activitate electrocatalitică deficitară, existând posibilitatea ca valoarea densității curentului de schimb să fie mare, compensând astfel creșterea supra-potențialului.

Valorile parametrilor cinetici sunt puternic influențate de natura materialului catodic, de metoda de obținere a electrodului precum și de unele tratamente aplicate. Aceste aspecte sunt confirmate de datele de literatură, valori semnificative ale parametrilor cinetici fiind prezentate în Tabelele 1-4.

Tabelul 1. Valori ale parametrilor cinetici pentru RDH pe electrozi de Ni.

Material	Obținere / pregătire	Electrolit	t °C	$\square b$ (mV/dec)	i_0 (A/cm ²)	Ref.
Ni metalic	șlefuire / lustruire	NaOH 1M	25	115	$1,8 \times 10^{-6}$	[5]
Ni metalic	șlefuire / lustruire	KOH 30%	28	160	-	[6]
Ni metalic	șlefuire / lustruire	NaOH 1M	25	122	$2,6 \times 10^{-6}$	[7]
Ni dep. galv.	citrat / sulfat / hidroxid de Ni	NaOH 2M	30	82 / 105 / 91	$14,5 / 80 / 11 \times 10^{-6}$	[8]

Se observă că în cazul electrozilor confecționați din nichel valorile pantei Tafel sunt apropiate de valoarea teoretică de -118 mV, iar densitatea curentului de schimb are valori de ordinul 10^{-6} A/cm². Pentru creșterea valorilor curentului de schimb, asociată cu scăderea suprapotențialului pentru reacția de degajare a hidrogenului se apelează în general la creșterea accentuată a suprafeței specifice. Catalizatorii de tip Raney sunt aliaje dintr-un metal catalitic activ cum ar fi nichelul, fierul sau cobaltul și un metal inactiv, dizolvabil în soluții alcaline concentrate, spre exemplu aluminiu, siliciu sau zinc. Prin dizolvarea componentei inactive, a cărei proporție este în general de 50 – 60%, rămâne metalul catalitic activ într-o formă poroasă, cu o suprafață specifică mult mărită. Proprietățile nichelului Raney se deosebesc mult de cele ale nichelului masiv. Astfel, nichelul Raney nu este ductil, nu poate fi turnat, are rezistență mică la presiune și tracțiune și se descompune ușor într-o pulbere fină. Valori ale parametrilor cinetici pentru electrozi de tip Ni-Raney pe bază de Ni-Zn și Ni-Al sunt prezentate în tabelele 2 și 3.

Conform datelor de literatură prezentat, se poate constata că performanțele electrozilor pe bază de Ni-Al sunt mai ridicate decât ale electrozilor de Ni-Zn.

Tabelul 2. Valori ale parametrilor cinetici pentru RDH pe electrozi pe bază de Ni-Zn.

Material	Obținere / pregătire	Electrolit	t °C	$\square b$ (mV/dec)	i_0 (A/cm ²)	Ref.
Ni + Zn pulberi			20 / 40	119 / 112	$3,9 / 8,1 \times 10^{-4}$	
50 : 50	presare	NaOH 1M	55 / 70	110 / 107	$10 / 12,6 \times 10^{-4}$	[9]
30 : 70			25 / 70	115 / 109	$21,8 / 39,8 \times 10^{-4}$	
Ni-Zn dep. galv.	clorură de Ni + clorură	NaOH 1M	25			[10]

28 % / 38 %	de Zn + acid boric			69 / 75	$3,1 / 0,8 \times 10^{-4}$	
61 % / 70 % Ni				76 / 90	$0,3 / 1,2 \times 10^{-4}$	
Ni + Zn pulberi						
70 : 30	presare	NaOH 1M	25	120	$2,5 \times 10^{-4}$	[11]
50 : 50				109	$3,0 \times 10^{-4}$	
<hr/>						
Ni-Zn dep. galv.						
75%	clorură de Ni + clorură	NaOH	25	560	$8,1 \times 10^{-6}$	[12]
50%	de Zn + acid boric	6,25M		280	$1,6 \times 10^{-3}$	
25% / 15% Ni				360 / 330	$2,5 / 2,9 \times 10^{-4}$	

Tabelul 3. Valori ale parametrilor cinetici pentru RDH pe electrozi pe bază de NiAl.

Material	Obținere / pregătire	Electrolit	t °C	$\square b$ (mV/dec)	i_0 (A/cm ²)	Ref.
Ni-Al (50%Ni)	sinterizare la presiune ridicată aliere la 1600°C	NaOH 1M	25 / 40 55 / 70	203 / 232 241 / 275	$30 / 45 \times 10^{-3}$ $71 / 92 \times 10^{-3}$	[13]
Ni-Raney + Ni pulberi	presare	NaOH 1M NaOH 1M NaOH 30%	25 25 / 70 70	217 121 / 62 146	37×10^{-3} $14 / 35 \times 10^{-3}$ 23×10^{-3}	[14]
Ni-Al Ni-Al-Mo	pulverizare cu plasmă	NaOH 1M / KOH 25%	25	59 / 84 71 / 51	$4 / 9 \times 10^{-3}$ $2 / 9 \times 10^{-3}$	[15]
Ni-Al (95:5) Ni-Al + Al	pulverizare în arc electric	NaOH 1M	25	150 - 160 60 - 100	$(0,84-5,33) \times 10^{-4}$ $(2,66-7,27) \times 10^{-4}$	[16]
Ni + Al	pulverizare în arc electric	NaOH 1M	25	160	$3,71 \times 10^{-4}$	[7]
Ni + Al NiAl Ni ₃ Al	aliere	NaOH 1M	30	121 115	$2,55 \times 10^{-5}$ $9,19 \times 10^{-6}$	[17]
Ni + Al pulberi	presare	NaOH 1M	25 / 70	131 / 117	$2,2 / 3,9 \times 10^{-3}$	[9]
Ni + Al pulberi						[18]
Ni ₂ Al ₃ Ni ₂ Al ₅ NiAl ₃	presare + tratament termic	KOH 1M	25 25 / 70 25	200 157 / 173 99	5×10^{-3} $5 / 29 \times 10^{-3}$ $10,5 \times 10^{-3}$	
Ni + Al pulberi	aliere la 1600°C	KOH 5M	25	190	$1,7 \times 10^{-3}$	[19]

De asemenea, este cunoscut faptul că activitatea electrocatalitică a Ni-Raney depinde de natura și distribuția diferitelor faze prezente în aliaj [20,21], precum și de condițiile în care decurge procesul de dizolvare alcalină, dar poate fi influențată și prin dopare [46]. Aliajul folosit în general pentru prepararea catalizatorilor de tip Ni-Raney conține o cantitate de 40-50% Ni. Un aliaj cu un procent mai ridicat de nichel conține o cantitate mai mare din faza NiAl, care este stabilă față de atacul alcalin, pe când un aliaj cu un conținut mai redus de nichel va da cantități mai mici de catalizator [20]. S-a constatat că fazele prezente în aliaj prezintă o reactivitate diferită față de alcalii. Ordinea reactivității este următoarea: eutectic > NiAl₃ > Ni₂Al₃ > NiAl [20]. În mediu alcalin eutecticul și NiAl₃ reacționează rapid, chiar și în condiții blânde, pe când Ni₂Al₃ este atacat mult mai încet sau numai la temperaturi și concentrații ridicate [20,22]. În concordanță cu ordinea reactivității la dizolvarea alcalină este și activitatea electrocatalitică față de degajarea hidrogenului a diferitelor faze ale aliajului Ni-Al. Astfel, investigațiile efectuate pe faze pure au arătat că suprapotențialele cele mai scăzute pentru reacția de degajare a hidrogenului apar în cazul fazei NiAl₃ și Ni₂Al₃, în timp ce fazele cu conținut ridicat de nichel (NiAl și Ni₃Al) au activitate catalitică foarte apropiată de cea a nichelului [17].

Activarea aliajului în vederea obținerii catalizatorului scheletat se face prin tratare cu o soluție alcalină și urmărește îndepărtarea unei cantități cât mai mari de aluminiu. Condițiile în

care se realizează tratamentul alcalin influențează morfologia și microstructura suprafeței electrodului, cea ce afectează comportarea electrodului în domeniul suprapotențialelor ridicate, unde o structură adecvată a suprafeței electrodului reduce semnificativ suprapotențialul catodic de degajare a hidrogenului. Factorii care influențează structura respectiv activitatea catalizatorilor Ni-Raney sunt: (i) timpul de reacție; (ii) temperatura; (iii) concentrația soluției alcaline; (iv) agitația. Studiile de literatură arată că activitatea electrocatalitică poate fi în continuare îmbunătățită prin: (a) modificarea compoziției aliajului Ni-Raney; (b) creșterea accentuată a suprafeței reale; (c) dopare.

a) Modificarea compoziției aliajului Ni-Raney se poate realiza prin utilizarea unui amestec de pulbere de Ni și pulbere de Zn (Al) în diverse rapoarte masice. L.Chen și A.Lasia [11] au studiat efectul modificării compoziției asupra activității electrocatalitice pentru electrozi pe bază de pulbere de Ni și Zn, obținuți prin presare la temperatură ambiantă. Concluziile acestui studiu au arătat că activitatea catalitică crește cu creșterea conținutului de metal activ (Zn), dar în același timp este afectată rezistența mecanică a depunerii. S-a stabilit că un conținut de cel puțin 50% Ni este necesar pentru asigurarea unei rezistențe adecvate a electrodului în timpul procesului de dizolvare alcalină.

R.P.Simpraga și B.E.Conway au studiat electrozi de tip Ni-Raney cu conținut diferit de Al [23]: Ni-Al cu 20% at Al sau 30% at Al, ajungând la concluzia că activitatea catalitică față de reacția de degajare a hidrogenului crește cu creșterea conținutului de Al.

Această concluzie a rezultat și în urma studiului efectuat de C.Hitz și A.Lasia. Aceștia au evaluat comportarea față de RDH a unor electrozi obținuți prin presarea la 6000 kg cm^{-2} timp de 10 minute, a unui amestec de pulbere de nichel cu pulbere de zinc sau pulbere de aluminiu [9]. De asemenea, cercetările efectuate au arătat că, pentru același conținut de element activ, electrozii pe bază de Ni-Al prezintă un suprapotențial pentru RDH mai scăzut decât cei pe bază de Ni-Zn, această comportare fiind atribuită morfologiei diferite a suprafeței.

b) Creșterea accentuată a suprafeței reale poate fi atinsă prin reducerea dimensiunilor pulberilor utilizate în procedeul de obținere a electrozilor poroși. Acest fapt a dus la utilizarea particulelor metalice ultrafine, cu dimensiuni sub 100 nm. Particulele metalice ultrafine pot fi obținute prin tehnica pulverizării în plasmă. Pentru prepararea electrozilor de acest tip s-a folosit pulbere de Ni pur sau în amestec cu Mo (5% sau 10% Mo). Fixarea pe substrat s-a realizat prin presare la 62,4 MPa timp de 3 minute la 300 K, urmată de sinterizare, la temperaturi cuprinse între 573 - 973 K [24]. S-a urmărit influența temperaturii de sinterizare și efectul adaosului de Mo asupra activității electrozilor astfel preparați. În cazul electrozilor obținuți din particule ultrafine de Ni, activitatea electrocatalitică este foarte apropiată de cea a platinei, cu condiția ca temperatura de sinterizare să fie scăzută. Cu creșterea temperaturii de sinterizare scade suprafața specifică măsurată, deci și activitatea, probabil datorită contopirii particulelor. Adăugarea molibdenului are ca efect scăderea suprapotențialului pentru reacția de degajare a hidrogenului, scădere explicată pe baza creșterii suprafeței specifice, datorate diferențelor între dimensiunile particulelor de Ni (100 nm) și Mo (30 nm), dar și pe baza unor efecte sinergetice.

c) Doparea electrozilor pe bază de Ni-Raney cu metale tranziționale poate îmbunătăți considerabil activitatea electrocatalitică față de reacția de degajare a hidrogenului. S.Tanaka și colaboratorii au propus adăugarea Sn la Ni-Raney [25]. Amestecul a fost obținut prin alierea mecanică a Ni-Raney pulbere (50% Al, $d < 45 \mu\text{m}$) cu pulbere de Sn ($d < 45 \mu\text{m}$) timp de 5 ore. Aliajul dopat a fost apoi amestecat în raport 1:1 cu pulbere de nichel ($d < 1 \mu\text{m}$) și presat timp de 1 minut cu 5000 kg cm^{-2} la temperatură ambiantă. Adăugarea Sn în compoziția electrozilor preparați a avut ca efect creșterea activității față de RDH, prin creșterea densității curentului de schimb.

Deși rezultatele obținute prin utilizarea electrocatalizatorilor de tip Ni-Raney indică o accelerare semnificativă a reacției de degajare a hidrogenului, dezavantajele acestora se referă

la rezistența mecanică destul de scăzută, de multe ori constatându-se dezintegrarea electrodului în condițiile industriale de electroliză (soluții alcaline concentrate, temperaturi și densități de curent ridicate). Alte materiale electrodeice intens studiate pentru RDH sunt aliajele binare sau ternare ale nichelului cu diverse metale, obținute electrochimic prin depunere galvanică. Dintre acestea pot fi amintite aliajele Ni-Mo [26, 27], Ni-P [28,29], Ni-Co [30], Ni-Sn [31], Ni-Pd [32], Ni-Co-Zn [33], Ni-Zn-P [34], Ni-Mo-Cd [35], Ni-Fe-P [36], Ni-Fe-Mo [37], Ni-Fe-Zn [38], Ni-Mn-Fe [39].

Tabelul 4. Valori ale parametrilor cinetici pentru RDH pe electrozi pe bază de Ni și alte metale.

Material	Obținere / pregătire	Electrolit	t °C	$\square b$ (mV/dec)	i_0 (A/cm ²)	Ref.
Ni-Raney + Ti	suspensie (5% TiH ₂) tratament termic	NaOH 1M	30	129	$2,22 \times 10^{-2}$	[40]
Ni-Raney + Sn	suspensie (20% Sn) tratament termic	NaOH 1M	30	68	$2,69 \times 10^{-3}$	[41]
Ni-Ti 21%	co-depunere Ti pulbere	KOH 5M	25	183	$3,6 \times 10^{-4}$	[42]
Ni-Ti 24 %				121	$2,8 \times 10^{-4}$	
Ni-Ti 49%				126	$5,6 \times 10^{-4}$	
Ni-Ti	pulverizare în arc electric	NaOH 1M	25	283	$5,2 \times 10^{-3}$	[7]
Ni-P + TiO ₂ + Ti	co-depunere tratament termic	KOH 5M	25	218	$5,4 \times 10^{-3}$	[43]
Ni-Mo	depunere galvanică	H ₂ SO ₄ 0,5 M	22	118	$2,0 \times 10^{-5}$	[44]
Ni-W				116	$1,0 \times 10^{-5}$	
Ni-Fe				160	$2,0 \times 10^{-6}$	
Ni-Co	depunere galvanică	KOH 1M	25	94	$2,0 \times 10^{-4}$	[30]
Ni-Co-V				106	$2,0 \times 10^{-4}$	
Ni-Raney+Ni+Ni-Ti	compozit în PTFE	KOH 38%	25 / 60	111 / 60	$4,3 / 5,9 \times 10^{-3}$	[45]
Ni-Raney+Ni+Ni-Fe				140 / 67	$4,0 / 4,5 \times 10^{-3}$	
Ni-Raney+Ni+Ni-Cr				150 / 76	$4,2 / 6,9 \times 10^{-3}$	
Ni nanoparticule	diaminopropan acid antranilic	NaOH 1M	25	84 82	$1,6 \times 10^{-5}$ $6,3 \times 10^{-7}$	[46]
Ni nanoparticule	poliol	KOH 1M	20	221	$4,97 \times 10^{-3}$	[47]
	KBr			188	$3,72 \times 10^{-3}$	
	PVP			188	$3,42 \times 10^{-3}$	

Se observă că, prin combinarea metodelor ce duc la îmbunătățirea proprietăților electroactive (creșterea accentuată a suprafeței specifice și dopare) s-au obținut valori ale parametrilor cinetici comparabili sau chiar mai mari decât cei înregistrați pentru reacția de degajare a hidrogenului pe platină.

III.2.1.2. Materiale electrocatalitice pentru reacția de degajare a oxigenului

Pentru facilitarea reacției de degajare a oxigenului s-a propus folosirea perowskiților pe bază de lantan, a oxizilor de nichel și cobalt sau a catalizatorilor de tip nichel-Raney. Unul dintre electrocatalizatorii eficienți și îndelung utilizați a fost oxidul de nichel cu formula NiOOH, care permite atingerea unor densități de curent de 0,1 – 0,2 A/m² la un suprapotential de 280 mV, într-o soluție de KOH 30% la o temperatură de 90°C. Cercetările recente au relevat posibilitatea utilizării unor oxizi micști cu structură de tip perovskit, cum ar fi manganți de lantan și stronțiu [48], cobaltați de lantan și stronțiu (La_{1-x}Sr_xCoO₃) [49,50], ferite de lantan, calciu și cobalt [51], oxizi micști de cobalt și nichel spinel (Ni₂CoO₄) [51-54]

sau CoFe_2O_4 [55], oxizi de cobalt spinel (Co_3O_4) [56,57], oxizi micști de fier, cobalt și molibden [58] sau oxizi de argint [59]. În prezent, electrolizorul dezvoltat de Hydrogen Systems utilizează ca electrocatalizator pentru anod un strat de oxid de cobalt spinel Co_3O_4 [60].

Activitatea electrocatalitică a oxizilor de cobalt spinel este influențată de metoda de obținere. Spre exemplu depunerea electrochimică prezintă avantajul unui control ușor și riguros al condițiilor de lucru și permite prepararea unor filme cu suprafață specifică ridicată. Grosimea filmului depus electrochimic poate fi controlată prin modificarea timpului și a potențialului de depunere, respectiv prin modificarea compoziției soluției. S-a observat că o structură nanoporoasă, obținută prin codepunerea Co_3O_4 și SiO_2 urmată de îndepărtarea SiO_2 prin ciclare repetată în soluție alcalină concentrată, duce la obținerea unei suprafețe specifice ridicate, care influențează benefic proprietățile electrocatalitice [61]. Creșterea activității catalitice se poate realiza și prin doparea oxidului de cobalt cu metale tranzitionale. Spre exemplu, prin doparea cu cupru s-a obținut o activitate catalitică mai bună decât cea a Co_3O_4 și CuO , explicată prin creșterea rugozității și prin formarea de noi centri electrochimic activi [62]. În general activitatea catalitică este limitată de conductivitatea materialului. Deoarece oxizii spinelici sunt semiconductori, aceștia pot fi depuși sau suportați pe o suprafață conductoare de tipul carbonului, care să asigure un transfer de electroni rapid, deci o activitate catalitică mai bună. Prin sinteza unor materiale nanohibride de tip CoFe_2O_4 /grafene s-au obținut catalizatori bifuncționali, atât pentru reacția de degajare a oxigenului, cât și pentru reacția de reducere a oxigenului [63].

Tabelul 5 prezintă o sinteză a datelor de literatură referitor la materialele testate pentru reacția de degajare a oxigenului și performanțele obținute.

Tabelul 5. Materiale electrocatalitice pentru reacția de degajare a oxigenului.

Material	Obținere / pregătire	Electrolit	t °C	\square b (mV/dec)	η_{100}	E_{O_2}	Ref.
Co_3O_4 poros 10-20 nm	depunere electrochim.	KOH 1M	25	63 / 166	509	0,7	[61]
$\text{Cu}_{1,97}\text{CoO}_3$	pulv. în regim magnetron	KOH 1M	25	70	-	0,7	[62]
CoFe_2O_4 /grafene	co-precipitare	KOH 0,1M	25	-	-	0,5	[63]
$\text{Fe}_x\text{Cr}_{2-x}(\text{MoO}_4)_3$	co-precipitare	KOH 1M	25	35 / 69	~ 640	-	[64]
$\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{MoO}_4$	co-precipitare	KOH 1M	25	34 / 78	654	-	[65]
$\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{MoO}_4$	co-precipitare	KOH 1M	25	32 / 62	639	-	[65]
$\text{Fe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{MoO}_4$	co-precipitare	KOH 1M	25	34 / 70	648	-	[65]
FeMoO_4	descompunere termică	KOH 1M	25	37 / 54	658	-	[66]
CoMoO_4	descompunere termică	KOH 1M	25	44 / 73	670	-	[66]
NiMoO_4	descompunere termică	KOH 1M	25	42 / 62	685	-	[66]
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$	metoda citrat	KOH 1M	25	53 / 120	~500	0,61	[67]

Alte materiale ce pot fi utilizate drept electrocatalizatori pentru reacția de degajare a oxigenului, având în vedere conductivitatea lor electrică ridicată, sunt oxizii micști ai metalelor tranzitionale cu structură de tip perovskit. Au fost testați oxizi de tipul $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_4$ [68] sau $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ [67] pentru care valorile energiei de activare calculate (28 kJ/mol) au fost cu mult mai scăzute decât cele obținute pe platină (95 kJ/mol).

Avantajele electrolizei alcaline se referă la faptul că este o tehnologie bine stabilită, permite utilizarea unor catalizatori nenobili, prezintă stabilitate pe termen lung și costuri relativ scăzute. Dezavantajele sunt legate de faptul că se lucrează la densități de curent scăzute, apare fenomenul de crossover al gazelor, ceea ce duce la impurificarea acestora, se lucrează cu soluții puternic corozive.

III.2.2. Electroliza apei cu membrană schimbătoare de protoni (PEM)

Una dintre descoperirile ce au deschis o nouă cale de dezvoltare a procesului de electroliză constă în dispensarea completă de soluția alcalină de electrolit și înlocuirea acesteia cu o membrană constituită dintr-un polimer schimbător de cationi. Această tehnologie a fost pentru prima dată utilizată de către General Electric pentru celulele de combustie ale misiunii spațiale Gemini. Tehnologia a fost apoi aplicată cu succes și pentru electroliza apei, procedeul purtând denumirea de electroliză cu electrolit polimer solid sau electroliză cu membrană schimbătoare de protoni (PEM). Într-o prima etapă performanțele procesului erau de 1000 A/m² la o tensiune de 1.6 V și temperatura de 150°C [69]. Această soluție tehnică este deosebit de promițătoare, în special pentru electrolizoarele de capacitate mică, deoarece se evită orice pericole sau dificultăți legate de manipularea soluțiilor alcaline concentrate și fierbinți.

Principiul de construcție al unui electrolizor cu membrană schimbătoare de protoni este redat în figura 5 [70]:

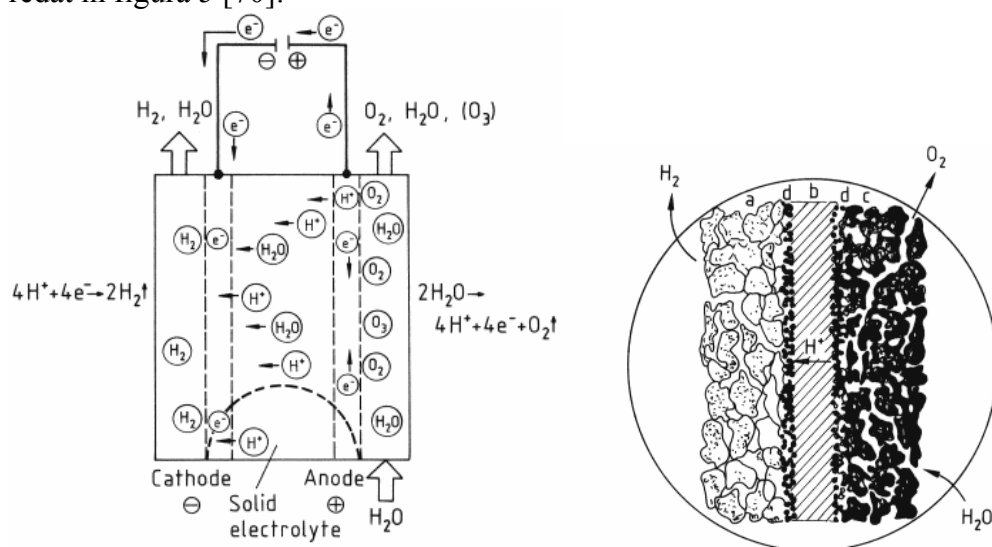
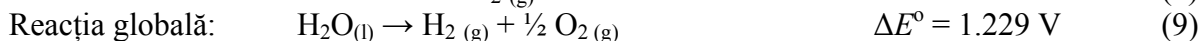
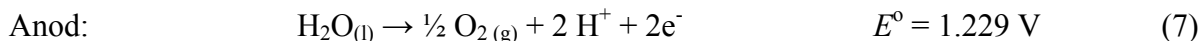


Fig. 5. Principiul de construcție al unei unități de electroliză cu membrană schimbătoare de protoni, tip Membrel, Asea Brown Boveri [70].

a) colector de curent catodic; b) membrană schimbătoare de protoni; c) colector de curent anodic; d) strat de material electrocatalitic.

La trecerea curentului electric, la anod are loc reacția de oxidare a apei, în urma căreia rezultă oxigen care se degajă și protoni. Protonii hidratați trec prin membrana schimbătoare de protoni în spațiul catodic unde se reduc și rezultă hidrogen care se degajă. Ecuațiile reacțiilor electrochimice care au loc în electrolizor sunt date de relațiile (7) – (9):



Apa utilizată în procesul de electroliză se alimentează doar în spațiul anodic și trece în spațiul catodic prin electro-osmoză, nefiind necesară folosirea de adaosuri pentru modificarea conductivității. Anodul și catodul sunt separați printr-o membrană schimbătoare de protoni cu o grosime de 50-250 μm. Membrana devine saturată cu apa care este electrolizată și servește în același timp drept agent de răcire. Transportul sarcinilor electrice prin membrană este asigurat de protonii grupărilor sulfonice acide din structura membranei.

Dezvoltarea inițială a electrolizatoarelor cu electrolit polimer a stagnat datorită inexistenței unor membrane schimbătoare de protoni cu rezistență chimică adecvată în condițiile extrem de oxidante de la anod, unde degajarea oxigenului se produce la potențiale de 1,6 – 2V. Abia spre sfârșitul anilor 1960, dezvoltarea unei membrane perfluorurate cu stabilitate chimică extrem de ridicată, de către Dr. Walther Grot de la firma DuPont, a permis dezvoltarea electrolizatoarelor pentru electroliza apei.

În prezent, principalele firme producătoare de electrolizoare cu membrană schimbătoare de protoni sunt Proton OnSite [71] în Statele Unite ale Americii și H-Tec Systems în Germania [72].

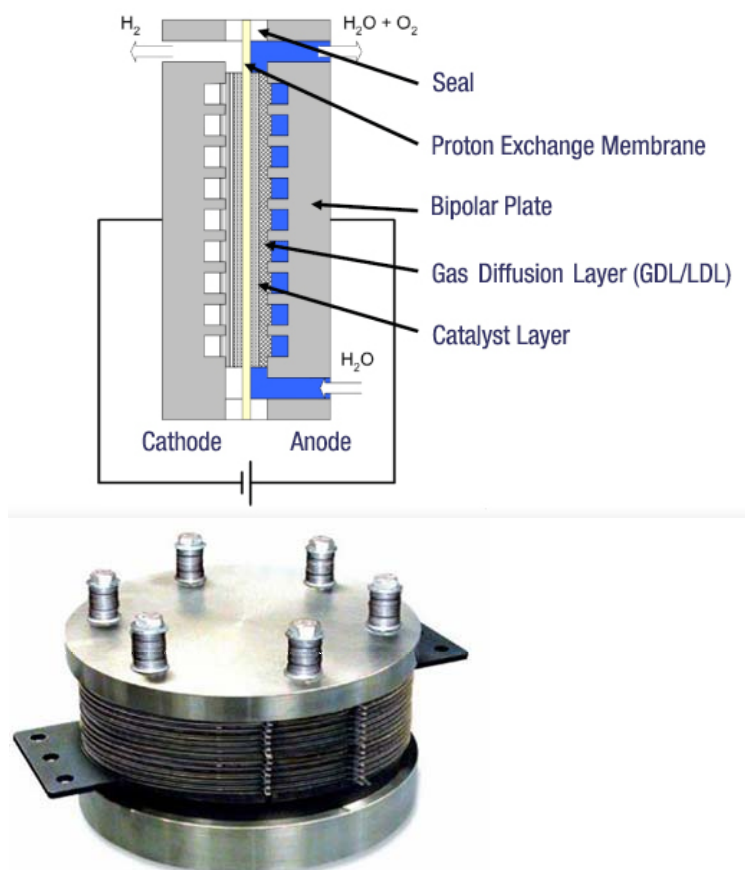


Fig. 6. Schema generală și imaginea unui electrolizor PEM [73].

Electrolizoarele PEM comercializate în prezent sunt de capacitate redusă, cu o viteză de generare a hidrogenului de ordinul L/h, respectiv de capacitate ridicată, de ordinul m³/h. Principalele tipuri de electrolizoare comerciale sunt prezentate în Tabelul 5 și Tabelul 6.

Tabelul 5. Electrolizoare PEM de capacitate redusă [74].

Electrolizor	HYGEN 200	HYGEN 400	HYGEN 600
Capacitate [cm ³ / min]	200	400	600
Presiune [bari]	2 – 8	2 – 8	2 – 8
Temperatura de operare [°C]	5 – 35	5 – 35	5 – 35
Preț	5473 \$	6283 \$	7483 \$

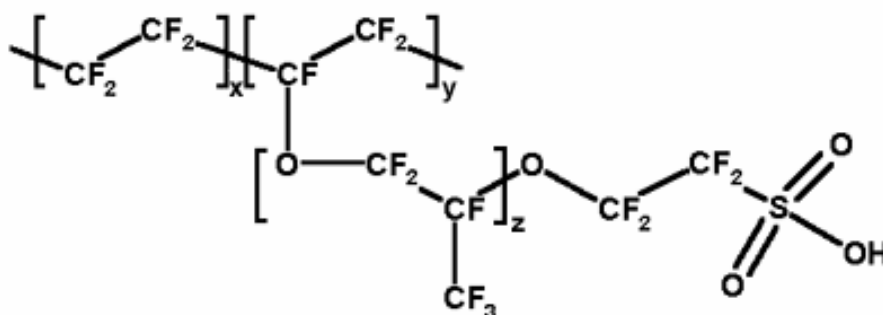
Tabelul 6. Electrolizoare PEM de capacitate mare [74].

Electrolizor	HOGEN S			HOGEN H			HOGEN C		
	S10	S20	S40	H2m	H4m	H6m	C10	C20	C30
Capacitate [Nm ³ /h]	0,26	0,53	1,05	2	4	6	10	20	30
Consum energetic [kWh/Nm ³]	6,7	6,7	6,7	7,3	7,0	6,8	6,2	6,0	5,8
Temperatura de operare [°C]	5 – 40			5 – 40			5 – 40		
Cerințe apă de alimentare	apă demineralizată conductivitate < 1 μS / cm (R > 1 MΩ cm) apă demineralizată conductivitate < 0,1 μS / cm (R > 10 MΩ cm)								

Deși există numeroase cercetări în domeniul electrolizoarelor cu membrană schimbătoare de protoni, producția la scară largă este încă limitată datorită prețului ridicat. Componentele care duc la creșterea prețului electrolizoarelor sunt în principal membrana Nafion (aproximativ 200\$ pentru 1m³/h H₂ la $i = 1\text{A}/\text{cm}^2$), electrocatalizatorii pe bază de metale nobile (Pt, Ir, Ru), cerințele de puritate avansată a apei de alimentare și materialele de construcție utilizate (titan). Pe de altă parte însă, 70% din prețul hidrogenului obținut prin electroliză este dat de prețul energiei electrice consumate, ca urmare reducerea consumului energetic al electrolizoarelor cu membrană schimbătoare de protoni compensează cheltuielile de capital relativ ridicate. Cu toate acestea, costul inițial ridicat al acestor electrolizoare este un obstacol în fabricarea lor pe scară largă. Deoarece materialele și tehnologiile utilizate sunt aceleași cu cele folosite în pilele de combustie cu membrană schimbătoare de protoni, există premise reale pentru scăderea costurilor odată cu producția pe scară largă a pilelor de combustie. De exemplu prețul membranei Nafion poate fi redus sub 200\$/m², ceea ce este echivalent cu 50\$ pentru 1m³/h H₂ la $i = 1\text{A}/\text{cm}^2$ [75].

III.2.2.1. Membrana schimbătoare de protoni

Membrana schimbătoare de protoni utilizată în construcția electrolizoarelor PEM constă dintr-o membrană Nafion având următoarea structură:

**Fig. 7.** Structura chimică a NAFION®.

În structura polimerului se poate distinge o parte hidrofilă, formată din grupările sulfonice și o parte hidrofobă formată din scheletul de politetrafluoro-etilenă, care conferă polimerului stabilitate chimică și termică deosebite, respectiv lanțul de eter alifatic perfluorurat. Utilizarea NAFION în construcția electrolizoarelor este justificată prin proprietățile specifice ale acestui polimer, și anume: (i) conductivitate protonică ridicată; (ii) stabilitate chimică crescută, fenomenul de degradare apare doar în prezența metalelor alcaline cum ar fi sodiu; (iii) temperatură de operare ridicată de 190°C, dar sub formă de membrană temperatura de operare scade datorită pierderilor de apă; (iv) permeabilitate față de apă.

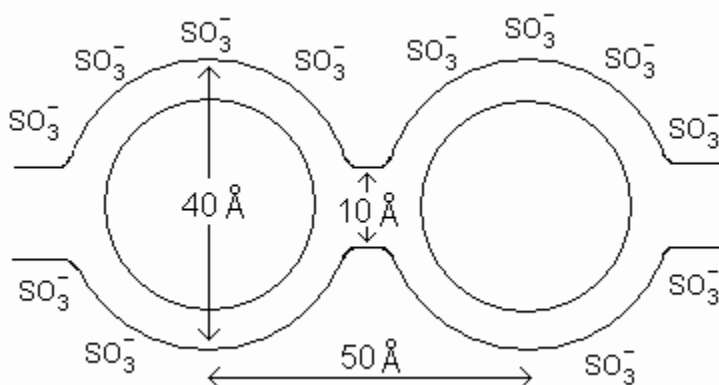
Cele mai importante caracteristici ale membranei Nafion sunt redată în tabelul 7.

Tabelul 7. Caracteristici ale membranei NAFION® [76].

Membrana	NAFION® 115 / 117 / N1110
Gruparea activă	-SO ₃ H
Grosimea [μm]	127 / 183 / 254
Conductivitatea [S cm ⁻¹]	min 0,1
Capacitatea de schimb ionic [mEq g ⁻¹]	0,90
Temperatura maximă de lucru [°C]	140
pH-ul de lucru	0 – 11

Înainte de utilizare membrana NAFION® este supusă unui tratament de condiționare care implică imersarea sau fierberea în apă oxigenată H₂O₂ 30% timp de 1h pentru eliminarea resturilor de substanțe organice eventual prezente în membrană. În continuare membrana se spală cu apă distilată din abundență sau se fierbe în apă distilată timp de 2h. Apoi membrana se imersează sau se fierbe timp de 1 h în soluție H₂SO₄ 1M pentru a asigura convertirea tuturor grupărilor funcționale în forma acidă. În final membrana este spălată cu apă distilată din abundență și se păstrează în apă distilată [77,78].

Structura și morfologia membranei Nafion depind în mare măsură de conținutul de apă și influențează în mod direct proprietățile membranei. Atunci când membrana este hidratată, protonii grupărilor sulfonice devin mobili, datorită legării de moleculele de apă și migrării lor între diferitele grupări sulfonice. Transportul apei prin membrana Nafion se presupune că are loc prin difuzie, prin rețeaua de canale hidrofile create [79]. Pentru explicarea conductivității membranei Nafion a fost elaborat modelul „rețea de clustere” [80] prezentat schematic în fig. 8.

**Fig. 8.** Modelul “rețea de clustere” pentru membrana NAFION hidratată [Imaginea aparține Domeniului public – Wikimedia Commons].

În acest model grupările sulfonice hidrofile se orientează și formează clustere ionice cu un diametru de 40 Å interconectate prin canale înguste având un diametru de 10 Å. În stare uscată, un cluster conține în medie un număr de 26 grupări sulfonice și are un diametru de 18 Å. În stare gonflată, numărul grupărilor sulfonice dintr-un cluster crește la ~70, iar diamterul la 40 Å. În aceste condiții fiecare por conține aproximativ 1000 de molecule de apă iar canalele de legătură au diametrul și lungimea de aproximativ 10 Å [81]. Conform acestui model protonii grupării acide sulfonice SO₃H pot „sări” de la o grupare acidă la alta. Canalele permit deplasarea cationilor prin membrană, de la un cluster la altul dar nu permit trecerea anionilor sau a electronilor. Drept urmare se poate afirma că membrana Nafion este un conductor ionic (cationic) a cărui conductivitate depinde în mare măsură de structură.

Limitările membranei NAFION sunt date mai ales de prețul ridicat, riscurile apărute în timpul fabricării și utilizării, în special la temperaturi ridicate [82] și scăderea conductivității la temperaturi peste 80°C datorită pierderii apei prin evaporare [83].

III.2.2.2. Ansamblul electrod-membrană (MEA)

Una din componentele cheie ale electrolizoarelor cu membrană schimbătoare de protoni este ansamblul electrod-membrană (MEA), deoarece reacția electrochimică se produce doar la interfața trifazică unde reactantul, electrolitul și electronii ajung în contact direct. Ansamblul MEA este constituit din trei faze: membrana, stratul de catalizator și stratul gaz-difuziv. Pe ambele fețe ale membranei schimbătoare de protoni se depune un strat catalitic poros cu o grosime de ordinul μm , unul având rol de anod, iar celălalt de catod. Pentru obținerea unor performanțe ridicate, ansamblul MEA trebuie să îndeplinească următoarele caracteristici: (i) aderență ridicată a catalizatorului la membrană, (ii) o suprafață a interfeței trifazice cât mai ridicată, (iii) rezistență electrică minimă între stratul catalitic și membrană, (iv) o structură care să permită transportul facil al apei în zona catalitic activă și îndepărtarea ușoară a gazelor rezultate. În consecință, prepararea MEA prezintă importanță vitală asupra performanțelor electrolizoarelor cu membrană schimbătoare de protoni [84].

Depunerea stratului electrocatalitic se poate face fie pe suprafața stratului gaz-difuziv între care este apoi presată membrana, fie direct pe suprafața membranei prin metode chimice, electrochimice sau prin pulverizare. Cea de-a doua metodă este mai des utilizată, datorită avantajelor pe care le prezintă: (i) aderența îmbunătățită între stratul catalitic și membrană; (ii) ansamblul MEA este mai puțin predispus la modificări dimensionale dacă membrana se uscă; (iii) ansamblurile MEA pot fi îndepărtate cu ușurință din celule pentru operații de întreținere [85].

Utilizarea unor straturi catalitice cu grosime ridicată este dezavantajoasă datorită consumului ridicat de metale nobile, cât și deoarece transportul reactanților în interiorul stratului catalitic și eliminarea produșilor de reacție este mult îngreunată. Transportul lent al reactanților și produșilor de reacție în interiorul stratului catalitic echivalează cu o utilizare necorespunzătoare a catalizatorului. Ca urmare, o mare parte a centrilor activi nu sunt utilizați, fie deoarece sunt blocați de produșii de reacție, fie reactanții nu reușesc să difuzeze până la nivelul acestora. În stadiul actual al dezvoltării tehnologice, materialul catalitic constă din particule cu dimensiuni nanomatrice, pe suprafața cărora se găsește un număr mare de centri electrochimic activi. Aceste particule pot fi suportate pe particule de carbon de dimensiuni mai mari ($\sim 15\text{ nm}$), ceea ce permite asigurarea unui bun contact electric cu restul materialelor utilizate la construcția electrozilor și implicit o bună conducție electrică între colectoriile de curent. Cercetările desfășurate au evidențiat importanța deosebită pe care o are dimensiunea particulelor de catalizator asupra performanțelor electrolizorului. Ținând cont de cele prezentate, se poate concluziona că este necesară folosirea unor straturi catalitice cu grosimi cât mai mici, și care să conțină particule de catalizator cu dimensiuni foarte mici, care au ca efect mărirea accentuată a suprafeței electrochimic active.

Schema generală a unui ansamblu MEA este prezentată în figura 9. În alcătuirea MEA se observă existența stratului gaz difuziv, care îndeplinește un rol important în durabilitatea ansamblului electrod-membrană, asigurând în același timp transferul electronilor între stratul catalitic și colectoriile de curent. Electrodele gaz difuziv trebuie să prezinte o structură poroasă care să permită eliminarea ușoară a produșilor rezultați în urma proceselor de electrod.

Îmbunătățirea performanțelor se poate face prin asigurarea unui contact fizic cât mai bun între membrana schimbătoare de protoni, stratul catalitic și stratul gaz difuziv, prin presare. Această construcție compactă a celulei permite atingerea unor eficiențe mari chiar și la densități de curent ridicate, deoarece se elimină pierderile ohmice prin soluția de electrolit.

Prin utilizarea membranelor Nafion cu conductivitate ridicată (150 mS cm^{-1} pentru Nafion 117 la 80°C), rezistența electrolitului solid este sub $0,15 \Omega/\text{cm}^2$, ceea ce duce la o pierdere de tensiune de maxim 150 mV la o densitate de curent de $1 \text{ A}/\text{cm}^2$ [86].

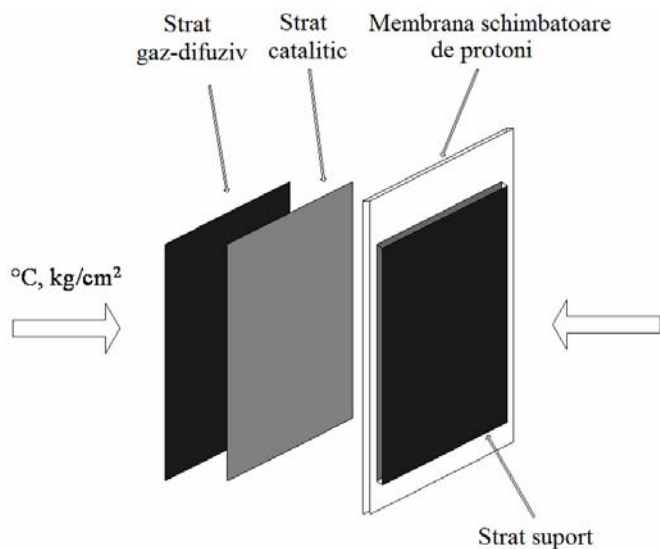


Fig. 9. Ansamblu electrod-membrană [78].

Una din probleme care apar la prepararea ansamblului MEA este gonflarea și deformarea membranei Nafion în prezența solventului (etanol, izopropanol, acetonă) utilizat pentru dispersarea catalizatorului. Pentru a reduce timpul necesar evaporării solventului se lucrează în general la temperaturi cuprinse între $40\text{-}70^\circ\text{C}$. O altă soluție propusă pentru reducerea gonflării și deformării membranei este pulverizarea catalizatorului simultan cu evaporarea solventului sub iradiere în infraroșu, metodă care s-a dovedit mult mai simplă, fiabilă și eficientă, comparativ cu metoda normală de încălzire [84].

În electrolizoarele PEM convenționale, pentru reacția de degajare a hidrogenului se folosește drept electrocatalizator platina metalică, iar pentru reacția de degajare a oxigenului iridiu metalic sau oxid de iridiu. Probleme speciale apar mai ales în cazul materialelor catalitice utilizate la anod, datorită mediului puternic acid și potențialelor mari la care se lucrează. Din acest motiv, nu este posibilă utilizarea metalelor ne-nobile, care s-ar oxida rapid și ar fi dizolvate în electrolitul solid. Cele mai bune randamente de electroliză au fost obținute pentru o cantitate de catalizator de $0,5 \text{ mg}/\text{cm}^2$ platină pentru reacția de degajare a hidrogenului, respectiv $2 \text{ mg}/\text{cm}^2$ iridiu sau oxid de iridiu pentru reacția de degajare a oxigenului [87].

III.2.2.3. Materiale electrocatalitice pentru reacția de degajare a oxigenului

Eficiența electrolizoarelor cu membrană schimbătoare de protoni este în mare măsură limitată de cinetica lentă a reacției de degajare a oxigenului. Îmbunătățirea performanțelor electrolizoarelor se poate realiza prin găsirea unor materiale catalitice capabile să accelereze viteza reacției de degajare a oxigenului. Materialele electrocatalitice utilizate pentru fabricarea anozilor din electrolizoarele cu membrană schimbătoare de protoni reprezintă însă un compromis între activitate electrocatalitică, stabilitate și costuri. Materialul catalitic utilizat trebuie să prezinte stabilitate la potențiale ridicate (peste $1,5 \text{ V}$) în mediu puternic acid și la temperaturi moderate ($< 90^\circ\text{C}$). În aceste condiții, majoritatea metalelor nobile (Pt, Pd) sunt corodate, prin urmare nepotrivite pentru aplicații industriale [88]. În același timp, în condițiile de operare, suprafața catalizatorului trebuie să fie acoperită de oxizi suferențiali, fără a duce însă la otrăvirea catalizatorului, ceea ce înseamnă că tăria legăturii M-O trebuie să fie

moderată pentru a permite formarea și ruperea ușoară a legăturilor între metal și speciile oxigenate. Reprezentând grafic entalpia de formare a oxizilor metalici cu valență superioară din oxizii cu valență inferioară în funcție de suprapotențial se obține o dependență de tip „volcano” redată în figura 10.

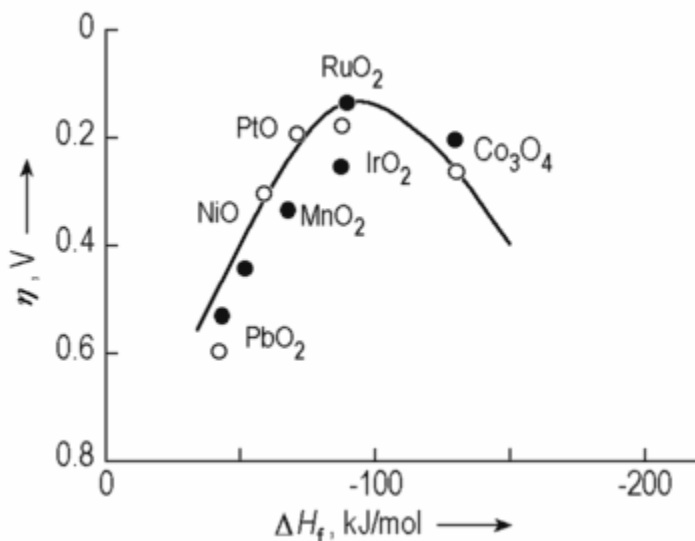


Fig. 10. Curba volcano pentru oxigen: suprapotențialul la $0,1 \text{ mA/cm}^2$ în funcție de entalpia de formare a oxizilor metalici cu valență superioară [3].

Din figura 10 se poate constata că cele mai potrivite materiale catalitice sunt oxizii metalelor nobile. Catalizatorul cel mai eficient pentru reacția de degajare a oxigenului atât în mediu bazic cât și acid este oxidul de ruteniu RuO_2 , dar datorită instabilității sale în condițiile de pH și potențial este necesară înlocuirea sau stabilizarea acestuia cu un alți oxizi, cum ar fi oxid de iridiu IrO_2 , oxid de titan TiO_2 , oxid de staniu SnO_2 , oxid de niobiu Nb_2O_5 sau oxid de tantal Ta_2O_5 . Instabilitatea oxidului de ruteniu se explică prin oxidarea acestuia în timpul reacției de degajare a oxigenului, la un oxid cu o valență superioară RuO_4 .

Oxidul de iridiu prezintă activitate catalitică pentru reacția de degajare a oxigenului, este stabil din punct de vedere chimic și are o conductivitate electrică bună, însă este unul dintre cele mai rare elemente din scoarța terestră. Cererea de iridiu a crescut în ultimii ani datorită utilizării acestuia în procesul de fabricație a LED-urilor pentru telefoane inteligente, tablete și televizoare, ca urmare este preconizată o creștere a prețului. În prezent, materialul catalitic cel mai des utilizat în calitate de anod este oxidul de iridiu și ruteniu, datorită activității catalitice ridicate și rezistenței la coroziune. Pentru a reduce încărcarea de metal nobile se pot folosi adaosuri de oxid de tantal, oxid de staniu.

Tabelul 8 redă în mod sintetic principalele materiale utilizate drept catalizatori pentru fabricarea anozilor din electroliizoarele cu membrană schimbătoare de protoni, precum și încărcarea de metal nobile și performanțele raportate.

Tabelul 8. Materiale catalitice folosite la fabricarea anozilor din electroliizoarele PEM.

E_{cel} (V)	i (A/cm^2)	Anod	Catod	Încărcare metal nobile (mg/cm^2)	Ref.
1,66	1	Ir	40% Pd/C	A: 2,4 / C: 2,4	[75]
1,67	1	$\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$ (50:50)	30% Pt/C	A: 2,0 / C: 2,0	[75]
1,69	1	$\text{RuO}_2\text{-IrO}_2\text{-SnO}_2$ (30:32:38)	30% Pt/C	A: 2,0 / C: 2,0	[75]
1,567	1	$\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ (60:40)	20% Pt/C	A: 2,0 / C: 0,4	[89]
1,90	0,4	RuO_2	10% Pd/C	-	[90]
1,73	0,2	IrO_2	46% Pt/C	A: 2,5 / C: 0,5	[88]

1,69	0,2	IrO ₂ -RuO ₂ (50:50)	46% Pt/C	A: 2,5 / C: 0,5	[88]
1,73	0,2	IrO ₂ -RuO ₂ (70:30)	46% Pt/C	A: 2,5 / C: 0,5	[88]
1,77	0,2	IrO ₂ -SnO ₂ (50:50)	46% Pt/C	A: 2,5 / C: 0,5	[88]
1,75	0,2	IrO ₂ -SnO ₂ (70:30)	46% Pt/C	A: 2,5 / C: 0,5	[88]
1,631	1	IrO ₂ -SnO ₂ (40:60)	70% Pt/C	A: 0,77 / C: 0,4	[91]
1,606	1	Ir _{0,4} Ru _{0,6} Mo _x O _y	28% Pt/C	A: 1,5 / C: 0,5	[92]
1,748	2	Ir	70% Pt/C	A: 2,0 / C: 1,0	[93]
1,633	2	IrO ₂	20% Pt/C	A: 0,04 / C: 0,4	[94]
1,820	2	IrO ₂ -SnO ₂ (40:60)	70% Pt/C	A: 0,77 / C: 0,4	[91]

Un alt aspect important în fabricarea electrocatalizatorilor se referă la suprafață specifică, fiind cunoscut faptul că o suprafață specifică ridicată duce la îmbunătățirea activității electrocatalitice. În acest scop, a fost necesară găsirea unei metode de a produce catalizatori cu suprafață specifică ridicată și a unei metode de a încorpora catalizatorul poros în structura membranei electrolit solid. La început, catalizatorii metalici erau obținuți prin reducerea directă sau prin depunerea galvanică a metalelor nobile direct pe suprafața membranei. Însă, această metodă duce la un grad de utilizare redus al catalizatorului, suprafață specifică scăzută, ca urmare performanțe slabe [95]. Metodele studiate în prezent au ca scop obținerea oxizilor metalelor nobile sub formă de nanoparticule, care asigură un contact mai bun între membrană și electrod, un grad de utilizare al catalizatorului mai ridicat, deci performanțe mai bune ale electrolizorului. Una din metodele larg aplicate este metoda fuziunii Adams, care presupune fuziunea clorurii metalice a precursorului cu azotat de sodiu la temperatură ridicată și duce la obținerea directă a oxidului metalic sub formă de nanoparticule. Alte metode folosite pentru obținerea electrocatalizatorilor sunt metoda sol-gel, metoda polioliol, metoda cu sulfit.

O altă problemă în cazul materialelor utilizate pentru fabricarea anodului se referă la alegerea stratului gaz-difuziv, care reprezintă suportul pentru obținerea stratului catalitic. În condițiile de lucru puternic oxidante, majoritatea materialelor suport clasice utilizate, cum ar fi negrul de fum sau hârtia de carbon, sunt instabile, fiind ușor oxidate. Din acest motiv, drept suport se poate folosi nichelul sinterizat sau, mai ales titanul.

III.2.2.4. Materiale electrocatalitice pentru reacția de degajare a hidrogenului

Electroliza apei în electrolizoare prevăzute cu membrană schimbătoare de protoni rămâne în continuare o tehnologie costisitoare din cauza utilizării metalelor nobile drept catalizator. Cu toate acestea, materialul electrocatalitic cel mai bun pentru reacția de degajare a hidrogenului în mediu acid rămâne platina. Înlocuirea platinei cu alte metale nenobile, cum ar fi nichelul este posibilă doar în mediu alcalin, deoarece în mediu acid nichelul se dizolvă. Ca urmare, cercetările se axează în special pe reducerea încărcării de metal nobil. În prima etapă de dezvoltare a electrolizoarelor PEM drept material catalitic pentru catod se folosea negrul de platină. Ulterior, datorită cercetărilor din domeniul pilelor de combustie s-a trecut la utilizarea pe scară largă a nanoparticulelor de platină suportate de negru de carbon (Pt/C). La început, încărcarea de metal nobil la catod era destul de ridicată, însă acesta a scăzut rapid după evidențierea faptului că, de fapt reacția de degajare a oxigenului este cea care limitează performanțele electrolizorului. Acesta a permis ca în prezent, încărcarea de catalizator la catod să fie redusă la 1 – 0,5 mg/cm², cu perspectiva de a ajunge la 0,2 mg/cm² [95]. Evoluția încărcării de metal nobil în ultimii 10 ani, atât pentru anod cât și pentru catod este redată în figura 11. Se observă o scădere importantă în anii 2005-2006, apoi încărcarea de metal nobil a rămas practic neschimbată.

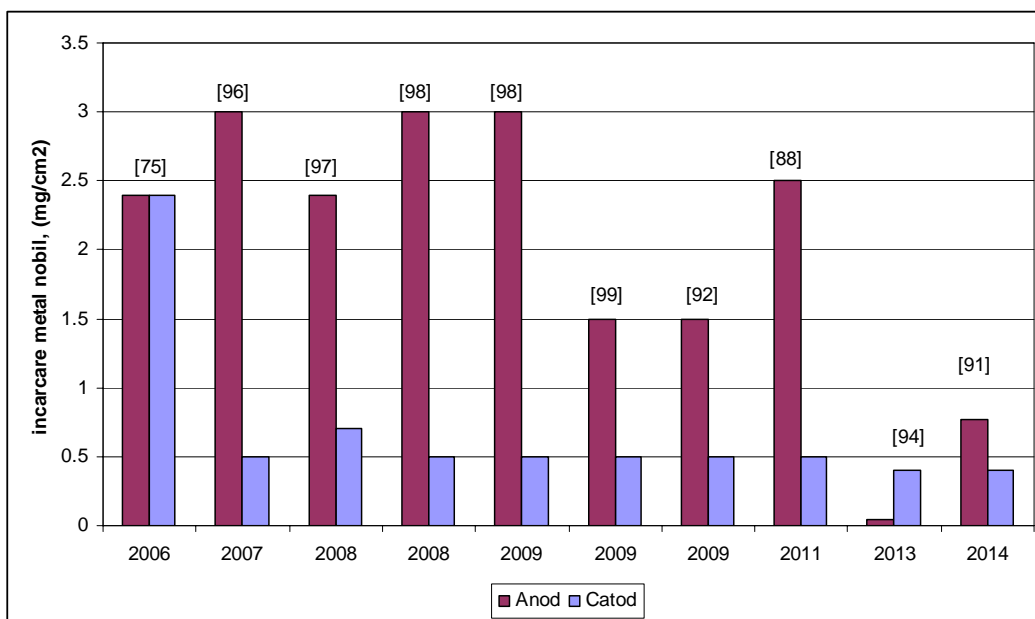


Fig.11. Evoluția încărcării de metal nobil pentru anod și catod.

În cazul catalizatorilor folosiți pentru reacția de degajare a hidrogenului, încărcarea de platină poate fi redusă în mod semnificativ prin depunerea particulelor de catalizator de dimensiuni nanometrice pe un substrat conductor electronic cu o suprafață specifică cât mai ridicată. În calitate de substrat se folosesc în general nanotuburi de carbon sau pulberi de carbon.

Avantajele tehnologiei cu membrană schimbătoare de protoni constă în faptul că procesul poate fi condus la densități de curent ridicate, eficiența este ridicată, construcția celulelor este compactă, se evită manipularea soluțiilor alcaline corozive și fierbinți, gazele obținute sunt de puritate înaltă. Dezavantajele sunt date de costul ridicat al componentelor, deoarece nu se poate evita folosirea catalizatorilor pe bază de platină, ci doar eventual reduce încărcarea de metal nobil. De asemenea, mediul acid puternic coroziv și potențialele ridicate la care se lucrează impun utilizarea unor materiale care să reziste în aceste condiții, atât pentru fabricarea electrozilor, cât și a colectoarelor de curent sau a stratului gaz-difuziv.

Pe baza datelor de literatură studiate s-au concluzionat următoarele: dacă electroliza apei se realizează în mediu alcalin, activitatea catalitică cea mai ridicată pentru reacția catodică de degajare a hidrogenului o prezintă platina, însă, din cauza prețului prohibitiv nu poate fi utilizată pe scară industrială. Platina poate fi înlocuită cu metale nenobile, cum ar fi nichelul, care este rezistent la coroziune în mediu alcalin. Activitatea electrocatalitică a nichelului poate fi îmbunătățită suplimentar prin creșterea suprafeței specifice active și/sau prin dopare cu metale tranziționale cum ar fi Mo, Sn sau Ti, când se observă efecte sinergetice. În cazul reacției anodice de degajare a oxigenului, materialele electrocatalitice care s-au impus sunt oxizii de cobalt cu structură spinelică, respectiv oxizii micști cu structură perovskitică. Deoarece oxizii spinelici sunt semiconductori, îmbunătățirea activității catalitice se poate face prin depunerea sau suportarea acestora pe o suprafață conductoare de tipul carbonului, care să asigure un transfer de electroni rapid. Electroliza apei cu membrană schimbătoare de protoni este o tehnologie promițătoare, dar cu un preț de cost ridicat. Componentele care duc la creșterea prețului electrolizoarelor sunt în principal membrana Nafion, electrocatalizatorii pe bază de metale nobile (Pt, Ir, Ru), cerințele de puritate avansată a apei de alimentare și materialele de construcție utilizate (titan). Eficiența electrolizoarelor cu membrană schimbătoare de protoni este în mare măsură limitată de cinetica lentă a reacției de degajare a oxigenului. Ca urmare, cercetările se axează în special pe găsirea unor materiale catalitice

capabile să accelereze viteza reacției anodice. Catalizatorul cel mai eficient pentru reacția de degajare a oxigenului este oxidul de ruteniu, dar datorită instabilității sale în condițiile de pH și potențial este necesară înlocuirea sau stabilizarea acestuia cu un alți oxizi, cum ar fi oxidul de iridiu. Oxidul de iridiu prezintă activitate catalitică pentru reacția de degajare a oxigenului, este stabil din punct de vedere chimic și are o conductivitate electrică bună, însă este unul dintre cele mai rare elemente din scoarța terestră. Cercetările urmăresc în principal reducerea încărcării de metal nobil prin folosirea adaosurilor de oxid de staniu, oxid de tantal sau niobiu. Materialul electrocatalitic consacrat pentru reacția de degajare a hidrogenului este platina suportată pe carbon, și deși există cercetări în vederea înlocuirii acesteia, performanțele obținute cu alți electrocatalizatori sunt mai scăzute. Constatarea faptului că de fapt reacția de degajare a oxigenului este cea care limitează performanțele electrolizorului, a permis o reducere apreciabilă a încărcării de platină la catod până la $1 - 0,5 \text{ mg/cm}^2$, valoare ce a rămas constantă până în prezent, însă există perspective de a ajunge la $0,2 \text{ mg/cm}^2$.

Bibliografie

- [1] V.A. Goltsov, T.N. Veziroglu, L.F. Goltsova, *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 153-159
- [2] www.platinum.matthey.com
- [3] H. Wendt, H. Vogt, G. Kreysa, D.M. Kolb, G.E. Engelmann, J.C. Ziegler, H. Goldacker, K. Jüttner, U. Galla, H. Schmieder, E. Steckhan, *Electrochemistry, 1. Fundamentals in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.
- [4] V. Plzak, H. Wendt, *Chem.-Ing.-Tech.* 58 (1986) 415-417.
- [5] A. Lasia, A. Rami, *J. Electroanal. Chem.* 294 (1990) 123-141.
- [6] M. F. Kibria, M. Sh. Mridha, A. H. Khan, *Int. J. Hydrog Energy* 20 (1995) 435-440.
- [7] A. Kellenberger, N. Vasilcsin, W. Brandl, N. Duteanu, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 3258-3265.
- [8] A.C. Chialvo, M.R. Gennero de Chialvo, *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 440-445.
- [9] C. Hitz, A. Lasia, *J. Electroanal. Chem.* 500 (2001) 213-222.
- [10] L. Chen, A. Lasia, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 3321-3328.
- [11] L. Chen, A. Lasia, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 3214-3219.
- [12] G. Sheela, M. Pushpavanam, S. Pushpavanam, *Int. J. Hydrogen Energy* 27 (2002) 627-633.
- [13] A. Rami, A. Lasia, *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 376-382.
- [14] P. Los, A. Rami, A. Lasia, *J. Appl. Electrochem.* 23 (1993) p. 135-140.
- [15] D. Miousse, A. Lasia, V. Borck, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995) 592-602.
- [16] J. Fournier, D. Miousse, J. G. Legoux, *Int. J. Hydrogen Energy* 24 (1999) 519-528.
- [17] S. Tanaka, N. Hirose, T. Tanaki, Y. Ogata, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2242-2245.
- [18] L. Birry, A. Lasia, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 735-749.
- [19] W.M. Martinez, A.M. Fernandez, U. Cano, A. Sandoval J, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 8457-8462.
- [20] J. Freel, W.J.M. Pieters and R.B. Anderson, *J. Catalysis* 16 (1970) 281.
- [21] P. Fouilloux, G.A. Martin, A.J. Renouprez, B. Moraweck, B. Imelik, M. Prettre, *J. Catalysis* 25 (1972) 212.
- [22] U. Birkenstock, R. Holm, B. Reinfandt, S. Storp, *J. Catalysis* 93 (1985) 55.
- [23] R.P. Simpraga, B.E. Conway, *Elchim. Acta* 43 (1998) 3045-3058.
- [24] H. Ezaki, T. Nambu, M. Morinaga, M. Udaka, K. Kawasaki, *Int. J. Hydrogen Energy* 21 (1996) 877-881.
- [25] S. Tanaka, N. Hirose, T. Tanaki, Y.H. Ogata, *Int. J. Hydrogen Energy* 26 (2001) 47-53.
- [26] J. Divisek, H. Schmitz, J. Balej, *J. Appl. Electrochem.*, 19 (1989) 519-530.

- [27] I.Arul Raj, K.I.Vasu, *J. Appl. Electrochem.*, 20 (1990) 32-38.
- [28] T.Burchard, V.Hansen, T.Valand, *Elchim. Acta*, 46 (2001) 2761-2766.
- [29] I.Paseka, *Elchim. Acta*, 47 (2001) 921-931.
- [30] M.P. Marceta Kaninski, V.N. Nikolic, G.S. Tasic, Z.Lj. Rakocevic, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 703-709.
- [31] S.Tanaka, N.Hirose, T.Tanaki, Y.H.Ogata, *Int. J. Hydrogen Energy*, 26 (2001) 47-53.
- [32] N.V.Krstajič, S.Burojevič, Lj.M.Vracar, *Int. J. Hydrogen Energy*, 25 (2000) 635-641.
- [33] H.B.Suffredini, J.L.Cerne, F.C.Crnkovic, S.A.S.Machado, L.A.Avaca, *Int. J. Hydrogen Energy*, 25 (2000) 415-423.
- [34] R.Karimi Shervedani, A.Lasia, *J. Appl. Electrochem.*, 29 (1999) 979-986.
- [35] B.E.Conway, L.Bai, *Int. J. Hydrogen Energy*, 11 (1986) 533-540.
- [36] M.J. de Giz, G.Tremiliosi-Filho, E.R.Gonzalez, S.Srinivasan, A.J.Appleby, *Int. J. Hydrogen Energy*, 20 (1995) 423-427.
- [37] W.Hu, Y.Zhang, D.Song, Z.Zhou, Y.Wang, *Materials Chemistry and Physics*, 41 (1995) 141-145.
- [38] M.J. de Giz, S.C.Bento, E.R.Gonzalez, *Int. J. Hydrogen Energy*, 25 (2000) 621-626.
- [39] A.Stephen, D.Kalpana, M.V.Ananth, V.Ravichandran, *Int. J. Hydrogen Energy*, 24 (1999) 1059-1066.
- [40] S. Tanaka, N. Hirose, T. Tanaki, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 2477-2480.
- [41] S. Tanaka, N. Hirose, T. Tanaki, *Int. J. Hydrogen Energy* 25 (2000) 481-485.
- [42] J. Panek, A. Serek, A. Budniok, E. Rowinski, E. Lagiewka, *Int. J. Hydrogen Energy* 28 (2003) 169-175.
- [43] B. Losiewicz, A. Budniok, E. Rowinski, E. Lagiewka, A. Lasia, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 507-516.
- [44] E. Navarro-Flores, Z. Ching, S. Osmanovic, *J. Molec Catal. A: Chemical* 226 (2005) 179-197.
- [45] P. Salvi, P. Nelli, M. Villa, Y. Kiros, G. Zangari, G. Bruni, A. Marini, C. Milanese, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 7816-7821.
- [46] M.A. Dominguez-Crespo, E. Ramirez-Meneses, V. Montiel-Palma, A.M. Torres Huerta, H. Dorantes Rosales, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 1664-1676.
- [47] A. Patru, P. Antitomaso, R. Sellin, N. Jerez, P.L. Taberna, F. Favier, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 11695-11708.
- [48] N.K. Singh, B. Lal, R.N. Singh, *Int. J. Hydrogen Energy* 27 (2002) 885-893.
- [49] R.N. Singh, B. Lal, *Int. J. Hydrogen Energy* 27 (2002) 45-55.
- [50] B. Lal, M.K. Raghunandan, M. Gupta, R.N. Singh, *Int. J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 723-729.
- [51] Cheng-Wei Chen, Dah-Shyang Tsai, Tsu-Yung Jin, Wen-Hung Chung, Chen-Chia Chou, *Solid State Ionics* 179 (2008) 330-337.
- [52] C. Davidson, G. Kissel, S. Srinivasan, *J. Electroanal. Chem. And Interfacial Electrochem.* 132 (1982) 129-135.
- [53] C. Bocca, A. Barbuci, M. Delucchi, G. Cerisola, *Int. J. Hydrogen Energy* 24 (1999) 21-26.
- [54] M.R. Genero De Chialvo, A.C. Chialvo, *Electrochim. Acta* 38 (1993) 2247-2252.
- [55] M.Isabel Godinho, M.Alice Catarino^a, M.I da Silva Pereira M.H Mendonça, F.M Costa, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 4307-4314.
- [56] T. Kessler, A. Visintin, M.R. de Chialvo, W.E. Triaca, A.J. Arvia, *J. Electroanal. Chem. And Interfacial Electrochem.* 261 (1989) 315-329.
- [57] N.K. Singh, J.P. Singh, R.N. Singh, *Int. J. Hydrogen Energy* 27 (2002) 895-903
- [58] M. Kumar, R. Awasthi, A.S.K. Sinha, R.N. Singh, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 8831-8838.

- [59] Wei Wang, Qiang Zhao, Jinxiang Dong, Jinping Li, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 7374-7380.
- [60] H. Wendt, H. Vogt, G. Kreysa, H. Goldacker, K. Jüttner, U. Galla, H. Schmieder, *Electrochemistry, 2. Inorganic Electrochemical Processes*, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, 2012.
- [61] L.-K. Wu, J.-M. Hu, *Electrochim. Acta* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.010>
- [62] Q. Zhang, Z.D. Wei, C. Liu, X. Liu, X.Q. Qi, S.G. Chen, W. Ding, Y. Ma, F. Shi, Y.M. Zhou, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 822-830.
- [63] W. Bian, Z. Yang, P. Strasser, R. Yang, *J. Power Sources* (2013), doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.024.
- [64] R.N. Singh, M. Kumar, A.S.K. Sinha, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 15117-15124.
- [65] V.K.V.P. Srirapu, M. Kumar, R. Awasthi, R.N. Singh, A.S.K. Sinha, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 13587-13595.
- [66] R.N. Singh, J.P. Singh, A. Singh, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 4260-4264.
- [67] Eric M. Garcia, Hosane A. Taroco, Tulio Matencio, Rosana Z. Domingues, Jacqueline A.F. dos Santos, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 6400-6406.
- [68] Chao Jin, Xuecheng Cao, Liya Zhang, Cong Zhang, Ruizhi Yang, *J. Power Sources* 241 (2013) 225-230.
- [69] P.W.T. Lu, S. Srinivasan, *J. Appl. Electrochem.* 9 (1979) 269-283.
- [70] Brown Boveri, R. Oberlin, M. Fischer, *Technik* 8 – 86 (1986) 445-450.
- [71] <http://www.protononsite.com>
- [72] <http://www.h-tec.com>
- [73] <http://www.hydrogenics.com/technology-resources/hydrogen-technology/electrolysis>
- [74] <http://www.thehydrogencompany.com/Hydrogen-Systems/Hydrogen-Generation/76/77/Hydrogen-Generation.htm>
- [75] S.A. Grigoriev, V.I. Porembsky, V.N. Fateev, *Int. J. Hydrogen Energy* 31 (2006) 171-175.
- [76] http://www2.dupont.com/FuelCells/en_US/assets/downloads/dfc101.pdf
- [77] [Kyu Jung Chae, Mijin Choi, Folusho F. Ajayi, Wooshin Park, In Seop Chang, In S. Kim, *Energy & Fuels* 22 (2008) 169-176.
- [78] N. Duteanu, *Studii asupra performanțelor pilelor de combustie metanol / aer (oxigen) și borohidruță / aer (oxigen) echipate cu electrolit polimer solid*, Teză de doctorat, Editura Politehmica Timișoara, 2007.
- [79] Q. Zhao, P. Majsztrik, J. Benziger, *Journal of Physical Chemistry B* 115 (2011) 2717-2727.
- [80] W. Y. Hsu, T. D. Gierke, *Journal of Membrane Science* 13 (1983) 307-326.
- [81] B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan, *Journal of Membrane Science* 259 (2005) 10-26.
- [82] http://www2.dupont.com/FuelCells/en_US/assets/downloads/dfc301.pdf - accesat la 10.12.2012.
- [83] M. Rikukawa, K. Sanui, *Progress in Polymer Science* 25 (2000) 1463-1502.
- [84] Huaneng Su, Bernard Jan Bladergroen, Vladimir Linkov, Sivakumar Pasupathi, Shan Ji, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 15081-15088.
- [85] P. Millet, D. Dragoie, S. Grigoriev, V. Fateev, C. Etievant, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 4974-4982.
- [86] P. Millet, N. Mbemba, S.A. Grigoriev, V.N. Fateev, A. Aukauloo, C. Etievant, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 4134-4142.
- [87] P. Millet, R. Ngameni, S.A. Grigoriev, N. Mbemba, F. Brisset, A. Ranjbari, C. Etievant, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 5043-5052.

- [88] E. Mayousse, F. Maillard, F. Fouda-Onana, O. Sicardy, N. Guillet, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 10474-10481.
- [89] A.T. Marshall, S. Sunde, M. Tsyarkin, R. Tunold, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 2320-2324.
- [90] K. Naga Mahesh, J. Sarada Prasad, M. Venkateswer Rao, V. Himabindu, Anjaneyulu Yerramilli, P. Raghunathan Rao, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 6085-6088.
- [91] Guangfu Li, Hongmei Yu, Xunying Wang, Donglei Yang, Yongkun Li, Zhigang Shao, Baolian Yi, *J. Power Sources* 249 (2014) 175-184.
- [92] Jinbin Cheng, Huamin Zhang, Haipeng Ma, Hexiang Zhong, Yi Zou, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 6609-6613.
- [93] Xunying Wang, Zhi-Gang Shao, Guangfu Li, Linsong Zhang, Yun Zhao, Wangting Lu, Baolian Yi, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 9057-9064.
- [94] Huaneng Su, Vladimir Linkov, Bernard Jan Bladergroen, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 9601-9608.
- [95] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 4901-4934.
- [96] S. Song, H. Zhang, B. Liu, P. Zhao, Y. Zhang, B. Yi, *Electrochem. Solid State Letters* 10 (2007) B122-125.
- [97] S.A. Grigoriev, P. Millet, V.N. Fateev, *J. Power Sources* Mar 177 (2008) 281-285/
- [98] S.D. Song, H.M. Zhang, X.P. Ma, Z.G. Shao, R.T.Baker, B.L. Yi, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 4955-4961.
- [99] J. Cheng, H. Zhang, G. Chen, Y. Zhang, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 6250-6256.

ACTIVITATEA III.3

Elemente de proiectare pentru pila de combustie

Evoluția societății umane din ultimul secol a scos în evidență probleme majore legate de modul de producție și respectiv de modul în care este realizat transportul energiei electrice. Dezvoltarea explozivă a dispozitivelor mobile din ultimii 15 ani are ca efect o intensificare a eforturilor pentru dezvoltarea unor sisteme de producere a energie electrice ușoare, cu dimensiuni comparabile cu cele ale acumulatorilor clasici utilizați în momentul de față, cu densitate mare de putere și care în același timp să fie și nepoluante.

De asemenea, existența unor comunități izolate, fără acces facil la rețelele de transport al energiei electrice, face necesară dezvoltarea și implementarea unor sisteme capabile să asigure furnizarea de energie electrică. Succesul obținut de către pilele de combustie H_2 / O_2 în cadrul misiunilor Apollo și Gemini au făcut din acestea candidatul ideal pentru rezolvarea problemelor energetice mai sus menționate. Un alt avantaj al pilelor de combustie echipate cu electrolit polimer solid este reprezentat de faptul că acestea pot să utilizeze diverși combustibili (hidrogen, alcooli) fără a necesita modificarea pilelor de combustie. De asemenea, în cazul pilelor de combustie directă a hidrogenului produsul de reacție este reprezentat de către apă pură, ceea ce poate constitui o rezervă utilă de apă.

3.1. Principiul de bază pentru funcționarea pilelor de combustie

Pilele de combustie cu membrană schimbătoare de protoni au fost investigate și dezvoltate în ultimele decenii, în acest stadiu de dezvoltare apar ca potențială soluție pentru diferitele aplicații de alimentare cu energie electrică și în special pentru aplicații mobile, datorită simplității sistemelor corelată cu densitatea mare de putere, nivelului zero de poluanți emiși în timpul funcționării, nivelul zero al poluării fonice (întrucât în cazul acestor sisteme nu există parti în mișcare), temperaturaturii scăzute de operare, pornirii rapide a sistemului și de asemenea datorită posibilității de utilizare a combustibililor regenerabili [1-10].

În fig. 3.1 este prezentată schematic o pilă de combustie individuală echipată cu electrolit polimer solid. Din analiza imaginii prezentate se pot observa componentele sistemului, componente care sunt comune pentru toate tipurile de pile de combustie echipate cu electrolit polimer solid (membrana, garnituri, placă bipolară cu canale de curgere, strat de catalizator).

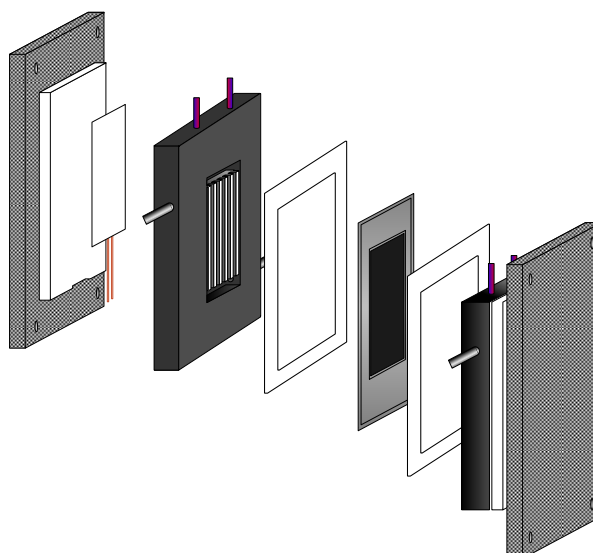


Fig.3.1. Reprezentare schematică a unui ansamblu de celule CU electrolit polimer [11].

Din figura 3.1, se poate observa că cele două fluxuri de reacție anodic și respectiv catodic sunt separate prin intermediul electrolitului polimer solid. În compartimentul anodic, hidrogenul este alimentat prin intermediul câmpului de curgere corespunzător, în zona din spatele anodului. De la acest nivel, hidrogenul este transportat până în interiorul stratului catalitic anodic prin difuzie. Odată ajuns la nivelul stratului catalitic, hidrogenul participă la procesul de oxidare electrochimică. Similar, în zona catodică este alimentat oxigenul care este transportat prin difuzie până la nivelul stratului catalitic catodic unde participă la procesul de reducere electrochimică.

1 - Placa otel

2 - Placa teflon

3 - Încalzit electric

4 - Colector de curent

5

În pilele de combustie echipate cu electrolit polimer solid, procesele electrochimice de oxidare și respectiv reducere se produc la interfața celor trei faze, adică în punctul în care electrolitul polimer solid, combustibilul și stratul de catalizator sunt în contact în interiorul ansamblului electrod membrană (MEA) [2, 5, 7-10, 12-16].

Producerea de energie în interiorul pilelor de combustie poate fi înțeleasă numai dacă sunt luate în considerare aspectele termodinamice, cât și cele cinetice pentru sistemul considerat [6, 9, 12, 14, 17].

Conform termodinamicii, putem defini performanța ideală a unei pile de combustie ca fiind cantitatea maximă de energie chimică care poate fi transformată în energie electrică în timpul funcționării sistemului. Având în vedere faptul că pila de combustie considerată se găsește în condiții izoterm – izobare cantitatea de energie electrică furnizată în circuitul exterior poate fi definită prin intermediul energiei libere Gibbs [12, 14, 17, 18]:

$$G = U - T_{ref} S + P_{ref} V \quad (3.1)$$

unde U - energia internă a sistemului, S – entropia sistemului, V - volumul și P_{ref} - presiunea, T_{ref} - temperatura.

Pe baza principiului întâi al termodinamicii, creșterea energiei interne nete a unui sistem se datorează energiei adugate sistemului din exterior [12, 14, 17]:

$$\Delta U = \int dQ + \int dW + \int dX \quad (3.2)$$

unde X - energia netă a combustibilului alimentat în pila de combustie, W – lucrul net produs de către pila de combustie și Q - cantitatea netă de energie termică primită de către pila de combustie din mediul înconjurător.

Pe baza celor de mai sus Sorensen reprezintă imaginea schematică a unui dispozitiv electrochimic luând în considerare schimbul de combustibil, energie termică și electrică cu mediul înconjurător (fig. 3.2).

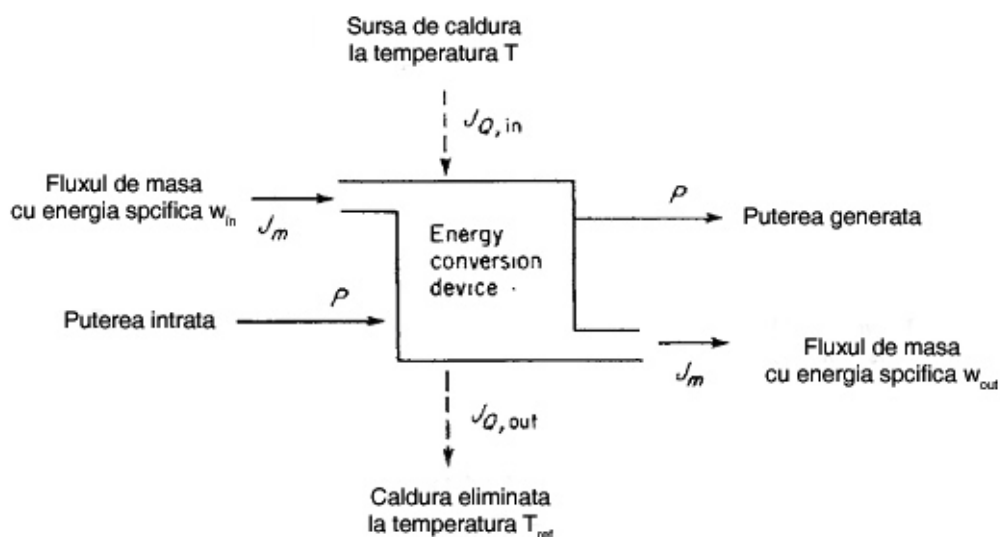


Fig.3.2 Reprezentarea schematică a unei pile de combustie luând în considerare totalitatea schimburilor cu mediul înconjurător. (Imagine preluată din [14])

Prin integrarea pe o perioadă de timp a cantității de lucru efectuat de către dispozitivul electrochimic considerat obținem:

$$-\Delta W = -\Delta W_{el} + \int PdV \quad (3.3)$$

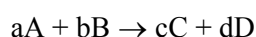
În cazul considerat, al unei pile de combustie, deoarece sistemul are un volum constant, ultimul termen din ecuația 3.3 este zero. Ținând cont de faptul că sistemul considerat se află în condiții izoterm - izobare, schimbul de căldură cu mediul înconjurător poate fi neglijat, ceea ce înseamnă că energia electrică produsă de către pila de combustie corespunde conversiei energiei libere Gibbs. Energia liberă Gibbs reprezintă cantitatea maximă de lucru

produs de către sistemul considerat atunci când acesta schimbă cu mediul înconjurător numai lucrul considerat [12, 14, 15, 17-19].

$$W_{el} = \Delta G = -nFU \quad (3.4)$$

unde: n - numărul de electroni schimbați, F - numărul lui Faraday, U - forța electromotoare a pilei de combustie, ΔG - variația energiei libere Gibbs [12, 17, 19].

Următorul pas logic este acela de a identifica modul în care factorii externi influențează forța electromotoare a celulei electrochimice. Pentru aceasta luăm în considerare următoarea reacție generală de celulă:



pe baza teoriei electrochimice variația energiei libere Gibbs pentru reacția luată în considerare se calculează cu ajutorul relației:

$$\Delta G = c\mu_c + d\mu_d - a\mu_a - b\mu_b \quad (3.5)$$

unde μ_a , μ_b , μ_c , μ_d - sunt potențialele chimice ale reactanților și respectiv ale produșilor de reacție.

Potențialele chimice pentru fiecare component implicat în reacția chimică este:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (3.6)$$

unde μ_i^0 reprezintă potențialul chimic standard al componentului considerat.

Pe baza ecuațiilor 3.5 și 3.6 se obține relația care exprimă variația energiei libere Gibbs pentru procesul chimic considerat:

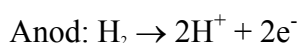
$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_c^c a_d^d}{a_a^a a_b^b} \quad (3.7)$$

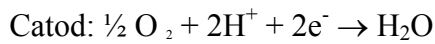
Prin înlocuirea expresiei astfel obținute în ecuația 3.1 și luând în considerare faptul că variația energiei libere Gibbs în condiții standard este dată de relația: $\Delta G^0 = -nFE^0$ obținem o dependență de tip Nernst pentru forța electromotoare a pilei de combustie:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_a^a a_b^b}{a_c^c a_d^d} \quad (3.8)$$

Pe baza ultimei ecuații se poate observa că forța electromotoare a pilei de combustie crește atunci când activitățile reactanților cresc și, de asemenea, atunci când activitățile produșilor de reacție scad. În cazul particular al pilelor de combustie H_2/O_2 activitățile sunt înlocuite cu presiuni parțiale.

Pentru pila de combustie H_2/O_2 cele două semi-reacții de electrod sunt:





În acest caz particular, forța electromotoare a pilei de combustie este:

$$U = U^0 + \frac{RT}{2F} \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.9)$$

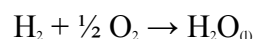
Pe baza relației 3.9 poate fi calculată valoarea ideală a forței electromotoare pentru pila de combustie directă a hidrogenului. În cazul în care apa este obținută în formă lichidă forța electromotoare a pilei de combustie este 1.229 V, iar atunci când apa este produsă sub formă gazoasă forța electromotoare este 1.18V [9, 12, 14, 19, 20].

Eficiența unei pile de combustie este definită ca raportul dintre cantitatea totală de energie electrică produsă și cantitatea totală de energie disponibilă în combustibilul utilizat. În cazul pilelor de combustie reale, simultan cu producerea de energie electrică se realizează și un schimb de căldură cu mediul înconjurător, deci energia transformată este diferită de ΔG [14, 15].

Considerând cazul unui proces ideal, căldura adăugată sistemului poate fi evaluată cu ajutorul relației: $\Delta Q = T\Delta S = \Delta H - \Delta G$. În acest caz real, atunci când sistemul realizează simultan cu producerea de energie electrică și un schimb de căldură cu exteriorul, cantitatea totală de energie disponibilă în combustibilul utilizat este $-(\Delta G + \Delta Q)$. Luând în considerare acest lucru eficiența procesului ideal devine [12, 14, 17, 20]:

$$\eta_{ideal} = \frac{-\Delta G}{-\Delta G - \Delta Q} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (3.10)$$

Pentru cazul pilei de combustie considerată eficiența poate fi calculată cu ajutorul variației energiei libere Gibbs pentru reacția globală de celulă :



În cazul reacției considerate energia liberă Gibbs se poate calcula [20]:

$$\Delta G^0 = G_{\text{H}_2\text{O}(l)}^0 - G_{\text{H}_2}^0 - \frac{1}{2} G_{\text{O}_2}^0 \quad (3.11)$$

unde apa este produsă în formă lichidă.

În condiții standard (la 25° C și 1 atmosferă), pentru reacția considerată, variația entropiei ΔH este 285,8 kJ mol⁻¹, iar variația energiei libere Gibbs - ΔG - este 237,1 kJ mol⁻¹ [14, 15, 20, 21].

Prin înlocuirea valorilor lui ΔH și ΔG în ecuația (3.10) se determină valoarea eficienței ideale de producere a energiei electrice în pila de combustie H₂/O₂:

$$\eta_{ideal} = 0.83 \quad (3.12)$$

Pentru conveniență eficiența electrică a unei pile de combustie este exprimată ca raportul între tensiunea de operare a pilei de combustie și tensiunea ideală a pilei de combustie. În termen de tensiuni, randamentul termic al unei pile de combustie H_2 / O_2 poate fi exprimat ca [12, 14, 20]:

$$\eta = \frac{\text{Putere utilă}}{\Delta H} = \frac{\text{Putere utilă}}{(\Delta G/0.83)} = \frac{\text{volt}_{actual} * \text{curent}}{\text{volt}_{ideal} * \text{curent} / 0.83} = 0.83 \frac{V_{actual}}{E_{ideal}} \quad (3.13)$$

Deoarece tensiunea ideală a unei pile de combustie H_2/O_2 care funcționează în condiții standard este de 1.229 V, eficiența termică a sistemului considerat devine:

$$\eta = 0.83 \frac{V_{actual}}{1.229} = 0.675 * V_{cell} \quad (3.14)$$

Atunci când sistemul generează curent electric, tensiunea la bornele pilei de combustie scade mai mult sau mai puțin sub tensiunea ideală a acesteia, în cazul în care funcționarea sistemului se bazează pe o reacție de celulă reversibilă. Această modificare se datorează pierderilor ireversibile care sunt reprezentate schematic în fig. 3.3 și care de cele mai multe ori sunt cunoscute sub numele de fenomene de polarizare la electrozii pilei de combustie.

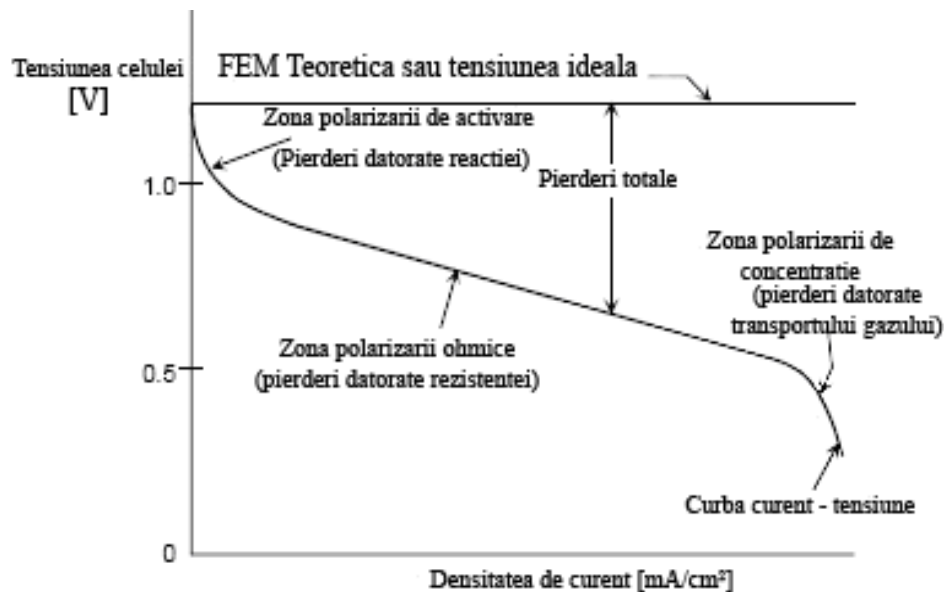


Fig. 3.3 Reprezentarea grafică a variației tensiunii ideale și respectiv a celei reale a unei pile de combustie în funcție de curent (imagine preluată din [20]).

Pierderi ireversibile de tensiune în cazul pilelor de combustie sunt cauzate de mai multe fenomene, cum ar fi:

- polarizarea de activare - aceste pierderi apar din cauza energiei de activare necesare pentru desfășurarea reacțiilor electrochimice la nivelul electrozilor pilelor de combustie.

Acestea sunt influențate de o serie de factori, cum ar fi: natura electrocatalizatorilor, structura straturilor catalitice, activitățile reactanților, tipul reacției electrochimice.

- polarizarea ohmică – pierderile ohmice apar ca efect al rezistenței interne a sistemului, ca urmare a rezistenței colectoarelor de curent, a interconectorilor cât și a rezistenței de contact între diversele piese constructive.

- polarizarea de concentrație – pierderile datorate transportului de masă apar ca rezultat al vitezei finite pentru procesul de transport al reactanților și respectiv produșilor de reacție, aceste pierderi sunt dependente de structura electrodului, de gradul de hidrofobicitate al electrodului, de densitatea de curent și de asemenea de activitățile reactanților [6, 9, 12, 14, 17, 20-23].

Pierderile datorate apariției proceselor de activare apar la densități mici ale curentului furnizat de către sistem și acestea sunt un efect al cineticii lente de desfășurare a proceselor de electrod, atunci când procesul electrochimic este controlat de către transferul de sarcină [12, 20-22]. Suprapotențialul de activare poate fi descris cu ajutorul ecuației Butler - Volmer. În cazul particular în care cinetica procesului de electrod este lentă, ecuația Butler - Volmer se simplifică la o dependență de tip Tafel [12, 20, 21]:

- pentru procesul anodic:

$$\eta_{act}^a = \frac{RT}{\alpha zF} \ln \frac{i}{i_0} \quad (3.15)$$

- pentru procesul catodic:

$$\eta_{act}^c = \frac{RT}{(1-\alpha)zF} \ln \frac{i}{i_0} \quad (3.16)$$

unde: α - coeficientul de transfer în sens anodic, $1-\alpha$ - coeficient de transfer în sens catodic, i_0 – densitatea curentului de schimb.

Pierderile ohmice apar ca o consecință a rezistenței sistemului la transportul sarcinilor electrice și acestea pot fi evaluate cu ajutorul legii lui Ohm. Cea mai mare parte a acestor pierderi este datorată rezistenței interne mari a electrolitului polimer solid folosit. Polarizarea ohmică poate fi redusă prin creșterea conductanței soluției de electrolit și de asemenea prin scăderea distanței dintre electrozi folosiți în pila de combustie.

$$\eta_{ohmic} = i \times R_{ohmic} = i \times (R_{ionic} + R_{electronic}) \quad (3.17)$$

Suprapotențialul de concentrație este asociat cu existența unui gradient de concentrație între concentrația reactanților și respectiv cea a produșilor de reacție între câmpul de curgere și zona de intersecție a celor trei faze (zona în care catalizatorul, electrolitul polimer solid și

reactanții sunt în contact), în care are loc procesul electrochimic. Acest gradient de concentrație poate fi asociat cu următoarele procese:

- difuzia lentă a gazelor în interiorul electrozilor poroși;
- difuzia lentă a reactanților și a produșilor de reacție din masa sistemului în regiunea tri-fazică;
- dizolvarea reactanților și respectiv a produșilor de reacție în electrolit [12, 19].

În cazul considerat al pilelor de combustie directă a hidrogenului, evacuarea produșilor de reacție din interiorul stratului catalitic este de cele mai multe ori procesul responsabil de apariția unor procese limitative, comparativ cu procesul de alimentare cu combustibil și respectiv oxidant, datorită diferenței mari dintre coeficientul de difuzie pentru hidrogen și respectiv apă [20]. În condițiile practice de funcționare (densități de curent ridicate, concentrație mică de combustibil) când cele două gaze sunt transportate la electrod numai prin difuzie, suprapotențialul de concentrație poate fi calculat pornind de la legea lui Fick, când se obține:

$$\eta_{dif} = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{j}{j_{lim}} \right) \quad (3.18)$$

Polarizarea totală observată la electrozii unei pile de combustie poate fi evaluată ca fiind suma adintre suprapotențialul de activare și respectiv supraotențialul de concentrație:

$$\eta_{anode} = \eta_{act}^a + \eta_{dif}^a \text{ și } \eta_{cathode} = \eta_{act}^c + \eta_{dif}^c \quad (3.19)$$

Efectul de polarizare este reprezentat de deplasarea potențialului electrozilor și implicit a tensiunii pilei de combustie la o valoare diferită atunci când aceasta furnizează curent electric în circuitul exterior.

$$E_{anod} = E_{anod} + \eta_{anod} \quad (3.20)$$

$$E_{catod} = E_{catod} - |\eta_{catod}| \quad (3.21)$$

Ceea ce permite determinarea tensiunii pilei de combustie:

$$U_{cell} = E_{cathode} - |\eta_{cathode}| - (E_{anode} + \eta_{anode}) - iR \quad (3.22)$$

$$U_{cell} = U_{rev} - \sum |\eta| - iR \quad (3.23)$$

3.2. Stack de pile de combustie

În vederea utilizării pe scara industrială a pilelor de combustie directă cu hidrogen este necesar să se realizeze sisteme capabile să permită obținerea unor tensiuni de ordinul zecilor de volți și a unor puteri de ordinul zecilor de kW, întrucât voltajul unei pile de combustie individuale este mai mic de 1 V [27]. Pentru producerea unei tensiuni necesare în cazul

diferitelor aplicatii practice este necesară legarea pilelor de combustie individuale în „baterii” de pile de combustie.

Astfel, în cazul utilizării acestor sisteme pentru aplicații portabile este necesar ca puterea acestor sa fie de ordinul a 100 W, în timp ce pentru aplicațiile rezidențiale puterea acestor variaza între 1 si 10 kW, iar pentru sistemele de transport puterea trebuie să fie cuprinsă între 20 si 75 kW, în timp ce pentru aplicațiile staționare puterea trebuie să fie cuprinsă între 200 și 250 kW [28]. Principiul de construcție al unui stack de pile de combustie este prezentat în figura 3.4.

Din imaginea 3.4, se poate observa că în vederea legării în serie a unui număr mare de pile de combustie, este necesară construcția unor câmpuri de curgere care să permită distribuirea uniformă a hidrogenului pe una dintre fețe și respectiv a oxigenului pe cealaltă față. De asemenea, un rol important îl joacă sistemele ce permit colectarea curentului și respectiv disiparea căldurii produse în timpul funcționării stack-ului.

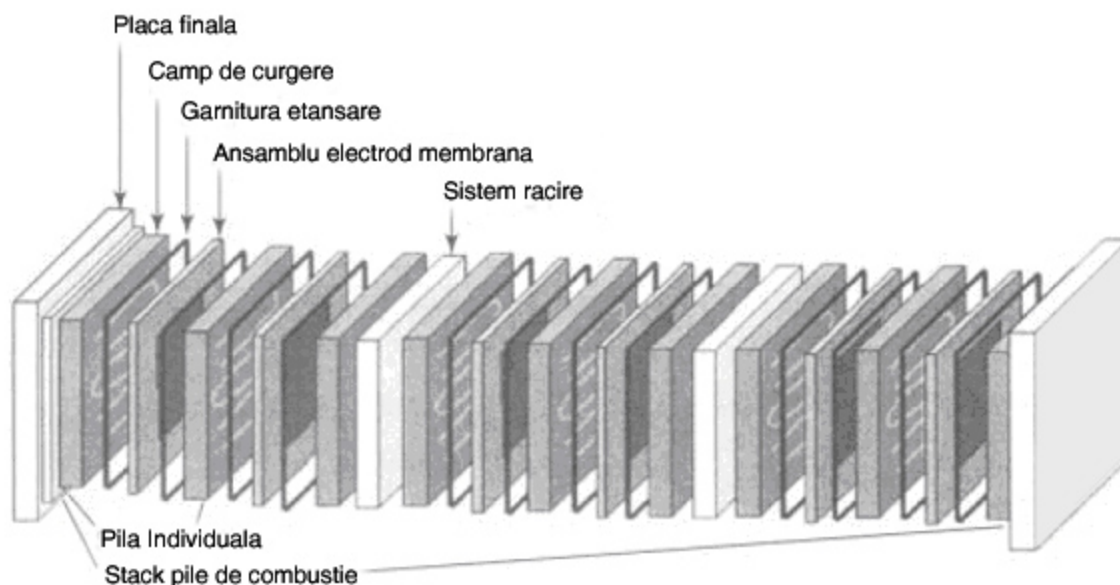


Fig. 3.4 Construcția unui stack de pile de combustie (imagine preluată din [7]).

Câmpurile de curgere utilizate în tehnologia actuală sunt confecționate din grafit, ele jucând în același timp și rolul colectoarelor de curent, practic aceste sisteme sunt plăci bipolare care asigură legătura electrică dintre două pile de combustie individuale, succesive.

În cazul stack-urilor principale probleme care apar sunt: transportul reactanților la nivelul straturilor catalitice, eliminarea produșilor de reacție de la nivelul straturilor catalitice, transferul căldurii produse în timpul furnizării energiei electrice. Toate aceste lucruri se pot rezolva prin optimizarea placilor bipolare. Numeroasele studii întreprinse în ultimii ani au

propos utilizarea diverselor tipuri de campuri de curgere / placi bipolare. Principalele tipuri folosite până în prezent sunt prezentate în figura 3.5.

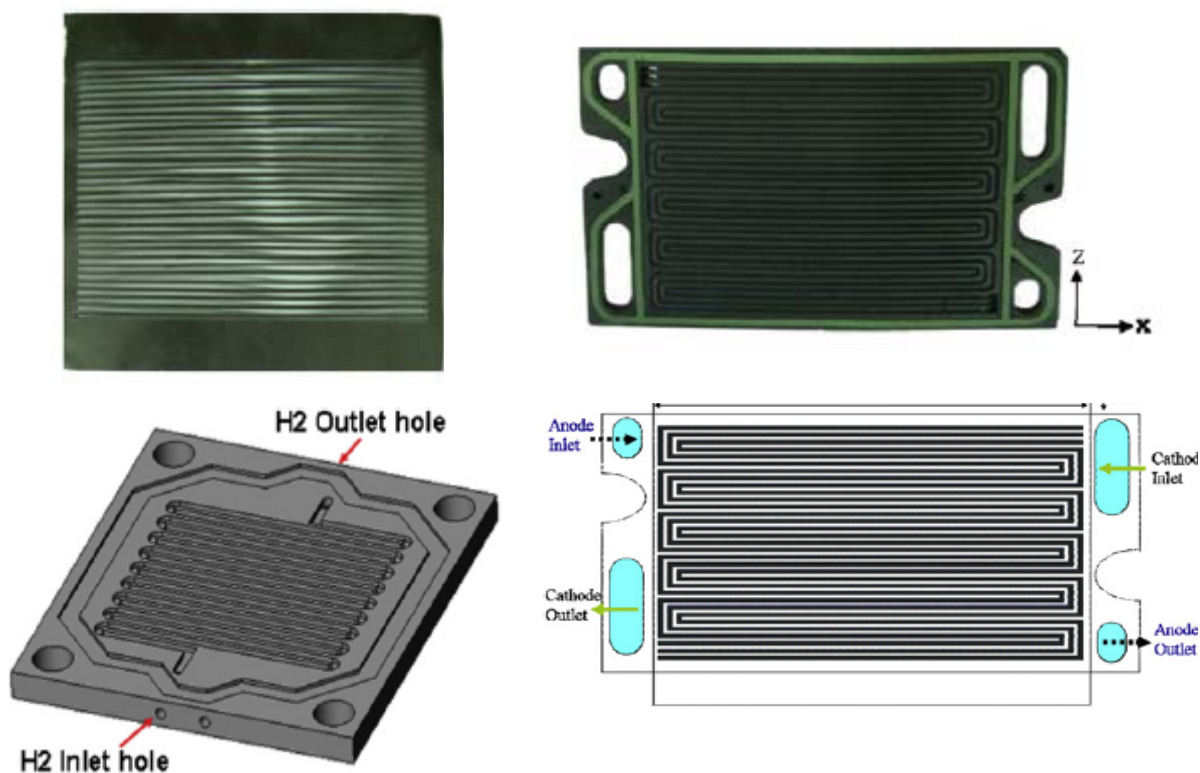


Fig. 3.5 Principalele tipuri de campuri de curgere (imagini preluate din [29, 30]).

3.3. Elemente de proiectare pentru pilele de combustie:

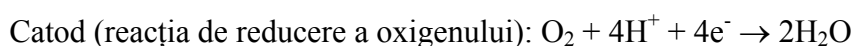
3.3.1. Determinarea parametrilor optimi pentru cazul unei pile de combustie singulare.

Având în vedere o pilă de combustie singulară care folosește hidrogenul drept combustibil capabilă să furnizeze în circuitul exterior un curent de 1 A, este necesar să se calculeze:

- Cantitatea de H_2 consumată în reacția electrochimică, exprimată în mol s^{-1} și de asemenea în litri h^{-1} considerând ca pila de combustie furnizează puterea maximă,
- Cantitatea de O_2 consumată în reacția electrochimică, atunci când pila de combustie considerată furnizează puterea maximă,
- Rata minimă molară de aer necesar pentru desfasurarea reacției electrochimice, presupunând că aerul conține 21% O_2 ,

- d. Debitul maxim de aer necesar pentru buna desfășurare a reacției electrochimice atunci când pila de combustie furnizează puterea maximă,
- e. Cantitatea de apă generată în compartimentul catodic al pilei de combustie exprimată în g h^{-1} ,
- f. Cantitatea de apă produsă în urma procesului electrochimic, care poate fi mai mare sau mai mica decât aceea preconizată cu ajutorul legii lui Faraday,

În cazul pilelor de combustie directă alimentate cu hidrogen reacțiile parțiale cât și reacția globală pentru întreaga celulă pot fi scrise:



Având în vedere că reacțiile de electrod sunt de natură pur electrochimică, consumul sau producția speciilor implicate în procesele de electrod pot fi evaluate utilizând legea lui Faraday aplicată reacțiilor specifice.

În formă generală numărul de moli consumați / produși poate fi scris ca [25]:

$$n_x = \frac{It}{zF} \quad (3.24)$$

n_x – numărul de moli consumați / produși pentru speciile luate în considerare în momentul de timp considerat;

I – curentul (A);

z – numărul de moli de electroni pe mol de reactant;

F - sarcina electrică transportată de un mol de electroni (C mol^{-1}).

Pentru a simplifica toate calculele putem considera ca timpul standard în cazul tuturor calculelor este de o secundă. În acest caz particular relația (3.24) devine [25]:

$$n_x = \frac{I}{zF} \quad (3.25)$$

a. Cantitatea de hidrogen consumată atunci când pila de combustie furnizează 1 A poate fi calculată luând în considerare numai procesul anodic:



Din analiza reacției considerate putem spune că pentru fiecare mol de hidrogen consumat sunt produși 2 electroni:

$$z = 2 \text{ mol electroni / mol H}_2$$

$$n_{H_2} = \frac{I}{zF} = \frac{1C * s^{-1}}{2mol * mol_{H_2}^{-1} * 96485C * mol^{-1}} \rightarrow n_{H_2} = 5.18 * 10^{-6} mol s^{-1}$$

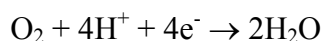
Într-o oră, pila de combustie directă a hidrogenului considerată consumă o cantitate de hidrogen:

$$n_{H_2} = 0.01865 mol h^{-1}$$

Această cantitate (exprimată în moli) poate fi convertită în litri, luând în considerare faptul că un mol de gaz are 22,4 L:

$$V_{H_2} = 0.4179 L h^{-1}$$

b. Este necesar să se determine cantitate de oxigen consumată în cursul desfășurării procesului catodic de reducere a oxigenului. Această cantitate de oxigen poate fi obținută pe baza procesului catodic:



Analizând procesul electrochimic descris de reacția anterioară se poate observa că pentru fiecare mol de oxigen consumat sunt necesari de asemenea 4 electroni $\rightarrow z = 4$ electroni eq / mol O_2 .

$$n_{O_2} = \frac{I}{zF} = \frac{1C * s^{-1}}{4mol * mol_{H_2}^{-1} * 96485C * mol^{-1}} \rightarrow n_{O_2} = 2.591 * 10^{-6} mol s^{-1}$$

Într-o oră, pila de combustie considerată consumă o cantitate de oxigen:

$$n_{O_2} = 0.01865 moli h^{-1}$$

Această cantitate poate fi convertită în litri, luând în considerare faptul că un mol de gaz are 22,4 L.

$$V_{O_2} = 0.2089 L h^{-1}$$

c. În acest caz este necesară evaluarea debitului molar minim de aer necesar atunci când pila de combustie furnizează un curent de 1 A în circuitul exterior. Când, aerul este furnizat la catodul pilei de combustie, doar oxigenul este consumat în procesul de reducere electrochimică. În întrebarea anterioară debitul molar de oxigen a fost determinat. Având în vedere că un mol de aer conține 0,21 moli de oxigen, putem determina cantitatea de aer necesară:

$$n_{O_2} = 0.21 \times n_{air} \rightarrow n_{air} = 1.2338 * 10^{-5} mol aer s^{-1}$$

Deci într-o oră, pila de combustie considerată consumă o cantitate de aer:

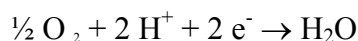
$$n_{air} = 0.04442 mol h^{-1}$$

Această cantitate poate fi convertita în litri, luând în considerare faptul că un mol de gaz are 22,4 L.

$$V_{air} = 0.995 \text{ L h}^{-1}$$

d. În cazul pilelor de combustie directă nu este neapărat necesar de a se impune o cantitate maximă de reactanți furnizați la nivelul celor doi electrozi. Din legea lui Faraday poate fi estimată doar cantitatea minimă de reactanți necesari pentru a genera o anumită cantitate de curent. Cantitatea maximă de reactanți alimentați la nivelul electrozilor pilelor de combustie este determinată de configurația întregului sistem (pompe, suflante, umidificatoare, etc.) [20, 29].

e. În continuare se evaluează cantitatea maximă de apă produsă în interiorul sistemului, atunci când pila de combustie generează curent electric. În pila de combustie considerată, apa este produsă la nivelul catodului:



Ceea ce înseamnă ca $z = 2$ eq de electroni / mol H_2O .

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{I}{zF} = \frac{1 \text{ C s}^{-1}}{2 \text{ eq mol}_{\text{H}_2}^{-1} \times 96485 \text{ C eq}^{-1}} \rightarrow n_{\text{H}_2\text{O}} = 5.18 \cdot 10^{-6} \text{ mol s}^{-1}$$

într-o oră, pila de combustie considerată produce:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.01865 \text{ mol h}^{-1}$$

Această cantitate poate fi convertita în grame:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 0.01865 \cdot 18 = 0.3358 \text{ g h}^{-1}.$$

f. Cantitatea de apă produsă atunci când pila de combustie generează o anumită cantitate de energie electrică poate fi prezisă cu ajutorul legii lui Faraday. Această cantitate nu poate fi mai mare pentru o anumită cantitate de curent produs întrucât acest lucru va fi în contradicție cu legea conservării masei. De asemenea, cantitatea nu poate fi mai mică decât cea prezisă, cu excepția cazului în care un proces competitiv diferit are loc în interiorul stratului de catalizator catodic. În acest fel, o parte din sarcina electrică care ajunge la nivelul catodului nu este utilizată pentru producerea de apă ci pentru desfășurarea procesului concurențial [20, 29].

3.3.2. Calcule pentru cazul stack-ului de pile de combustie

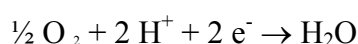
Considerăm un stack constituit din 100 pile de combustie individuale legate în serie. Fiecare pilă individuală are o suprafață activă de 100 cm^2 pentru electrod și este capabilă să producă o densitate de curent de $0,9 \text{ A cm}^{-2}$. Tensiunea nominală produsă de către fiecare pilă de combustie individuală este de $0,8 \text{ V}$. Se pune problema determinării:

- a. Cantității de apă produsă de către ansamblul pilelor de combustie exprimată în grame pe oră;
- b. Tensiunii și puterii maxime produsă de către ansamblul pilelor de combustie considerat.

Presupunând că stack-ul considerat trebuie să funcționeze timp de trei zile înainte ca rezervorul de hidrogen să fie reîncărcat, este necesară determinarea cantității de hidrogen necesară, considerând că acesta este stocat sub formă de gaz comprimat la temperatura de 298 K și presiunea de 200 atm . De asemenea, se consideră că eficiența de utilizare a hidrogenului este de 50% la o singură trecere.

a. Deoarece pilele de combustie individuale sunt legate în serie, fiecare dintre acestea produce aceeași cantitate de curent de $0,9 \text{ A cm}^{-2} * 100 \text{ cm}^2 = 90 \text{ A}$. Pentru a determina cantitatea totală de apă produsă de către ansamblul pilelor de combustie este necesară determinarea cantității de apă produsă de către o pilă individuală urmata de multiplicarea acesteia cu numărul total de celule din stack-ul utilizat.

În prima etapă, este necesar să luăm în considerare cazul unei pile de combustie individuală. Reacția electrochimică care se desfășoară în zona catodică este reacția de reducere a oxigenului:



ceea ce înseamnă că pentru procesul considerat numărul de electroni consumați pentru fiecare mol de apă obținut este 2 moli de electroni / mol H_2O .

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{I}{zF} = \frac{90 \text{ C s}^{-1}}{2 \text{ eq mol}_{\text{H}_2}^{-1} \times 96485 \text{ C eq}^{-1}} \rightarrow n_{\text{H}_2\text{O}} = 46.64 \times 10^{-5} \text{ moli H}_2\text{O s}^{-1}$$

Într-o oră fiecare pilă individuală produce $1.679 \text{ moli H}_2\text{O}$, ceea ce reprezintă $30.2223 \text{ g H}_2\text{O}$ pe oră. Sistemul considerat în cazul de față constă în 100 pile individuale de combustie, ceea ce înseamnă că valoarea totală a producției de apă este cantitatea de apă produsă de pilă individuală multiplicată cu 100: **3022.23 g H_2O** pe oră pentru întregul stack de pile de combustie.

b. Deoarece pilele individuale de combustie sunt legate în serie, tensiunea totală produsă de către stack-ul considerat este:

$$100 \text{ pile individuale} * 0,8 \text{ V / pila} = \mathbf{80 \text{ V}} \text{ pe stack.}$$

Toate cele 100 de celule sunt legate în serie, ceea ce înseamnă că toate pilele de combustie produc același curent: **90 A**. În acest caz, puterea totală furnizată de către stack-ul considerat este $P = I * V = 90 \text{ A} * 80 \text{ V} = \mathbf{7200 \text{ W}}$.

Pentru a determina cantitatea de hidrogen necesară ca întregul sistem să funcționeze pentru o perioadă de trei zile, este necesar să se determine cantitatea de hidrogen necesară pentru fiecare celulă în parte. După aceea, cantitatea totală de hidrogen poate fi obținută prin înmulțirea cantității necesare pentru funcționarea fiecărei pile individuale cu 100.

În primul rând este necesar să se definească eficiența consumului de combustibil. Eficiența Faradică este definită ca o măsură a utilizării cantităților de reactivi în procesul galvanic [25]:

$$\varepsilon_f = \frac{\text{cantitatea teoretică de reactant alimentată}}{\text{cantitatea reală de reactant alimentată}} \quad (3.26)$$

În cazul particular al pilelor de combustibil, a fost introdus termenul de *stoichiometrie* care este definit ca fiind inversul eficienței faradaice. Acest termen este similar cu raportul de echivalență folosit în cazul combustiei. Pentru că în pilele de combustibil, reacțiile electrochimice din zona catodică și respectiv anodică sunt separate de electrolitul polimer solid, se poate considera că fiecare electrod are o stoichiometrie distinctă [29, 30].

$$\lambda_a = \frac{1}{\varepsilon_{f,a}} = \frac{\text{cantitatea reală de reactant alimentat la anod}}{\text{cantitatea teoretică necesară de reactant}} \quad (3.27)$$

Pe baza eficienței consumului de combustibil, pilele de combustibil trebuie să aibă întotdeauna o stoichiometrie anodică și respectiv catodică mai mare decât 1, deci **nu este posibil ca eficiența faradaică să fie 100% pentru o singură trecere a reactantului prin sistem**. Acest lucru este echivalent cu o creștere a cantității teoretice de gaze alimentate la electrozi. Deci, cantitatea de hidrogen necesară pentru pila de combustibil considerată la o singură trecere a reactantului prin sistem este [25, 26]:

$$n_{H_2} = \lambda_a \frac{I}{z \times F} \text{ mol } H_2 \text{ pe secundă} \quad (3.28)$$

Când eficiența de utilizare a combustibilului este de 50%, se poate calcula stoichiometria anodică pentru pila de combustie considerând: $\lambda_a = 2$. Având în vedere doar o singură pilă de combustie, în baza legii lui Faraday aplicată pentru cazul unui anod alimentat cu hidrogen pur, se poate calcula cantitatea de hidrogen necesară [29]:

$$n_{H_2} = 2 \times \frac{90 \text{ C s}^{-1}}{2 \text{ eq mol}_{H_2}^{-1} \times 96485 \text{ C eq}^{-1}} = 9.328 \times 10^{-4} \text{ moli H}_2 \text{ s}^{-1}$$

După aceea, poate fi determinată cantitatea de hidrogen necesară pentru funcționarea pilei de combustie timp de 3 zile:

$n_{H_2} = 9.328 \times 10^{-4} \times 3600 \text{ s h}^{-1} \times 24 \text{ h day}^{-1} \times 3 \text{ days} = 241.7785 \text{ moli H}_2$ necesar pentru fiecare pilă de combustie individuală.

Din legea gazelor ideale - $P V = \frac{m}{M} R T = n R T$ - se poate calcula volumul de hidrogen, atunci când aceasta este stocat sub formă de gaz comprimat la 200 atm. (P - presiunea de gaz, V - volumul de gaz, R - constanta universală a gazelor ($0.0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T - temperatura gazului).

$$V = n \frac{R T}{P} = 241.7785 \text{ mol} \times \frac{0.0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{200 \text{ atm}} \rightarrow V = 29.5765 \text{ L H}_2 \text{ stocat}$$

la o presiune de 200 atm pentru fiecare pilă de combustie individuală.

Deoarece stack-ul considerat cuprinde 100 de pile individuale, cantitatea totală de hidrogen necesar pentru trei zile de funcționare poate fi obținută prin înmulțirea volumului de hidrogen necesar pentru o singură celulă cu 100:

$$V_{total} = 2957.65 \text{ L de H}_2 \text{ depozitat la } 200 \text{ atm.}$$

3.3.3. Stack de pile de combustie, format din celule individuale legate în serie, care sa producă o putere maximă de **1200 W**, la o tensiune nominală de **24 V**. Pe baza datelor experimentale obținute, pila individuală de combustie produce **0,8 V** la o densitate de curent de **0,8 A cm⁻²**. Se pune problema de a determina:

a. Numărul maxim de pile individuale necesar pentru construcția sistemului considerat.

b. Suprafața activă a fiecărui electrod în parte.

Presupunând că stack-ul trebuie să funcționeze timp de trei zile înainte ca rezervorul de hidrogen sa fie reîncărcat, este necesară determinarea cantității de combustibil necesară, dacă hidrogenul este stocat sub formă de gaz comprimat la 200 atm, 298 K. De asemenea, este necesară calcularea cantității de apă produsă de către stack.

a. Deoarece fiecare pilă de combustie individuală produce numai 0.8V, numărul total de celule individuale poate fi obținut prin împărțirea tensiunii totale la tensiunea maximă produsă de fiecare celulă:

$$\text{No. of cells} = \frac{24}{0.8} = 30 \text{ celule individuale}$$

b. Pentru a determina suprafața activă a fiecărui electrod, în primul rând trebuie să se calculeze curentul maxim livrat de stack-ul pilelor de combustie. Acest lucru poate fi evaluat prin împărțirea puterii de ieșire din stack la tensiunea de ieșire:

$$I = \frac{P \text{ (J s}^{-1}\text{)}}{U \text{ (J C}^{-1}\text{)}} = \frac{1200}{24} = 50 \text{ A}$$

Deoarece pilele de combustie individuale sunt în serie, toate pilele de combustie or să producă același curent (50 A). Luând în considerare faptul că densitatea maximă de curent este de $0,8 \text{ A cm}^{-2}$, se poate evalua suprafața activă a fiecărui electrod prin împărțirea curentului total la densitatea maximă de curent furnizată de către fiecare electrod:

$$\text{Active surface area} = \frac{50}{0.8} = 62.5 \text{ cm}^{-2}$$

Cantitatea totală de hidrogen necesară:

Având în vedere o pilă de combustie individuală, pe baza legii lui Faraday aplicată pentru un anod alimentat cu hidrogen pur, se poate calcula cantitatea de hidrogen necesară în timpul funcționării pilei de combustie:

$$n_{H_2} = \frac{50 \text{ C s}^{-1}}{2 \text{ eq mol}_{H_2}^{-1} \times 96485 \text{ C eq}^{-1}} = 2.59 \times 10^{-4} \text{ moli H}_2 \text{ s}^{-1}$$

Pe baza cantității de hidrogen necesară pentru funcționarea unei pile de combustie individuale, poate fi prezisă cantitatea necesară de hidrogen pentru funcționarea acesteia pentru un timp de 3 zile:

$$n_{H_2} = 2.59 \times 10^{-4} \times 3600 \times 24 \times 3 = 67.16 \text{ moli H}_2 \text{ necesar pentru fiecare pilă de combustie individuala timp de 3 zile.}$$

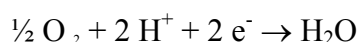
Din legea gazelor ideale - $P V = \frac{m}{M} R T = n R T$ - se poate calcula volumul de hidrogen, atunci când aceasta este stocat sub formă de gaz comprimat la presiunea de 200 atm. (P - presiunea gazului, V - volumul de gaz, R - constanta universală a gazelor ($0.0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T - temperatura gazelor).

$$V = n \frac{R T}{P} = 67.16 \text{ mol} \times \frac{0.0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{200 \text{ atm}} \rightarrow V = 8.22 \text{ L de H}_2 \text{ stocat la o presiune de } 200 \text{ atm pentru fiecare pila de combustie individuala.}$$

Deoarece ansamblul pilelor de combustie utilizat include 30 pile individuale, cantitatea totală de hidrogen necesar pentru trei zile de functionare continuă poate fi obținută prin înmulțirea volumului de hidrogen necesar pentru o singură pilă de combustie individuală cu 30:

$$V_{total} = 246.47 L \text{ de } H_2 \text{ depozitat la } 200 \text{ atm.}$$

În prima etapa am luat în considerare cazul unei pile de combustie individuală. Reacția electrochimică activă în zona catodică este reacția de reducere a oxigenului:



ceea ce înseamnă: $z = 2$ moli de electroni / mol H_2O .

$$n_{H_2O} = \frac{I}{zF} = \frac{50 C s^{-1}}{2 eq mol_{H_2}^{-1} \times 96485 C eq^{-1}} \rightarrow n_{H_2O} = 25.91 \times 10^{-5} \text{ moli } H_2O s^{-1} \text{ per cel}$$

într-o oră în fiecare celulă singulară se produc 0,933 moli H_2O , ceea ce reprezintă 16,79 g H_2O pe oră pentru fiecare pilă de combustie. Sistemul utilizat în cazul nostru constă în 30 de pile individuale, ceea ce înseamnă că valoarea totală a apei produse este cantitatea de apă produsă de o pila individuala înmulțită cu 30: 503,7 g H_2O pe oră pentru întregul ansamblu de pile de combustie utilizat.

Dimensionarea câmpului de curgere

Pe baza calculelor efectuate s-a stabilit ca fiecare pila de combustie individuala trebuie să aibă o suprafață activă a electrozilor de $62,5 \text{ cm}^2$. Deci, putem spune că în fiecare câmp de curgere canalele prin care circulă combustibilul (oxidantul) trebuie să aibă o suprafață de $62,5 \text{ cm}^2$. Datorită ușurinței în execuție, corelată cu asigurarea unui flux constant al gazelor de lucru la nivelul straturilor catalitice, a fost ales un câmp de curgere în serpentină.

În figura 3.6 este reprezentat în plan câmpul de curgere ales, fiind evidențiate orificiile pentru alimentarea cu cele două gaze, orificiile de evacuare, canalele pentru combustibil, cât și canalul în care este inserată garnitura care asigură etanșeizarea ansamblului format din câmpul de curgere și ansamblul electrod – membrană.

Pe baza datelor experimentale anterior obținute s-a ajuns la concluzia că este necesar ca fiecare canal folosit pentru curgerea combustibilului (oxidantului) trebuie să aibă o lățime de 0,052 cm și o adâncime de 0,05 cm. În vederea asigurării coeziunii structurale a întregului ansamblu, corelată cu asigurarea unui contact electric bun între câmpul de curgere și suprafața ansamblului electrod-membrană, este necesar ca două canale de curgere succesive să fie separate prin intermediul unui perete cu grosimea de 0,052 cm.

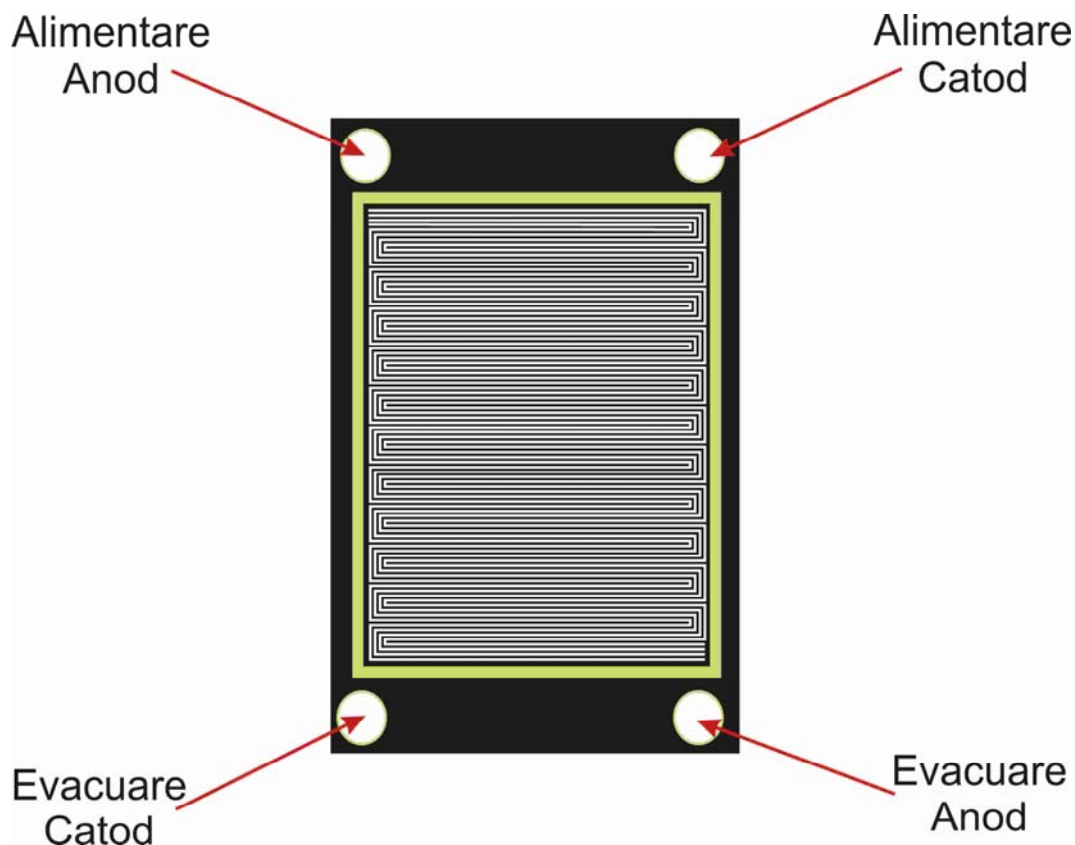


Fig. 3.6. Reprezentare plana a câmpului de curgere ales.

De asemenea, pentru asigurarea integrității structurale este necesar ca între zona de etanșare și orificiile de alimentare/evacuare să existe un spațiu de 0,2 cm, care trebuie să fie similar cu spațiul până la marginea exterioară a câmpului de curgere.

În figura 3.7 este prezentat desenul de execuție în plan al unui câmp de curgere în serpentină necesar pentru construcția unei pile de combustie care furnizează o putere de 1200 W la o tensiune nominală de 24 V.

Grosimea fiecărui câmp de curgere se calculează ținând cont că acesta este în același timp și placă bipolară, asigurând deci alimentarea pe una dintre fețe cu hidrogen, iar pe cealaltă față alimentarea cu oxigen. Acest lucru echivalează cu faptul că fiecare câmp de curgere trebuie să aibă canale de curgere pe ambele fețe. Din datele de mai sus, știm că fiecare canal de curgere are o adâncime de 0,05 cm, deci pentru construcția canalelor de curgere avem nevoie de o grosime de 0,1 cm. Coeziunea sistemului este asigurată în cazul în care cele două câmpuri de curgere în contracurent sunt separate de un perete de grafit cu dimensiunea de 0,1 cm.

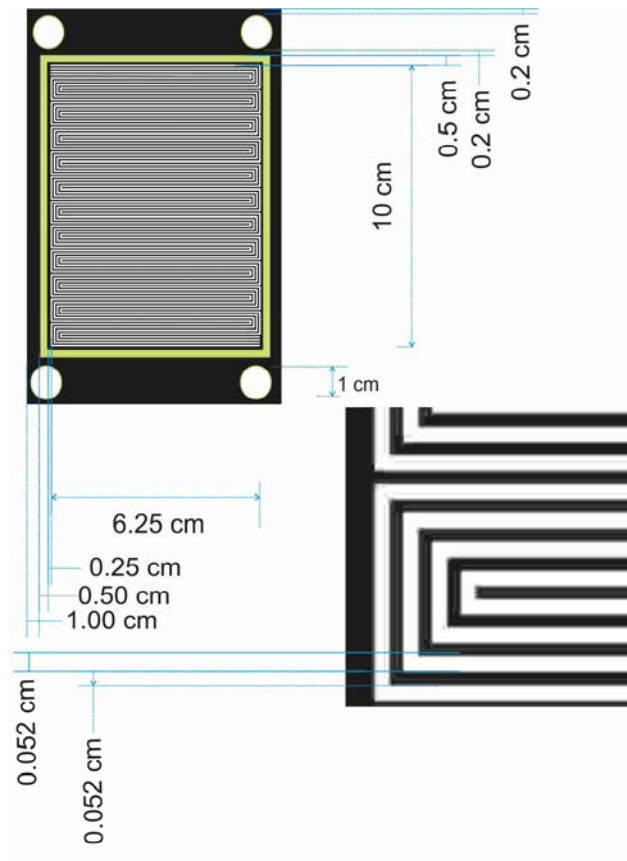


Fig. 3.7. Desen de execuție câmp de curgere în serpentină.

În figura 3.8 este prezentat desenul de execuție care permite stabilirea grosimii fiecărui câmp de curgere.

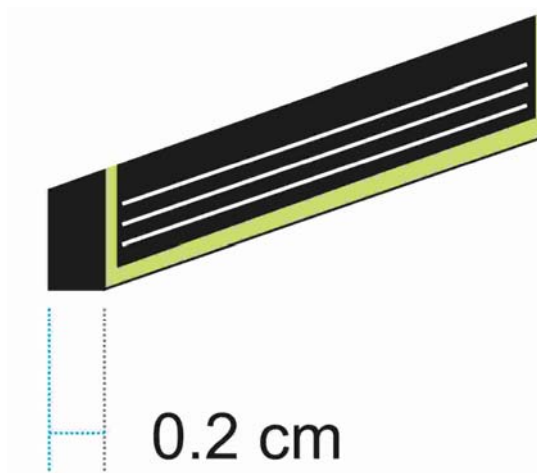


Fig. 3.8. Detaliu desen execuție grosime câmp de curgere.

Ținând cont de toate acestea se poate concluziona că pentru construcția câmpului de curgere ales avem nevoie de o placă de grafit cu înălțimea de 14.5 cm, lățimea de 8 cm și o grosime de 0.2 cm.

Întrucât, stack-ul considerat este constituit din 30 pile combustie individuale, pentru conectarea acestora în serie este necesar sa construim un număr de 29 câmpuri de curgere bipolare (câmpuri de curgere pe care au construite canale de curgere pe ambele fețe), cât si un câmp de curgere pentru alimentarea hidrogenului și respectiv un câmp de curgere pentru alimentarea oxigenului.

Ulterior au fost stabilite dimensiunile electrozilor fiecărei pile de combustie individuale. Ținând cont de faptul că este necesar să se asigure o bună etanșizare a sistemului, este necesar ca electrozii să aiba dimensiuni mai mari, astfel încât garnitura de etanșizare inclusă în câmpul de curgere să se suprapună peste marginile electrozilor. De asemenea, pentru o buna integritate structurală, corelată cu asigurarea separării dintre compartimentul anodic și cel catodic al pilei de combustie, este necesar ca electrolitul polimeric folosit să aibă dimensiunile mai mari decât dimensiunile electrozilor.

Astfel, este necesar ca membranele folosite sa aibă dimensiunile de $7,25 \times 11,50 \text{ cm}^2$, iar electrozii gaz difuzivi foliști trebuie să aibă dimensiunile $9,50 \times 13,50 \text{ cm}^2$. În figura 3.9 este prezentat desenul de execuție necesar pentru realizare ansamblurilor electrod membrană.

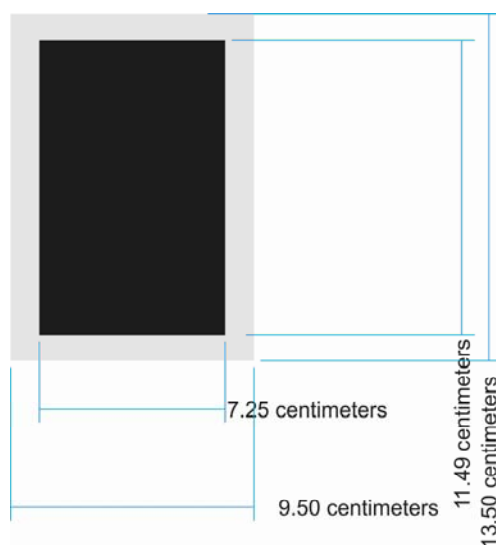


Fig. 3.9. Desen MEA.

3.4. Concluzii

Pilele de combustie H_2/O_2 echipate cu electrolit polimer solid reprezintă în momentul actual o tehnologie matură, fiind capabile să înlocuiască cu succes unele dintre tehnologiile actuale folosite pentru producerea energiei electrice. Totuși, pentru ca aceste dispozitive să poată fi comercializate, este necesar să se realizeze minimizarea pierderilor ireversibile de

energie ce apar în timpul funcționării sistemelor cât și o reducere a prețului de cost al întregului sistem.

Minimizarea suprapotențialelor se poate realiza prin:

- dezvoltarea de noi tipuri de catalizatori;
- optimizarea structurii straturilor catalitice;
- dezvoltarea de noi tipuri de membrane polimerice cu rezistențe interne minime;
- minimizarea rezistențelor de contact;
- optimizarea modului de alimentare cu combustibil și respectiv a modului în care sunt evacuați produșii de reacție.

În cazul tehnologiilor actuale, o problema importantă este reprezentată de modul în care sunt dezvoltate câmpurile de curgere care joacă un rol dublu asigurând atât alimentarea cu combustibil/oxidant, evacuarea produșilor de reacție, cât și rolul de colectori de curent / placi bipolare. Din acest motiv, este necesară studierea în continuare a acestora în vederea obținerii variantelor constructive optime pentru aplicațiile dorite.

În cazul considerat este necesar ca ansamblul pililor de combustie să producă o tensiune de 24 V și o putere maximă de 1,2 kW, ținând cont de faptul ca fiecare pilă de combustie individuală furnizează o tensiune de 0,8 V și o densitate maximă de curent de 0,8 A cm⁻².

Astfel, pentru construcția sistemul considerat avem nevoie să producem un număr de 30 pile de combustie individuale, fiecare având o suprafață activă a electrozilor de 62.5 cm². În cazul în care sistemul trebuie să furnizeze puterea maximă pentru o perioadă de trei zile, înainte de realimentarea cu hidrogen, acesta necesită 246.47 L de hidrogen depozitat la presiunea de 200 atm. De asemenea, în cele trei zile de funcționare stack-ul produce o cantitate de 36.27 L apă pură, ceea ce constituie o rezervă utilă de apă pentru alimentarea reactorului electrochimic de obținere a hidrogenului.

Bibliografie

1. Mann, R.F., et al., *Anode activation polarization on Pt(h k l) electrodes in dilute sulphuric acid electrolyte*. Journal of Power Sources, 2007. **163**(2): p. 679-687.
2. Thanasilp, S. and M. Hunsom, *Effect of MEA fabrication techniques on the cell performance of Pt-Pd/C electrocatalyst for oxygen reduction in PEM fuel cell*. Fuel, 2010. **89**(12): p. 3847-3852.

3. Bron, M., et al., *Carbon supported catalysts for oxygen reduction in acidic media prepared by thermolysis of Ru₃(CO)₁₂*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001. **517**(1-2): p. 85-94.
4. Mench, M.M., *Introduction to Fuel Cells*, in *Fuel Cell Engines*. 2008, John Wiley & Sons, Inc. p. 1-28.
5. Cheng, X., et al., *A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation*. Journal of Power Sources, 2007. **165**(2): p. 739-756.
6. Mann, R.F., et al., *Application of Butler-Volmer equations in the modelling of activation polarization for PEM fuel cells*. Journal of Power Sources, 2006. **161**(2): p. 775-781.
7. Bagotsky, V.S., *Fuel cells: problems and solutions*. 2nd ed. 2012, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
8. Schmittinger, W. and A. Vahidi, *A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells*. Journal of Power Sources, 2008. **180**(1): p. 1-14.
9. Cheng, X., et al., *Hydrogen crossover in high-temperature PEM fuel cells*. Journal of Power Sources, 2007. **167**(1): p. 25-31.
10. Mench, M.M., *Polymer Electrolyte Fuel Cells*, in *Fuel Cell Engines*. 2008, John Wiley & Sons, Inc. p. 285-379.
11. Park, J. and X. Li, *An experimental and numerical investigation on the cross flow through gas diffusion layer in a PEM fuel cell with a serpentine flow channel*. Journal of Power Sources, 2007. **163**(2): p. 853-863.
12. Oniciu, L., *Pile de combustie*. 1971, Bucuresti: Editura Stiintifica. 166.
13. Bazylak, A., *Liquid water visualization in PEM fuel cells: A review*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(9): p. 3845-3857.
14. Sorensen, B., *Hydrogen and fuel cells - Emerging technologies and applications*. 2011: Academic Press.
15. Sorensen, B., *Renewable energy - Physics, Engineering, Environmental Impacts, Economics & Planning*. 4th Edition ed. 2010, Oxford: Academic Press.
16. Arico, A.S., et al., *Carbon monoxide electrooxidation on porous Pt-Ru electrodes in sulphuric acid*. Journal of Applied Electrochemistry, 1997. **27**(11): p. 1275-1282.
17. Oniciu, L., *Chimie fizica - Electrochimie*. 1974, Bucuresti: Editura Didactica si Pedagogica.

18. Klotz, I.M. and R.M. Rosenberg, *Chemical Thermodynamics: Basic Concepts and Methods*. 7th Edition ed. 2008.
19. Mench, M.M., *Thermodynamics of Fuel Cell Systems*, in *Fuel Cell Engines*. 2008, John Wiley & Sons, Inc. p. 62-120.
20. EG&G Technical Services, I., *Fuel cell handbook*. Seventh Edition ed, ed. DOE. 2004, Morgantown, West Virginia.
21. Haji, S., *Analytical modeling of PEM fuel cell i-V curve*. *Renewable Energy*, 2011. **36**(2): p. 451-458.
22. Boulon, L., et al., *A macroscopic PEM fuel cell model including water phenomena for vehicle simulation*. *Renewable Energy*, 2012. **46**(0): p. 81-91.
23. Leo, T.J., J.A. Durango, and E. Navarro, *Exergy analysis of PEM fuel cells for marine applications*. *Energy*, 2010. **35**(2): p. 1164-1171.
24. Mann, R.F. and C.P. Thurgood, *Evaluation of Tafel-Volmer kinetic parameters for the hydrogen oxidation reaction on Pt(1 1 0) electrodes*. *Journal of Power Sources*, 2011. **196**(10): p. 4705-4713.
25. Karimi, G., J.J. Baschuk, and X. Li, *Performance analysis and optimization of PEM fuel cell stacks using flow network approach*. *Journal of Power Sources*, 2005. **147**(1-2): p. 162-177.
26. Hu, M., et al., *A 10kW class PEM fuel cell stack based on the catalyst-coated membrane (CCM) method*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006. **31**(8): p. 1010-1018.
27. Liu, H. and P. Li, *Maintaining equal operating conditions for all cells in a fuel cell stack using an external flow distributor*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013. **38**(9): p. 3757-3766.
28. Wen, C.-Y., et al., *Thermal management of a proton exchange membrane fuel cell stack with pyrolytic graphite sheets and fans combined*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011. **36**(10): p. 6082-6089.
29. Mench, M.M., *Basic Electrochemical Principles*, in *Fuel Cell Engines*. 2008, John Wiley & Sons, Inc. p. 29-61.
30. Mench, M.M., *Performance Characterization of Fuel Cell Systems*, in *Fuel Cell Engines*. 2008, John Wiley & Sons, Inc. p. 121-190.

ACTIVITATEA III.4

Analiza datelor de literatură referitoare la metodele de stocare a hidrogenului și selectarea sistemelor de stocare adecvate condițiilor din Marea Neagră

1 Introducere

Caracteristicile fizico-chimice care individualizează hidrogenul față de alți combustibili gazeși (tabelul 1) au impus căutarea unor metode specifice de înmagazinare și distribuție pentru acest combustibil.

Tabelul 1 Comparatia proprietatilor hidrogenului cu cele ale altor combustibili (1)

Proprietati	Hidrogen	Gaz metan	Benzina
Puterea caloric minima, kWh kg ⁻¹	33,33	13,9	12,4
Temperatura de autoaprindere, °C	585	540	228-501
Temperatura de ardere, °C	2045	1875	2200
Limita de aprindere in aer, % vol	4-75	5,3-15	1,0-7,6
Energia minima de aprindere, mWs	0,02	0,29	0,24
Viteza de propagare a flacarii in aer, m s ⁻¹	2,65	0,4	0,4
Limita de explozie, % vol	13-65	6,3-13,5	1,1-3,3
Viteza de explozie, km s ⁻¹	1,48-2,15	1,39-1,64	1,4-1,7
Energia de explozie, kg TNT m ⁻³	2,02	7,03	44,22
Coeficientul de difuzie in aer, cm ² s ⁻¹	0,61	0,16	0,05

Se constată că hidrogenul are un conținut foarte ridicat de energie raportat la greutate (aproximativ de trei ori mai mult decât benzina), dar are un conținut foarte redus de energie pe unitatea de volum (la hidrogen lichid de aproximativ patru ori mai mic decât la benzină). Acest lucru face ca stocarea hidrogenului să devină o provocare, în special pentru dimensiunea și greutatea rezervoarelor mobile.

Realizarea pe scară largă a instalațiilor de stocare și distribuție a hidrogenului impune, de asemenea, găsirea unor materiale cu costuri rezonabile.

Cercetarea privind stocarea de hidrogen, se concentrează în special asupra materialelor și tehnologiilor necesare pentru a îmbunătăți greutatea, volumul, și costul sistemelor de stocare a hidrogenului actuale, precum și de a identifica și dezvolta noi tehnologii care pot atinge performanțe similare, la un cost similar cu sistemele de stocare pentru combustibilii clasici.

Sunt studiate și folosite astăzi mai multe metode de stocare a hidrogenului care diferă prin forma în care acesta este înmagazinat:

- stocare în medii solide (pe suprafața sau în volumul unor materiale avansate)
- stocare sub formă de precursori care eliberează hidrogenul în urma unor reacții chimice
- stocare sub formă pură (gazoasă la presiuni mari sau lichefiat)

O comparație între performanțele diferitelor variante de stocare a hidrogenului este prezentată în figura 1.

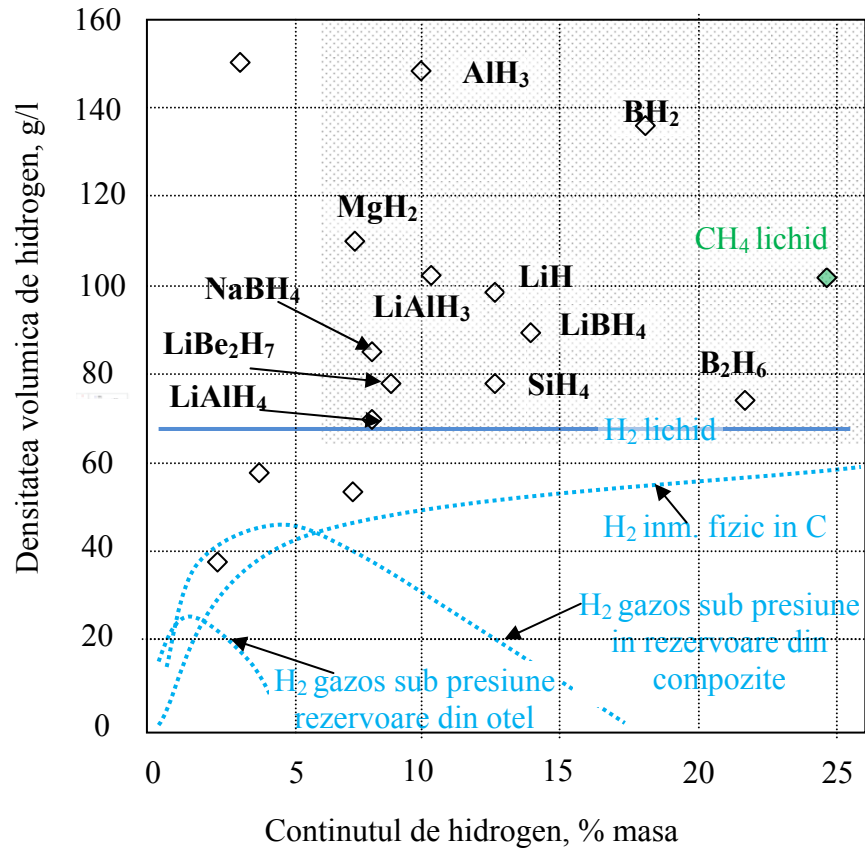


Figura 1. Continutul in procente masice si densitatea volumica de hidrogen pentru o serie de metode de inmagazinare, adaptat dupa (2)

O prezentare a performantelor, stadiului de utilizare si a perspectivelor acestor metode este continuta in tabelul 2.

Tabelul 2 Comparatia intre metodele de baza de stocare a hidrogenului

Metoda	Status comercial	Cea mai bună opțiune	Probleme
Depozitare H ₂ gazos	disponibila costisitoare	vase compozite cu fibre de C la 350 la 700 bar	solicitari mecanice siguranta volum
Depozitare H ₂ lichid	disponibila costisitoare	vase criogenice izolate Dewars	energie mare de lichefiere fierbere latentă siguranță
Depozitare in medii solide	in curs de cercetare	hidruri metalice	durata de viata redusa timp si de presiune de reîncărcare mari autoinflamabilitate

Pentru cele trei metode de baza utilizate la stocarea hidrogenului sunt previzibile urmatoarele perspective:

- *Pe termen scurt*: depozite de gaz (rezervoare compozite) în sisteme distribuite la scară mică

- *Pe termen mediu*: LH₂ pentru sistemele centralizate de mari dimensiuni
- *Pe termen lung*: hidruri complexe regenerative în sisteme de distribuție

Pentru stocarea hidrogenului în condițiile prezentei teme de cercetare pot fi identificate următoarele direcții de acțiune:

- Intensificarea cercetărilor pentru dezvoltarea practică a metodelor de stocare a hidrogenului comprimat (reducerea pierderilor de energie de compresie, reducerea timpului de realimentare, realizarea unor rezervoare pentru presiune de 1000 bari)
- Abordarea unor metode noi și inovatoare pentru stocare hidrogenului solid și lichid
- Cercetări privind utilizarea unor medii de stocare de bază pe hidrurile complexe

Stocarea hidrogenului sub forma pură

Datorită densității sale reduse, stocarea hidrogenului la densități de energie rezonabile reprezintă o provocare tehnică și economică.

Hidrogenul convențional este stocat sub formă de gaz comprimat sau ca un lichid criogenic. Pentru ambele metode sunt evaluate densitatea de energie gravimetrică și volumică, energiile necesare pentru comprimare și lichefiere și se realizează o scurtă analiză termodinamică a infrastructurii de stocare, inclusiv rezervoarele de depozitare și echipamentele de distribuție.

Este prezentată pe scurt și stocare hibridă a hidrogenului (în cazul în care se aplică o combinație între cele două tehnologii de bază).

Identificarea celei mai economice și mai productive metode de stocare a hidrogenului pur se face pornind de la diagrama de fază a hidrogenului prezentată în figura 2.

Analiza diagrama dovedește că hidrogenul are punct de fierbere foarte scăzut. Hidrogenul lichid există numai într-o regiune de presiune-temperatură limitată pornind de la punctul triplu până la punctul critic. Hidrogenul poate fi menținut în stare lichidă doar într-un interval de temperatură îngust (între 14 și 33 K) în dependență de valoarea presiunii (variind între 0,07 și 13 bari).

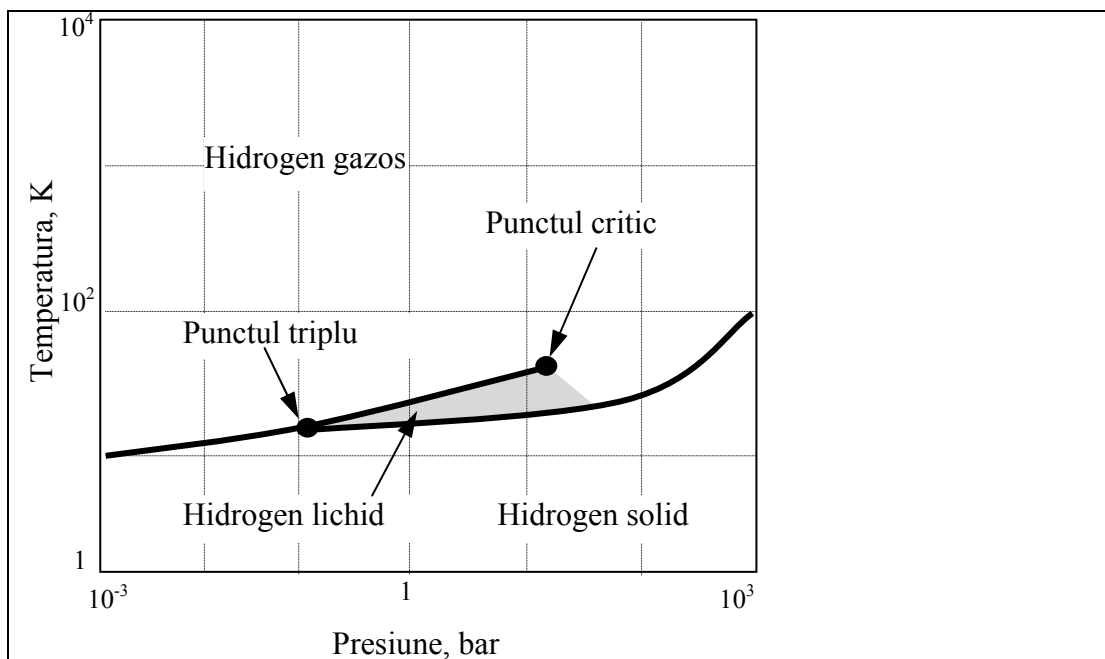


Figura 2 Diagrama de fază a hidrogenului (3)

2. Stocarea hidrogenului sub forma gazoasă la presiuni ridicate

2.1 Comprimarea hidrogenului

Pornind de la prima lege a termodinamicii, energia internă w_i necesară pentru comprimarea unui gaz poate fi calculată din entalpiile h_1 și h_2 , înainte și după compresie și energia de răcire q_k :

$$w_i = h_2 - h_1 + q_k \quad (1)$$

Energia minimă necesară la compresia ideală este cea pentru cazul compresiei izoterme

w_{is} , în care temperatura rămâne constantă în timpul compresiei. Energia la compresie ideală izoterma w_{is} poate fi determinată cu ajutorul diagramei T – s.

În absența de frecării interne, energia de răcire q_k este egală cu căldura reversibilă și poate fi vizualizată în diagrama T - s ca fiind aria suprafețelor sub curba de transformare (figura 3. a). Valoarea aceasta poate fi calculată cu relația:

$$q_k = T \cdot \Delta s \quad (2)$$

Pentru compresia hidrogenului de la 1 bar la 900 bari la temperatura ambiantă se obține următoarea valoare echilibră :

$$w_{is} = 4383 - 3787 + 8181 = 8777 \text{ kJ kg}^{-1} \quad (3)$$

Acest lucru înseamnă că operația de comprimare necesită un aport de energie de aproximativ 7,5 % din putere calorică a hidrogenului.

Luând în considerare o eficiență a compresoarelor de aproximativ 50 % , se constată că energia necesară pentru comprimarea hidrogenului la 900 bar crește până la circa 15 % din valoarea sa calorică .

Înlocuind căldura reversibilă conform definiției:

$$q_{rev} = q_A + q_B = dh - v dp \quad (4)$$

(v este volumul specific iar p este presiunea)

se obține, pentru compresie în absența frecării:

$$w_i = \int_1^2 v dp \quad (5)$$

Dacă se consideră, pentru simplificare, ca hidrogenul este gaz perfect:

$$w_i = \frac{RT \int_1^2 \frac{dp}{p} = RT \ln p_2}{p_1} \quad (6)$$

Prin calcul se obține:

$$w_i = 8220 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Față de valoarea calculată anterior aceasta este mai redusă cu 6,2% , ceea ce se datorează faptului că hidrogenul se abate de la comportamentul unui gaz ideal în intervalul de presiune luat în considerare .

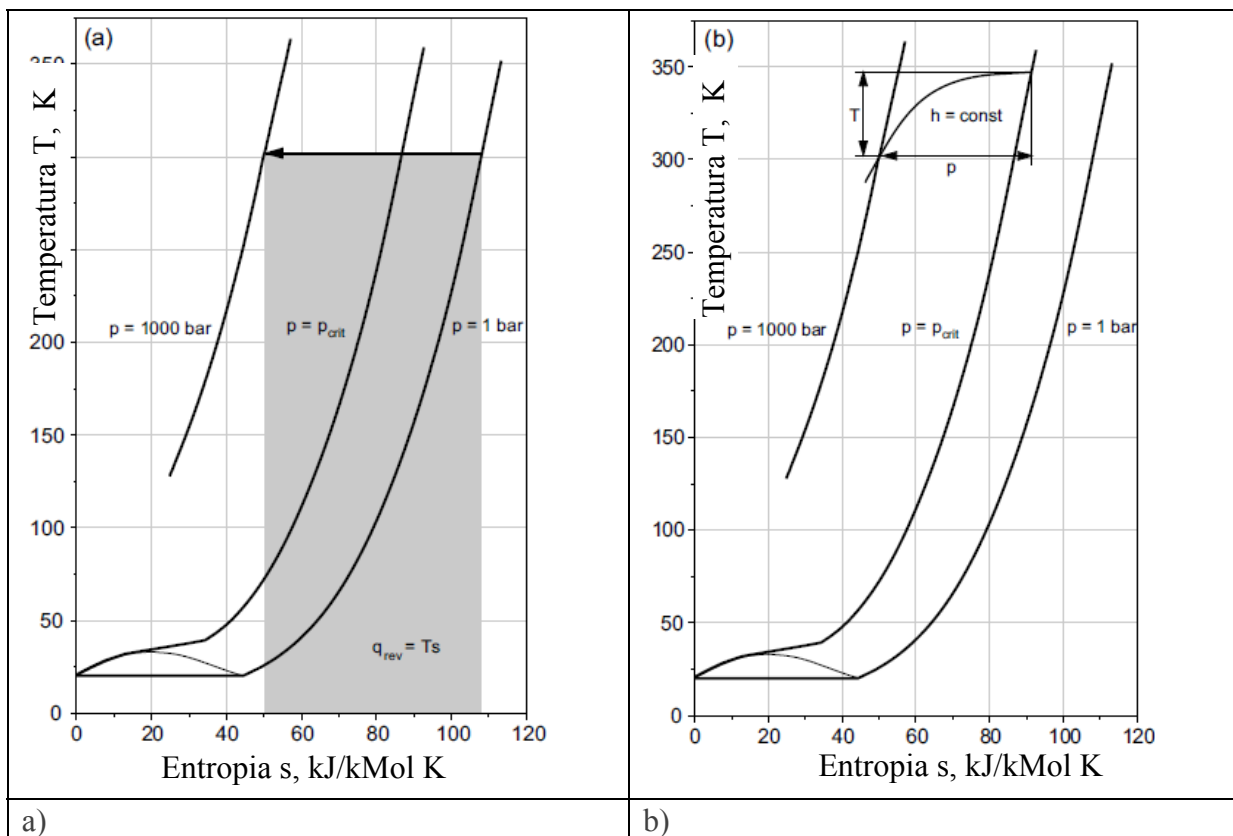


Figura 3. Diagrame T-s: a) compresiune de la 1 la 1000bar;
b) expansiune de la 1000 la 13 bar (1)

Compresiune este în general însoțită de o creștere a temperaturii, în timp ce extinderea conduce la o scădere a temperaturii. Din punct de vedere termodinamic procesul poate fi aproximată printr-o curgere adiabatică la care entalpia totală rămâne constantă. Schimbarea de temperatură este descrisă de coeficientul Joule - Thomson.

În intervalul de presiuni analizat, hidrogenul are un coeficient Joule - Thomson negativ, ceea ce înseamnă că temperatura crește la o scădere a presiunii. Expansiunea hidrogenului de la 1000 bar la 13 bar produce o creștere a temperaturii de aproximativ 50 K, (figura 3. b).

Comprimarea gazului în timpul umplerii rezervorului provoacă, de asemenea, creșterea temperaturii. Acest efect este chiar mai mare decât efectul Joule - Thomson. O simulare se poate face pornind de la prima lege a termodinamicii. Dacă se consideră rezervorul și butelia ca un sistem adiabatic închis, energiile interne ale celor două containere înainte și după procesul de umplere, sunt egale. Considerând numai vasul care urma să fie umplut ca un sistem adiabatic deschis, fluxul de entalpie în vas este egal cu creșterea energiei interne a acestuia.

Temperatura gazului din rezervor va crește considerabil în timpul procesului de umplere determinând containerul să se încălzească. Pentru ca recipientul umplut să se răcească până la temperatura ambiantă, presiunea gazului trebuie să scadă în consecință, lăsând astfel recipientul la temperatura ambiantă sub presiune de umplere impusă. Această pierdere a masei de umplere poate fi evitat printr-un așa-numit dispozitiv de umplere la rece, în care hidrogenul este răcit în timpul procesului de umplere într-un schimbător de căldură, de

exemplu cu azot lichid.

2.2 Rezervoare de stocare a hidrogenului sub presiune

Pentru stocarea hidrogenului sub presiune, gazul este comprimat de obicei la presiuni între 200 și 350 bari. În ultimii ani se folosesc deja presiuni de stocare de 700 bar și chiar mai mari. Astfel de presiuni enorme necesită atenție deosebită la alegerea materialelor, dimensionarea componentelor și la măsurile de siguranță.

Hidrogen are tendința de a fi adsorbit și de a disocia pe suprafața materialelor, apoi difuzează ușor în material și provoacă fragilizarea.

Materiale adecvate pentru aplicații de hidrogen sunt, în principal, oțeluri inoxidabile austenitice și aliajele de aluminiu (4).

În afară de recipientul propriu-zis, sistemul cuprinde supape de reducere a presiunii, conducte și senzori pentru controlul presiunii, temperaturii și etanșeității. Pentru certificare, sistemele de stocare trebuie să fie supuse unor teste extinse și să îndeplinească o serie de reglementări pentru vase sub presiune și sisteme de stocare (9). Sisteme de securitate electronice de monitorizare a presiunii, temperaturii și nivelului de umplere a rezervoarelor asigură monitorizarea și oprirea de urgență în cazul unor scurgeri.

Rezervoarele pentru înmagazinarea hidrogenului gazos sub presiune disponibile în comerț sunt în mod convențional din oțel.

Aceste așa-numite containere de tip I conferă proprietăți bune în ceea ce privește siguranța și rezistență, dar la o greutate relativ mare.

Caracteristicile tehnice ale acestor rezervoare sunt:

- presiuni de 200...300 bari
- volume nete: 2,5... 50 l
- volum de hidrogen conținut: 0,4...11,43 Nm³
- masa hidrogenului conținut: 0,04...1,03 kg
- densitatea masică de energie: 0,33...0,4 kWh kg⁻¹
- densitatea volumică de energie; 0,3...0,53 kWh dm⁻³

Pentru a reduce greutatea, containerele de oțel au fost înlocuite cu rezervoarele din compozit. Un strat interior subțire de metal (oțel sau aluminiu) asigură etanșeitățile de gaz. Stabilitatea este dată de un înveliș parțial (la tip II) sau complet (tip III) realizat din fibre de carbon. La containere de tip IV, învelișul este tot din materiale compozite cu fibre de carbon, rezultând un produs ușor dar și mai scump. Caracteristicile unor asemenea rezervoare comerciale utilizate pentru industria auto sunt indicate în tabelul 3.

Tabelul 3 Caracteristicile unor tipodimensiuni de rezervoare comerciale pentru hidrogen (1)

Volum net, dm³	34	50	100	36	30	120
Tip	III	III	III	IV	IV	IV
Presiune nominală, bar	350	700	700	350	700	700
Presiunea de încercare, bar	525	1050	1050	525	1050	1050
Greutatea rezervorului, kg	18	55	95	18	26	84
Volumul total, dm ³	50	80	150	60	60	200
Conținut de hidrogen, Nm ³	8,83	21,84	43,69	9,35	13,5	51,7
Masa de hidrogen, kg	0,79	1,96	5,83	0,84	1,21	4,65
Densitate hidrogen, la 25°C, kg m ⁻³	23,3	39,3	39,3	23,3	39,3	39,3
Proportie masică hidrogen, kgH ₂ kg ⁻¹	0,044	0,036	0,041	0,047	0,047	0,055
Proportia vol. de hidrogen, kgH ₂ dm ⁻³	0,016	0,025	0,026	0,014	0,021	0,023
Densitate masică energie, kWh kg ⁻¹	1,467	1,200	1,367	1,567	1,567	1,833
Densitatea vol. de energie, kWh dm ⁻³	0,533	0,833	0,867	0,467	0,700	0,767

Un exemplu de un rezervor de hidrogen comprimat pentru industria auto este prezentată în Figura 4 .

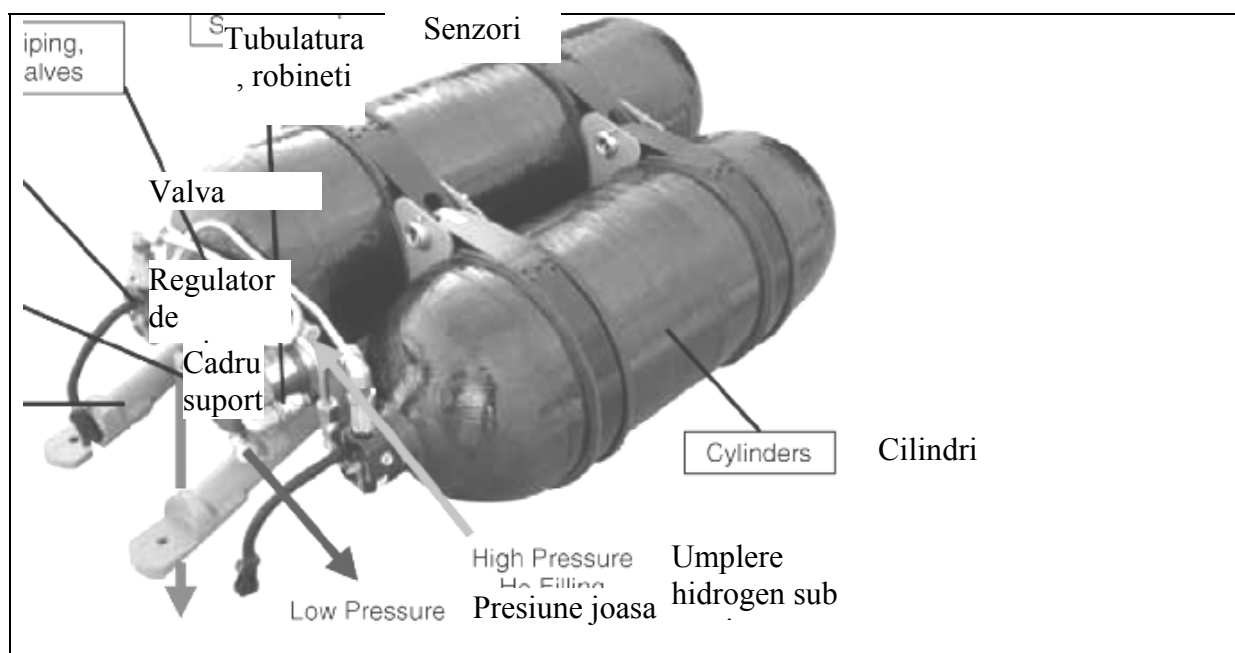


Figura 4. Rezervor pentru hidrogen sub presiune pentru industria auto (Dynetek Industries Ltd)

Cu materiale adecvate și cu o dimensionare corespunzătoare, stocarea de hidrogen gazos are loc într-un sistem închis și astfel hidrogenul poate fi depozitat, fără pierderi, pentru perioade lungi de timp.

2.3 Echipamente auxiliare pentru depozitarea și distribuția hidrogenului gazos la presiune ridicată

Distribuția de hidrogen gazos de la instalațiile de producție centralizate este, de obicei, efectuată cu mijloace de transport în containere mari sub presiune pe cale rutieră sau feroviară. Pentru a furniza cantități mari de hidrogen, modul cel mai economic este distribuția prin conducte (9).

Stațiile de alimentare cu hidrogen pentru vehiculele seamănă cu stațiile de alimentare de gaz natural. Regulamentele și certificările sunt derivate din aplicațiile care folosesc gaze naturale, dar sunt dezvoltate și reglementări specifice pentru utilizarea hidrogenului (5, 6). Deoarece gazul este umplut la un gradient de presiune, presiunea rezervorului trebuie să fie considerabil mai mare decât presiunea nominală a buteliei pentru a asigura un timp de umplere scurt.

Hidrogenul poate fi comprimat conform tehnologiilor utilizate și la alte gaze combustibile dar, datorită greutatei sale specifice reduse, în compresoarele mecanice apar pierderi mari în interiorul cilindrilor de compresie. Din aceste motive, compresoarele de hidrogen trebuie să îndeplinească cerințe tehnice specifice:

- Presiunile mari de până la 900 bari se pot obține folosind compresoare cu piston în mai multe etape;
- Pentru a asigura puritatea necesară a hidrogenului comprimat, inelele de piston trebuie să asigure autolubrifierea;
- Din considerente de securitate, aceste compresoare folosesc deseori ulei hidraulic;

- Pentru presiuni mai scăzute, sunt folosite compresoare cu membrane.
- În concepte noi și pentru aplicații speciale, compresoarele mecanice cu pistoane metalice se înlocuiesc cu lichide ionice, hidruri metalice sau compresoare electrochimice (9).

Din rezervorul de presiune ridicată, hidrogenul este introdus în sistemul de alimentare cu un gradient de presiune. Supraîncărcarea și supraîncălzirea sistemelor cisternă trebuie evitate prin măsuri de siguranță adecvate. Dozatoarele pentru realimentarea sistemelor de stocare auto seamănă cu dozatoare obișnuite de gaze naturale. Sunt deja disponibile cuplaje certificate pentru 350 și 700 bari. După conectare, etanșeitatea sistemului se verifică folosind un impuls de presiune. Dacă sistemul funcționează, sunt deschise supapele de umplere a rezervorului .

Așa cum am menționat, la umplerea unui rezervor, temperatura hidrogenului crește și provoacă încălzirea rezervorului la fiecare proces de umplere. După răcire la temperatura ambiantă, presiunea rezervorului coboară sub presiunea nominală, ceea ce conduce la o utilizare neeconomică a rezervorului.

Acest efect trebuie să fie eliminat prin umplere lentă sau prin disiparea rapidă a căldurii în mediul exterior. Prima soluție ar conduce la o creștere semnificativă a duratei de umplere care, pentru marea majoritate a aplicațiilor, nu poate fi acceptată, durata operației fiind limitată la doar câteva minute.

Din aceste motive, infrastructura stațiilor de umplere de gaz de înaltă presiune cuprinde dispozitive de umplere la rece, în care hidrogenul este răcit de un schimbător de căldură cu azot lichid. Dacă temperatura sistemului rezervor scade sub temperatura mediului ambiant, este necesar să se asigure că, după încălzirea la temperatura ambiantă, presiunea sistemului de alimentare nu depășește cu mai mult de 25 % presiunea nominală maximă admisă.

Timpul de umplere reprezintă o caracteristică importantă a infrastructurii de stocare și distribuție a hidrogenului gazos sub presiune. În cazul unui rezervor de gaz de hidrogen auto realimentarea durează câteva minute. Eficiența fluxului de energie poate fi apreciată după cum urmează:

- 10 kg de hidrogen conține energie de 1200 MJ;
- în cazul în care un rezervor este umplut în 5 min sau 300 s, procesul de umplere se caracterizează printr-o putere:

$$P=1200 \text{ MJ}/300 \text{ s}=4 \text{ MW}$$

Această valoare se apropie de cele care corespund realimentării cu benzină sau motorină și e mai mare decât potențialul de stocare a hidrogenului într-un mediu solid sau decât cel care corespunde reîncărcării unui acumulator electric.

Hidrogenul are o serie de caracteristici în comun cu gaz natural și poate fi amestecat cu acesta în orice proporție. Utilizarea amestecurilor de hidrogen și gaz natural H₂NG oferă mai multe avantaje în ceea ce privește infrastructura, depozitarea și utilizarea reprezentând o temă actuală de cercetare la nivel mondial. Se analizează eficiența utilizării unor motoare cu combustie internă care folosesc amestecuri de hidrogen și gaz natural, folosindu-se astfel experiența și infrastructura existentă pentru alimentarea cu gaz natural.

În afara efectului pozitiv de tranziție gradată între gaz natural și hidrogen, un astfel de amestec oferă avantaje în ceea ce privește reducerea emisiilor și îmbunătățiri ale procesului de ardere. Limitele de aprindere largi și viteza mare de propagare pentru flacăra de hidrogen au un impact pozitiv asupra arderii amestecului H₂NG care are densitatea de energie mai mare decât cea a gazelor naturale (7).

3. Stocarea hidrogenului in stare lichida

Comparativ cu gaze comprimate, densitatea gazelor lichefiate este considerabil mai mare. Pe de altă parte, lichefierea, depozitarea și manipularea lichidelor cu temperaturi de fierbere criogenice necesită un aport semnificativ de energie precum și rezervoare și infrastructuri complexe (sisteme de izolare cu vid, controlul și reglarea temperaturii și presiunii).

3.1 Lichefierea hidrogenului

Eficiența practică pentru lichefiere este situată în jur de 30 %, ceea ce înseamnă că aproximativ 20 ... 30 % din conținutul energetic al hidrogenului este necesară pentru procesul de lichefiere a acestuia.

În acest proces hidrogenul este mai întâi comprimat la circa 30 bari. Gazul este apoi răcit cu lichid azot la aproximativ 80 K. Între 80 și 30 K hidrogenul este răcit de turbine de expansiune. În acest stadiu este efectuată, de asemenea, trecerea de la orto - hidrogen la para - hidrogen, ceea ce înseamnă că energie suplimentară trebuie să fie disipată (para - hidrogen are un nivel de energie mai mic decât orto - hidrogen astfel încât în timpul lichefierii este nevoie de energie suplimentară pentru a converti orto - la para- hidrogen). Ultima parte a procesului de răcire la 30 la 20 K este realizată cu supape Joule - Thomson. Efectul pozitiv Joule - Thomson este folosit aici pentru a răci hidrogenul în timpul expansiunii.

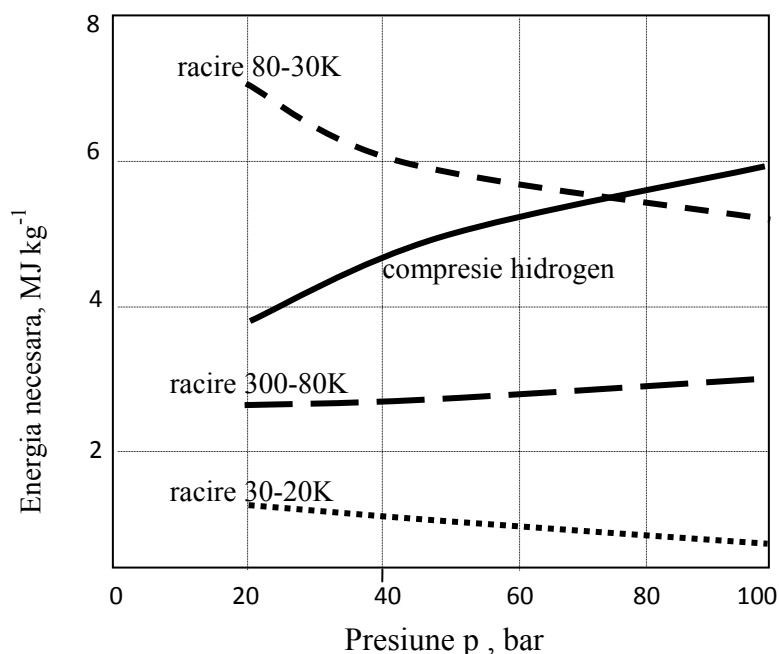


Figura 5 Energia necesară pentru diferitele etape ale lichefierii hidrogenului (8)

Figura 5 prezintă energia necesară pentru diferite etape ale procesului de lichefiere. Se constată că cel mai mare consum de energie este necesar pentru comprimare și răcirea de la 80 K la 30 K.

3.2 Rezervoare pentru hidrogen lichid

Stocarea hidrogenului lichid necesită sisteme de stocare extrem de sofisticate. Transferul de căldură în rezervor prin conducție, convecție și radiație trebuie să fie redus la

minimum. Prin urmare, vase izolate special constă într-un rezervor interior și un recipient exterior cu un strat de vid izolator între ele. Stratul de vid trebuie să inhibe conducția de căldură și convecția de căldură. Spațiul liber dintre recipiente este umplut cu izolație multistrat având mai multe straturi de folie de aluminiu alternativ cu fibre de sticlă pentru a evita radiația termică.

Cu toate acestea, din cauza inevitabilei scurgeri de căldură, hidrogenul se evaporă în recipient și ar putea să conducă la o creștere a presiunii. Rezervoare de hidrogen lichid trebuie să fie echipate întotdeauna cu un sistem de reducere a presiunii adecvat și cu supape de siguranță.

Pierderile prin evaporare în instalații de tancuri sunt undeva între 0,3 % și 3% pe zi. Instalațiile cu tancuri de mai mari au un avantaj ca urmare a unui raport mai redus între și volum (9).

Pentru vasele mari de transport este utilizată răcire activă cu azot lichid. Pentru a evita fragilizarea și difuzia, rezervoarele sunt realizate din materiale adecvate, cum ar fi din oțel inoxidabil și aliaje de aluminiu.

Oțelul inoxidabil austenitic este materialul cel mai frecvent utilizat pentru astfel de rezervoare deoarece își păstrează plasticitatea excelentă chiar și la temperaturi foarte scăzute și nu se fragilizează (temperatura de tranziție ductil-fragil este la oțelurile inoxidabile cu aproximativ 200°C mai redusă decât la oțelurile de uz general).

Pentru a elibera un debit mai mare de hidrogen, se instalează sisteme de încălzire care oferă un aport de căldură reglabil.

Rezervoarele lichide de hidrogen ating azi la densități de energie de 0,06 kgH₂ kg⁻¹ sau 2 kW h kg⁻¹. Densitatea de energie volumică ajunge la 0,04 kg H₂ dm⁻³ sau 1,2 kW h dm⁻³.

Infrastructura pentru rezervoare de hidrogen lichid este foarte complexă pentru a satisface cerințele ridicate de siguranță. Toate supapele, conductele, fittingurile și cuplajele trebuie să fie izolate cu vid și sunt realizate din materiale adecvate. Umplerea rezervoarelor este, de obicei, efectuată prin diferența de presiune, existând cercetări pentru producerea unor pompe pentru hidrogen lichid.

3.3 Sisteme de stocare hibridă

Sunt sisteme care combină cele două tehnologii de stocare prezentate anterior prin răcirea hidrogenului sub punctul de îngheț (-259 °C) la care se obține un amestec de hidrogen solid și lichid care asigură densități de energie mai mari. Această metodă necesită însă eforturi tehnologice mari pentru a aduce hidrogenul în vecinătatea punctului triplu (0,07 bar, 13,8 K). Tehnologia este încă în faza de laborator și necesită instalații speciale de răcire pe baza de heliu.

4. Comparație privind densitatea de energie

Dependența de presiune a densității și a densității volumetrice pentru hidrogenul comprimat gazos și hidrogenul lichefiat este prezentată în figura 6.

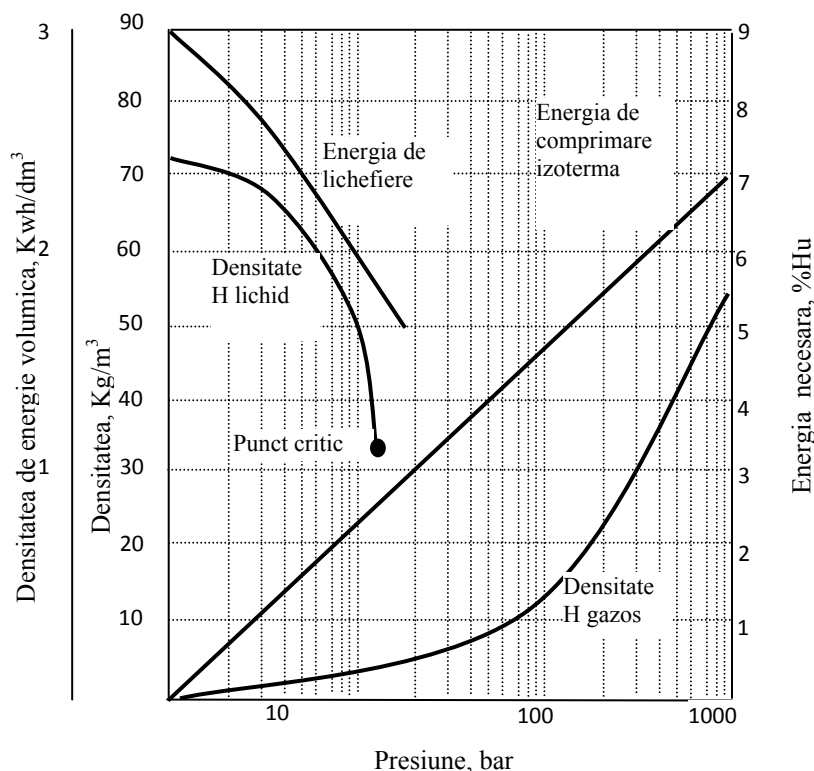


Figura 6. Dependenta densitatii de energie de presiune pentru rezervoare de hidrogen sub presiune si de hidrogen lichefiat (dupa 1)

Se constata ca:

- densitatea de hidrogen lichid depozitat la presiuni între 2 și 4 bari este cu cel puțin 50 % mai mare decât densitatea de hidrogen gazos stocat la 700 bari;
- dependenta de presiune a densitatii de LH₂ și GH₂ denotă limitele fizice ale densităților de stocare de hidrogen pur;
- densitatea maximă de energie volumica de hidrogen lichid la 2 bar este de 2,3 kW h dm⁻³,
- pentru hidrogenul gazos la temperatura camerei temperatură și 700 bar valoarea corespunzatoare este de 1,3 kW h dm⁻³;
- energia minima necesară pentru comprimarea și lichefierea izoterma a hidrogenului este de peste 30 % din valoarea calorică Hu respectiv de 120 MJ dm⁻³ (nu sunt luate in considerare eficiența proceselor care e în jur de 50 % pentru compresoare și în jur de 30 % pentru lichefiere).

5 Concluzii

- pentru subiectul temei, se concluzioneaza ca varianta cea mai accesibila si mai economica de stocare a hidrogenului presupune stocarea acestuia in forma pura;
- hidrogenul într-o formă pură poat fi stocat ca un gaz extrem de comprimat de până la 700 bar, lichefiat la temperaturi de -253 °C sau în formă hibridă;
- **stocare hidrogenului gazos** presupune un sistem închis, fără pierderi pe perioade lungi de timp;. rezervoarele și infrastructura pentru stocarea sub presiune necesită o atentie speciala în ceea ce privește alegerea materialului , dimensionarea și siguranța componentelor, dar procesul are o serie de similitudini cu tehnologiile uzuale aplicate de gaz natural comprimat;
- containerele de tipul IV realizate din materiale compozite sunt disponibile comercial la

- presiuni de 350 și 700 bar în care hidrogenul poate atinge densități de 23.3 kg m^{-3} (la 350 bar) și 39.3 kg m^{-3} (la 700 bar) și $25 \text{ }^\circ\text{C}$.
- sistemele pot atinge densități de energie de $1,8 \text{ kW h kg}^{-1}$ și $0,9 \text{ kW h dm}^{-3}$ la presiuni de 700 bari;
 - limită fizică a densității volumice de energie la 700 bar este de $1,3 \text{ kW h dm}^{-3}$;
 - energia necesară pentru comprimare este de până la 15% din energia combustibilului;
 - **stocarea hidrogenului lichid** permite densități mai mari de stocare (densitatea la 2 bar este $67,67 \text{ kg m}^{-3}$)
 - limita fizică a densității energiei volumetric la 2 bari este de 2.3 kW h dm^{-3} ;
 - punctul de fierbere foarte scăzut ($-253 \text{ }^\circ\text{C}$) face generarea de hidrogen lichid complexă și necesită 20 până la 30 % din conținutul de energie;
 - stocarea hidrogenului lichid pune probleme din punct de vedere tehnic necesitând rezervoare cu pereți dubli separați cu vid;
 - deoarece transferul de căldură nu poate fi redus la zero, hidrogenul se evaporă în recipientul provocând creșteri ale presiunii și temperaturii (pierderile sunt între 0,3 și 3% pe zi);
 - sistemele de stocare hibride se afla încă în faza de cercetare;
 - dintre cele două posibilități de stocare, se apreciază că, pentru stadiul actual, soluția de stocare a hidrogenului gazos sub presiune reprezintă varianta optimă. Rezervoarele comerciale pentru presiuni de 700 bar pot fi realizate în diferite variante constructive și la dimensiuni potrivite pentru înmagazinarea și distribuția unor cantități mari de hidrogen.

Bibliografie

1. M. Hirscher, *Handbook of Hydrogen Storage*, WILEY-VCH Verlag GmbH, 2010
2. R. A. Varin, T. Czujko, Z.S. Wronski, *Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage*, Springer Science, 2009
3. P. Corbo et al., *Hydrogen Fuel Cells for Road Vehicles*, Green Energy and Technology, Springer-Verlag, 2011
4. Zuttel, A. (eds) *Hydrogen as a Future Energy Carrier*, WILEY-VCH Verlag GmbH, 2008
5. GASEOUS HYDROGEN STATIONS IGC Doc 15/06/E Revision of Doc 15/96 and Doc 15/0 EUROPEAN INDUSTRIAL GASES ASSOCIATION AISBL
6. HYDROGEN CYLINDERS AND TRANSPORT VESSELS, IGC Doc 100/03/E, EUROPEAN INDUSTRIAL GASES ASSOCIATION
7. H. Eichslender, M. Klell, K., Schaffer, D., Leitner and M. Sartory, *Potential of Synergies in a Vehicle for Variable Mixture of CNG and Hydrogen*, SAE paper, 2009-01-1420
8. H. Quack, *Die Schlüsselrolle der Kryotechnik in der Wasserstoff Energiewirtschaft [Key Role of Cryotechnology in Hydrogen Energy Sector]*. Wissenschaftliche Zeitschrift der Technischen Universität Dresden, 50a, Volume 5/6, 2001, 112–117
9. A. Leon, (ed.) *Hydrogen technology, in Mobile and Portable Applications*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (2008), ISBN 9783540790273

ACTIVITATEA III.5

Elemente de proiectare pentru instalațiile de stocare a hidrogenului

A. Sisteme de stocare a hidrogenului sub formă de gaz comprimat

Tendențele actuale în dezvoltarea și proiectarea sistemelor de stocare a hidrogenului sunt în majoritate bazate pe gaz comprimat la înaltă presiune, denumit în engleză “Compressed Gas H₂ - CGH₂)

În funcție de modul de operare ale acestor sisteme se disting 3 tipuri fundamentale diferite (figura 1):

- Sistemele staționare destinate construcției depozitelor de mare capacitate, de obicei localizate în vecinătatea facilităților de producere a hidrogenului sau ca stații de distribuție
- Sistemele portabile sunt destinate transportului de hidrogen de la sistemele mari de depozitare la stațiile de distribuție
- Sisteme integrate on-board sunt concepute ca și rezervoare de combustibil pentru autovehicule care funcționează prin ardere hidrogenului sau pe baza celulelor de combustie pe bază de hidrogen

		
Staționar – destinat depozitelor de mare capacitate	Portabil – destinat transportului de aprovizionare	Integrat “on board” – pentru realizarea propulsiei autovehiculelor

Figura 1. Clasificarea sistemelor de stocare a hidrogenului sub forma de gaz comprimat (CGH₂).

În domeniul proiectării constructive se disting mai multe tendințe, unele generale altele corelate cu destinația echipamentului, staționar sau mobil.

În ceea ce privește tendințele generale se observă înlocuirea construcțiilor de tip monobloc, dintr-un singur strat de material, cu cele de tip stratificat, folosindu-se mai multe straturi de materiale, fiecare cu rol funcțional bine definit (creșterea rezistenței mecanice, realizarea interacțiunii cu hidrogenul etc.), astfel încât să poată fi crescută capacitatea fizică a rezervoarelor și crescută presiunea de hidrogen care poate fi realizată.

Referitor la destinația echipamentelor se distinge tendința de scădere a greutateii rezervoarelor mobile, fie ca sunt de tip portabil, fie că sunt integrate *on board* pentru propulsia automobilelor.

Având în vedere caracteristicile proiectului abordat cercetările privind principiile și variantele de realizare a instalațiilor de stocare s-au concentrat asupra instalațiilor de tip mobil.

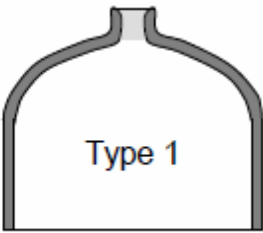
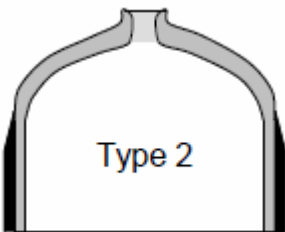
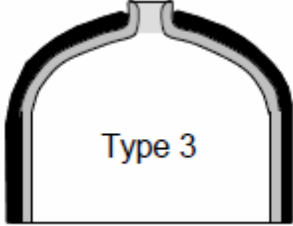
B. Echipamente mobile pentru stocarea hidrogenului

Sistemele mobile de stocare a hidrogenului beneficiază de experiența deja existentă în ceea ce privește stocarea/transportul altor gaze comprimate, fie tehnologice, fie de combustie. Buteliile de tip clasic folosite în acest scop sunt de obicei constituite din vase complet metalice (Tip 1, în figura 2 a).

Creșterea presiunii de comprimare a gazului se realizează prin ranforsarea parțială, în zona cilindrică a vasului metalic, astfel încât poate crește în mod semnificativ cantitatea de gaz stocat. Ranforsarea de face de obicei prin materiale compozite având matrice polimerică de tip termorigid armată cu fibre lungi, din sticlă sau carbon.

Ranforsarea completă pe întreaga suprafață a buteliilor, are ca efect simultan atât creșterea presiunii maxime de stocare care se poate realiza, cât și creșterea siguranței în funcționare, având în vedere că vasele de stocare sunt solicitate dinamic, iar rezistența la oboseală este un element important în dimensionare. În această situație buteliile se construiesc pornind de la un manșon (engl. *liner*), care este de fapt o butelie completă, peste care se înfășoară filamente de fibre de sticlă sau carbon (engl. *filament winding*), în prealabil impregnate în rășini polimerice, de obicei de tip termorigid. În cazul construcțiilor folosind manșoane, rolul structural al acestuia este mult redus, sarcinile mecanice fiind în mare parte preluate de către învelișul exterior din material compozit armat cu fibre.

Manșonul suport pentru înfășurare poate fi de tip metalic, de obicei din aliaj de aluminiu (Tip 3, figura 2c) sau mai nou manșonul este din material polimeric (Tip 4, figura 2d).

 <p>Type 1</p>	Vas complet metalic
 <p>Type 2</p>	Vas cu ranforsare din material compozit
 <p>Type 3</p>	Cu manșon <i>metalic</i> și înveliș complet din material compozit

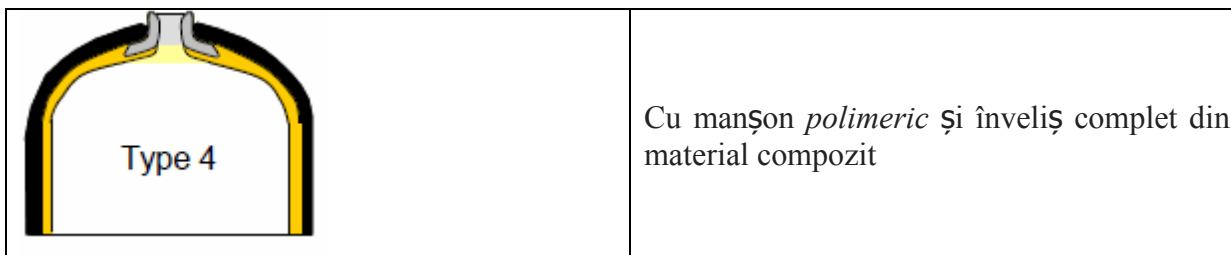


Figura 2. Tipuri constructive de rezervoare portabile [1].

Rezervoarele de tip 4 reprezintă tendința actuală de dezvoltare a sistemelor portabile de transport a hidrogenului. Construcția de principiu a unui asemenea rezervor se prezintă în figura 3. Astfel manșonul polimeric este prevăzut cu bosaje metalice, destinate conectării cu sistemele de umplere-golire. Manșonul polimeric reprezintă suportul pe care se realizează înfășurarea filamentelor de fibre, impregnate cu matrice polimerică. Folosirea manșonului polimeric realizează următoarele obiective:

- Reducerea greutății proprii a sistemului de stocare
- Eliminarea efectelor nefavorabile ale interacțiunii dintre hidrogen și aliajele metalice folosite în mod curent în fabricarea buteliilor (coroziune, fragilizare etc.)
- Scăderea costurilor de fabricație a buteliilor metalice

Dintre materialele cele mai folosite pentru fabricarea manșonului polimeric se pot aminti poliamidă (PA6) sau poliuretanul, ambele având proprietăți de barieră la infiltrarea hidrogenului, spre deosebire de polietilenă care nu prezintă asemenea calitate.

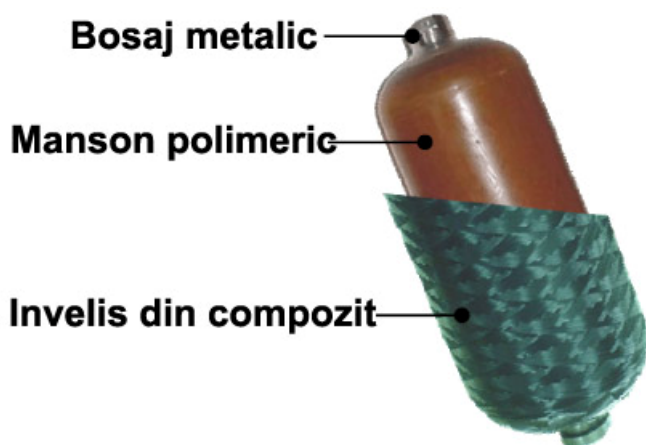


Figura 3. Construcția unui rezervor de Tipul 4 [1].

Principalele direcții actuale de cercetare pentru dezvoltarea rezervoarelor de tip 4 sunt următoarele:

1. Scăderea greutății și costurilor de fabricație/exploatare a sistemelor de stocare, pe baza următoarelor căi:
 - Optimizarea materialelor folosite
 - Evaluarea proceselor fizico-chimice produse în exploatare (încărcare, golire, deplasare etc.)
 - Extinderea folosirii materialelor pe bază de carbon cu cost redus
2. Reducerea cantității de material folosit prin utilizarea de senzori care să monitorizeze starea de funcționare a sistemului de stocare
3. Creșterea densității hidrogenului prin umplere și depozitare la temperaturi mai scăzute

O estimare a obiectivelor de dezvoltare a tehnologiilor de depozitare CGH₂ prin rezervoare de Tipul 4 se prezintă în graficul din figura 4.

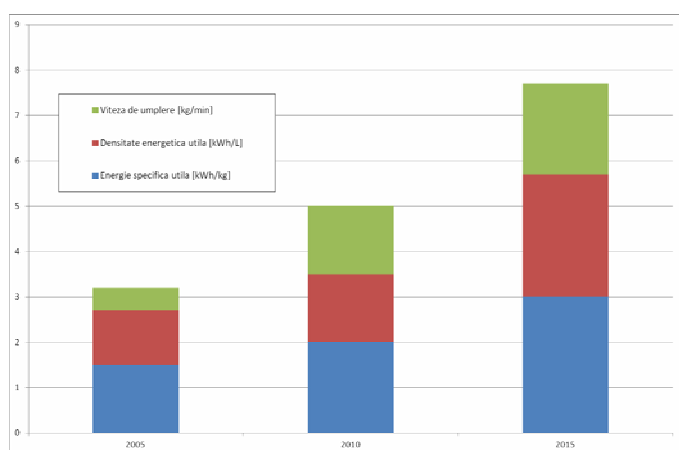


Figura 4. Obiectivele de dezvoltare a rezervoarelor de Tipul 4 [2].

Construcția principală a unei instalații complete de tip portabil folosind rezervoare de Tip 4 cu presiunea nominală de 70 Mpa (700 bar), este prezentată în figura 5. Sistemul este prevăzut cu conexiuni pentru umplere/golire, separate sau distincte, supape de descărcare a presiunii de tip automat și manuale, supape de aerisire, filtru pentru hidrogen, elemente de fixare mecanică pe un vehicul transportor, precum și un sistem interior regulator de presiune, prevăzut cu senzor de presiune, având rol de siguranță. Acesta poate bloca umplerea la depășirea valorii maxime de presiune acceptată, putând de asemenea activa evacuarea hidrogenului atunci când presiunea crește pe perioada depozitării.

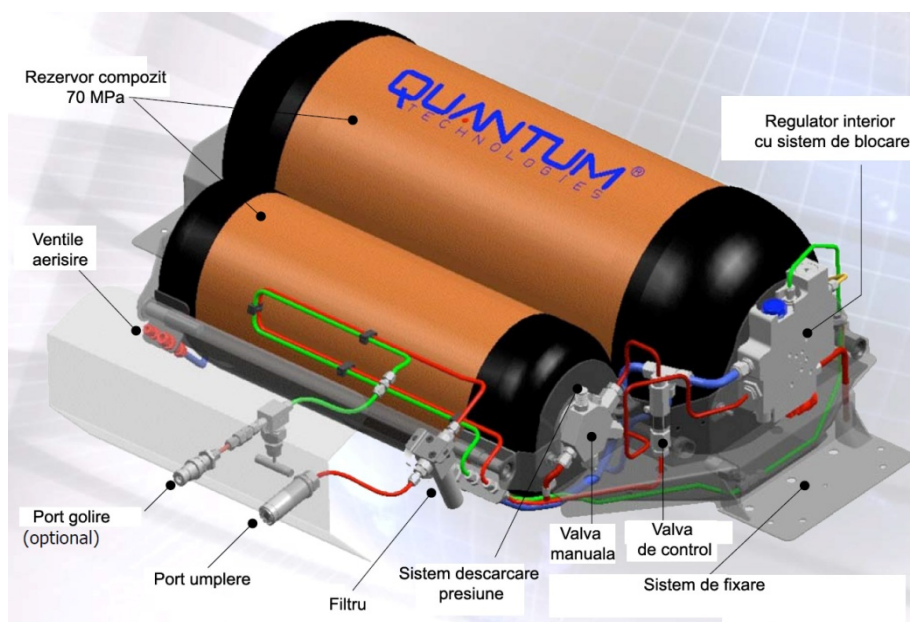


Figura 4. Construcția unui sistem portabil de stocare cu rezervoare de Tip 4 [2].

În ceea ce privește execuția propriu-zisă a învelișului exterior din materiale compozite procedeul tehnologic cel mai frecvent îl reprezintă înfășurarea de filamente de fibre (engl. *filament winding*), prezentat schematic în figura 5.

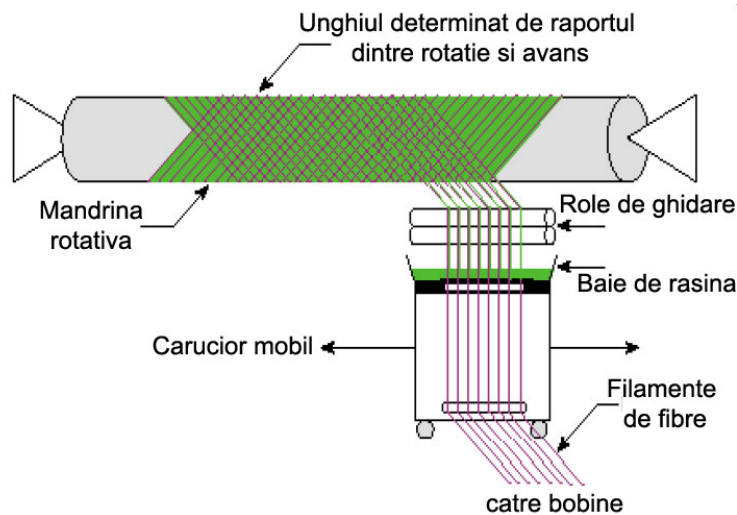


Figura 5. Principiul de realizare al înfășurării fibrelor (*filament winding*) [3].

Fabricarea efectivă a înfășurării (figura 5) se face prin alternarea straturilor înfășurate pe direcție elicoidală (engl. *helical winding*) cu cele perpendiculare (engl. *hoop winding*), positionate perpendicular pe axă, asemănător doagelor unui butoi. Înfășurarea straturilor cu filamente elicoidale se realizează la diverse unghiuri, prin modificarea raportului între viteza de rotație a mandrinei și avansul de deplasare a căruciorului mobil care deplasează capul de înfășurare. Figura 6 prezintă cele 2 tipuri de straturi, elicoidale și perpendiculare realizate prin înfășurare. Filamentele de fibră sunt de obicei preimpregnate cu rășini termorigide, astfel ca după înfășurare, în urma tratamentului termic (engl. *curing*) are loc formarea matricei compozitului.

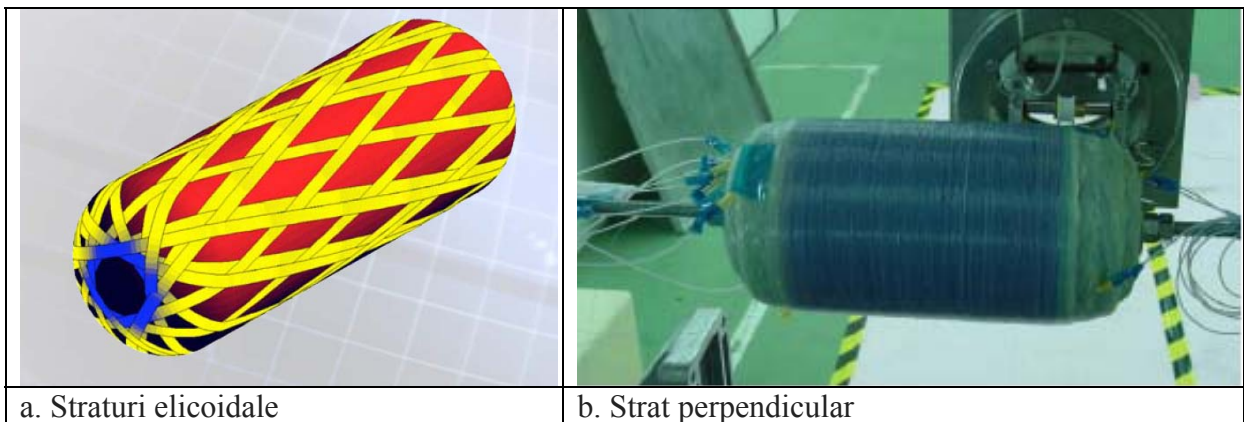


Figura 6. Straturi de filamente realizate prin înfășurare.

Procesul de proiectare a unui rezervor de hidrogen este un proces complex care presupune următoarele faze:

- Predimensionarea incintei rezervor
- Proiectarea constructivă și verificarea prin calcul numeric sau analitic din punctul de vedere al solicitărilor mecanice (statice și dinamice)
- Acțiuni de validare a soluției adoptate:
 - Încercări de rupere hidrostatică (engl. *hydrostatic burst*)

- Oboseală termică la temperaturi extreme
- Încercare la sarcini variabile în mediu ambiant
- Interacțiune cu medii acide
- Încercare la aprindere
- Penetrarea cu arme de foc
- Toleranță la defect
- Aplicarea accelerată a tensiunii mecanice
- Impact (engl. *drop test*)
- Permeabilitate la hidrogen
- Determinarea la ciclu încărcare-descărcare a hidrogenului
- Determinarea temperaturii de înmuiere
- Proprietățile de rezistență la tracțiune
- Proprietățile de rezistență la forfecare a matricei polimerice
- Verificarea proprietăților materialului pentru bosajele de conectare la instalațiile de umplere/golire

Incintele pentru stocarea subpresiune a hidrogenului sunt supuse certificării pe baza unor normative internaționale în funcție de presiunea maximă acceptată, conform tabelului 1.

Presiunea de stocare	Normativ de aprobare/conformitate
3,600 psi (250 bar)	NGV2-2000 (modified) DOT FMVSS 304 (modified)
5,000 psi (350 bar)	E.I.H.P. / German Pressure Vessel Code DBV P.18 NGV2-2000 (modified) FMVSS 304 (modified) KHK
10,000 psi (700 bar)	E.I.H.P. / German Pressure Vessel Code DBV P.18 FMVSS 304 (modified)

C. Calculul prin metode numerice a dimensiunilor constructive ale rezervoarelor de hidrogen

Calculul de verificare prin metoda elementului finit a unui rezervor de hidrogen sub presiune s-a făcut pentru următoarele condiții inițiale:

- Modelul rezervorului Tip 4, acesta fiind considerat varianta constructivă cea mai evoluată pentru rezervoarele portabile
- Presiunea de gaz maxim acceptată de 70 Mpa (700 bar), valoarea maximă acceptată actualmente prin normativele internaționale
- Manșonul interior al rezervorului din poliamidă 6 (PA 6 – Nylon 6)
- Stratul exterior aplicat prin înfășurare de filamente – fibră de carbon impregnată cu rășină epoxidică, proprietățile mecanice ale compozitului fiind considerate cele din tabelul 2
- Dimensiunile rezervorului corespunzător unor butelii cu largă utilizare pe instalațiile mobile, care permit înmagazinarea a aproximativ 30 kg de hidrogen:
 - o Diametrul părții cilindrice – 510 mm
 - o Înălțimea – 1950 mm
- Limita maximă de solicitare s-a considerat limita de curgere a stratului de compozit fibră carbon / rășină epoxidică, cu un coeficient de siguranță 2,35 conform prescripțiilor date de E.I.H.P (European Integrated Hydrogen Project)
- Cele 2 straturi ale buteliei de stocare au fost considerate după cum urmează:
 - o Grosimea manșonului de 10 mm, aceasta corespunzând unei bune etanșezări din punctul de vedere al împiedicării difuziei de hidrogen prin perete
 - o Grosimea stratului de compozit de 20 mm, din considerente tehnologice, aceasta pentru a permite înfășurarea unui număr suficient de straturi de filamente din fibre

Tabelul 2. Proprietățile compozitului fibră de carbon HM Vf=60%/ rășină epoxidică [4].

Proprietatea	U.M.	Valoare
Modulul lui Young 0°	GPa	85
Modulul lui Young 90°	GPa	85
Modul transversal în plan	GPa	5
Coef. Poisson	-	0,10
Rezistența mecanică la tracțiune 0°	MPa	350
Rezistența mecanică la compresiune 0°	MPa	150
Rezistența mecanică la tracțiune 90°	MPa	350

Rezistența mecanică la compresiune 90°	MPa	150
Rezistența mecanică la forfecare în plan	MPa	35
Deformația la rupere prin tracțiune 0°	%	0,40
Deformația la rupere prin compresiune 0°	%	0,15
Deformația la rupere prin tracțiune 90°	%	0,40
Deformația la rupere prin compresiune 90°	%	0,15
Deformația la rupere prin forfecare în plan	%	0,70
Coef. dilatație termică 0°	Strain/K	1,10
Coef. dilatație termică 90°	Strain/K	1,10
Coeficient exp. la umiditate 0°	Strain/K	0,03
Coeficient exp. la umiditate 90°	Strain/K	0,03
Densitate	g/cc	1,60

Pentru determinările prin calcul s-a folosit modulul Simulation al pachetului soft SolidWorks Modelul de calcul este reprezentat de un solid dublu stratificat, solidul interior reprezentând manșonul din poliamidă, iar cel exterior învelișul de material compozit. Imaginea modelului se prezintă în figura 7.

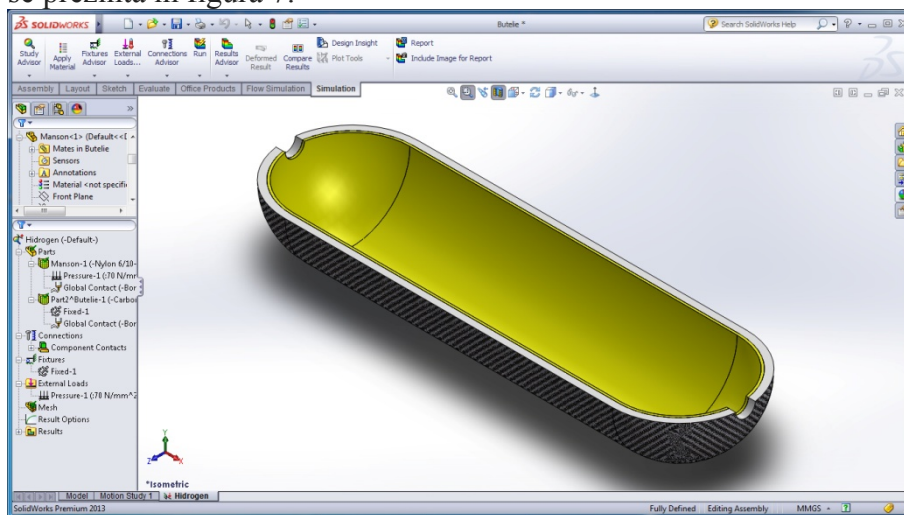


Figura 7. Modelul de calcul al rezervorului de Tipul 4.

În figura 8 sunt reprezentate proprietățile celor 2 straturi ale modelului care au fost introduse în modelul de calcul.

a. Stratul de compozit carbon Vf=60% / rășină epoxidică

b. Manșonul interior PA6

Figura 8. Proprietățile celor 2 straturi ale modelului.

Sarcina aplicată suprafeței interioare a buteliei corespunde unei presiuni normale pe suprafață de 70 MPa (figura 9).

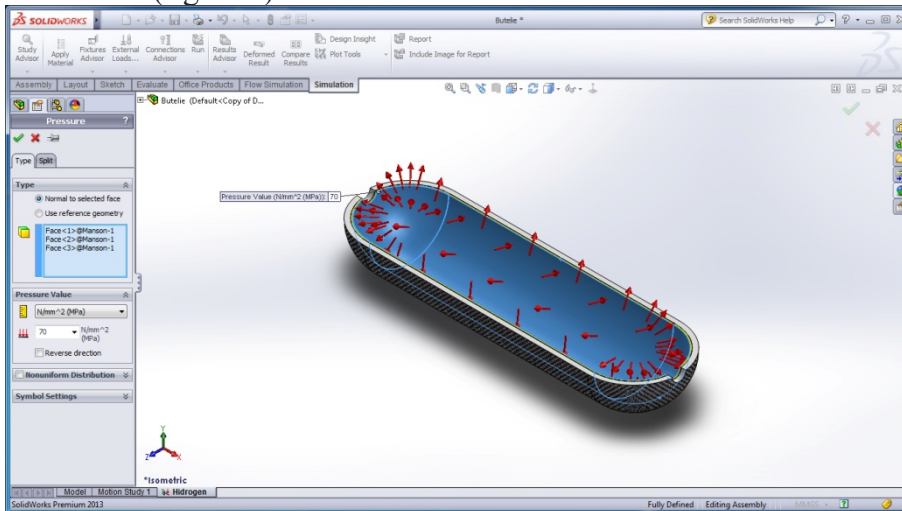


Figura 9. Presiunea interioară aplicată modelului.

În figura 10 este reprezentat modul de discretizare a modelului solid pentru calculul tensiunilor.

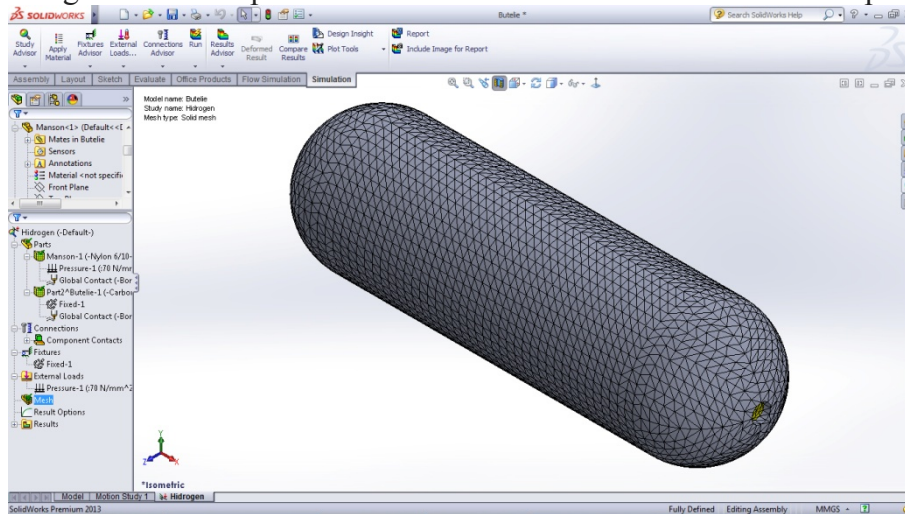


Figura 10. Discretizarea modelului de calcul.

În urma calculului câmpului de tensiuni, rezultă configurațiile din figurile 11 și 12. Au fost reprezentate valorile de tensiune echivalentă după ipoteza lui Von Mises.

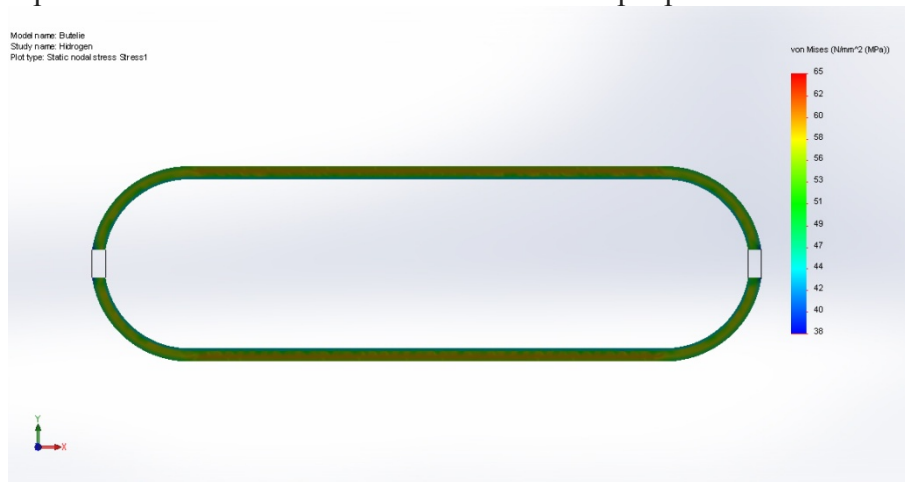


Figura 11. Aspectul general al câmpului de tensiune.

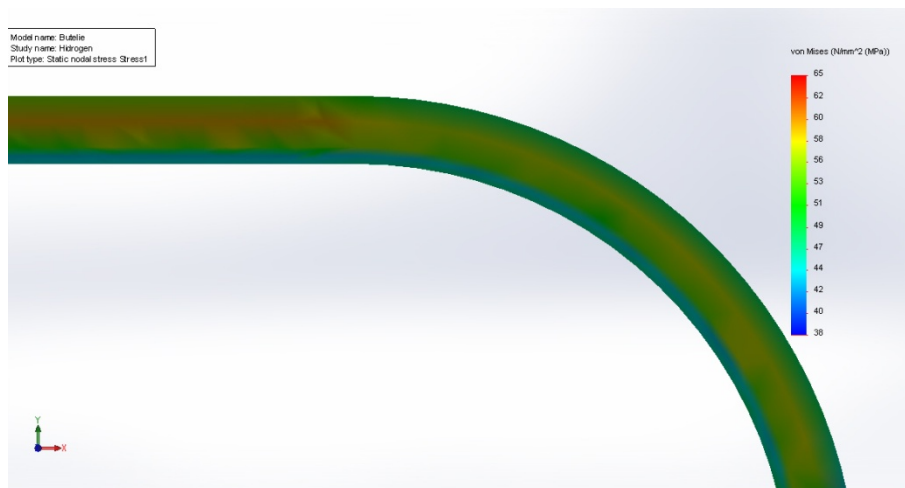


Figura 12. Aspectul câmpului de tensiune - detaliu.

Așa cum se poate observa valorile maxime rezultate se situează la valoarea de 65 MPa, ceea ce asigură față de rezistența la rupere la tracțiune a materialului de 350 MPa un coeficient de siguranță de aproximativ 5,4, mult superior valorii de 2,35 cerut de normative.

De asemenea analiza detaliului din figura 12 permite câteva concluzii interesante:

- Zona cilindrică a rezervorului este mai solicitată decât cea a domului care închide cilindrul
- Așa cum era de așteptat stratul interior reprezentat de manșon este mai puțin solicitat, fiind mai puțin rigid, el transferă sarcina către stratul exterior de compozit, care este mult mai rigid.
- Solicitarea maximă apare la spre interiorul și mijlocul stratului de compozit, în zonele marginale solicitarea fiind mai redusă, ceea ce confirmă unele rezultate din bibliografia studiată.

Rezultatele de calcul prin metoda elementelor finite prezintă un grad ridicat de încredere, similar rezultatelor obținute de diverși autori, ele putând constitui baza teoretică a dimensionării unor rezervoare de stocare a hidrogenului din material compozit în măsura validării prin încercări experimentale.

Bibliografie

- [1] F. Nony, D. Lemoine, P. Combe, S. Villalonga - New Generation of Full Composite Vessels for 70MPa Gaseous Hydrogen Storage, Palm Springs, CA, USA Nov. 2009
- [2] K. Newell - Low Cost, High Efficiency, High Pressure Hydrogen Storage, DOE Hydrogen, Fuel Cells & Infrastructure Technologies Program Review, Quantum Technologies Inc. Irvine, CA, 2004.
- [3] M. Madhavi, K.V.J.Rao, K.Narayana Rao - Design and Analysis of Filament Wound Composite Pressure Vessel with Integrated-end Domes, Defence Science Journal, Vol. 59, No. 1, January 2009, pp. 73-81
- [4] http://www.performance-composites.com/carbonfibre/mechanicalproperties_2.asp

CONCLUZII

- Apa de mare, cu sau fără sulfuri, prezintă o conductanță specifică redusă, motiv pentru care este improprie pentru a fi utilizată la alimentarea reactoarelor electrochimice pentru obținerea hidrogenului,

- Prezența sulfurilor în apa de mare conduce la diminuarea activității electrocatalitice a catozilor pe bază de platină utilizați în reactoarele electrochimice pentru obținerea hidrogenului,

- Randamentele de curent și energetice obținute în reactoarele electrochimice cu electroliți solizi sunt ridicate, motiv pentru care reprezintă o soluție viabilă în cadrul proiectului,

- Întrucât pentru reactoarele sus-menționate alimentarea se face cu apă distilată/demineralizată, soluția adoptată este de a folosi apa rezultată din pila de combustie H₂/aer, folosită la generarea energiei electrice,

- În cazul utilizării reactoarelor electrochimice cu soluție de electrolit, soluția de intensificare a procesului de generare a hidrogenului este folosirea vectorilor de protoni (amine) în calitate de catalizatori,

- Dacă electroliza apei se realizează în mediu alcalin, activitatea catalitică cea mai ridicată pentru reacția catodică de degajare a hidrogenului o prezintă platina, însă, din cauza prețului prohibitiv nu poate fi utilizată pe scară industrială. Platina poate fi înlocuită cu metale nenobile, cum ar fi nichelul, care este rezistent la coroziune în mediu alcalin,

- Activitatea electrocatalitică a nichelului poate fi îmbunătățită suplimentar prin creșterea suprafeței specifice active și/sau prin dopare cu metale tranziționale cum ar fi Mo, Sn sau Ti, când se observă efecte sinergetice,

- În cazul reacției anodice de degajare a oxigenului, materialele electrocatalitice care s-au impus sunt oxizii de cobalt cu structură spinelică, respectiv oxizii micști cu structură perovskitică. Deoarece oxizii spinelici sunt semiconductori, îmbunătățirea activității catalitice se poate face prin depunerea sau suportarea acestora pe o suprafață conductoare de tipul carbonului, care să asigure un transfer de electroni rapid,

- Electroliza apei cu membrană schimbătoare de protoni este o tehnologie promițătoare, dar cu un preț de cost ridicat. Componentele care duc la creșterea prețului

electrolizoarelor sunt în principal membrana Nafion, electrocatalizatorii pe bază de metale nobile (Pt, Ir, Ru), cerințele de puritate avansată a apei de alimentare,

- Eficiența electrolizoarelor cu membrană schimbătoare de protoni este în mare măsură limitată de cinetica lentă a reacției de degajare a oxigenului. Ca urmare, cercetările se axează în special pe găsirea unor materiale catalitice capabile să accelereze viteza reacției anodice.

- Catalizatorul cel mai eficient pentru reacția de degajare a oxigenului este oxidul de ruteniu, dar datorită instabilității sale în condițiile de pH și potențial este necesară înlocuirea sau stabilizarea acestuia cu un alți oxizi, cum ar fi oxidul de iridiu,

- Pilele de combustie H_2/O_2 echipate cu electrolit polimer solid reprezintă în momentul actual o tehnologie matură, fiind capabile să înlocuiască cu succes unele dintre tehnologiile actuale folosite pentru producerea energiei electrice,

- Pentru eficientizarea acestor tipuri de pile de combustie este necesar să se realizeze minimizarea pierderilor ireversibile de energie ce apar în timpul funcționării acestora, cât și o reducere a prețului de cost al întregului sistem,

- Minimizarea suprapotențialelor se poate realiza prin: dezvoltarea de noi tipuri de catalizatori, optimizarea structurii straturilor catalitice, dezvoltarea de noi tipuri de membrane cu rezistențe interne minime; minimizarea rezistențelor de contact; optimizarea modului de alimentare cu combustibil și respectiv a modului în care sunt evacuați produșii de reacție.

- O problema importantă este reprezentată de modul în care sunt dezvoltate câmpurile de curgere care joacă un rol dublu asigurând atât alimentarea cu combustibil / oxidant, evacuarea produșilor de reacție cât și rolul de colectori de curent / placi bipolare,

- În cazul considerat în proiect este necesar ca ansamblul pililor de combustie să producă 24 V și o putere de 1.2 kW, ținând cont de faptul ca fiecare pilă de combustie individuală furnizează o tensiune de 0.8V și o densitate maximă de curent de 0.8 A cm^{-2} .

- Pentru construcția pilei este nevoie de 30 pile de combustie individuale, fiecare având o suprafață activă a electrozilor de 62.5 cm^2 . În cazul în care sistemul trebuie să furnizeze puterea maximă pentru o perioadă de trei zile, înainte de realimentarea cu hidrogen, acesta necesită 246.57 L hidrogen depozitat la presiunea de 200 atm. De asemenea, în cele trei zile de funcționare stack-ul produce o cantitate de 36.3 L apă pură, ceea ce constituie o rezervă utilă de apă pentru reactorul electrochimic pentru producerea hidrogenului,

- Varianta cea mai accesibilă și mai economică de depozitare a hidrogenului presupune stocarea acestuia în forma pură,

- Hidrogenul într-o formă pură poate fi stocat ca un gaz extrem de comprimat de până la 700 bar, lichefiat la temperaturi de $-253 \text{ }^\circ\text{C}$ sau în formă hibridă,

- Stocare hidrogenului gazos presupune un sistem închis, fără pierderi pe perioade lungi de timp,
- Rezervoarele și infrastructura pentru stocarea sub presiune necesită o atenție specială în ceea ce privește alegerea materialului, dimensionarea și siguranța componentelor, dar procesul are o serie de similitudini cu tehnologiile uzuale aplicate de gaz natural comprimat,
- Containerele de tipul IV realizate din materiale compozite sunt disponibile comercial la presiuni de 350 și 700 bar, la care hidrogenul poate atinge densități de 23.3 kg m^{-3} (la 350 bar) și 39.3 kg m^{-3} (la 700 bar) și $25 \text{ }^\circ\text{C}$,
- Sistemele pot atinge densități de energie de $1,8 \text{ kW h kg}^{-1}$ și $0,9 \text{ kW h dm}^{-3}$ la presiuni de 700 bari,
- Limită fizică a densității volumice de energie la 700 bar este de $1,3 \text{ kW h dm}^{-3}$; energia necesară pentru comprimare este de până la 15% din energia combustibilului,
- Stocarea hidrogenului lichid permite densități mai mari de stocare (densitatea la 2 bar este $67,67 \text{ kg m}^{-3}$),
- Limita fizică a densității energiei volumetric la 2 bari este de 2.3 kW h dm^{-3} , punctul de fierbere foarte scăzut ($-253 \text{ }^\circ\text{C}$) face generarea de hidrogen lichid complexă și necesită 20 până la 30 % din conținutul de energie,
- Stocarea hidrogenului lichid pune probleme din punct de vedere tehnic necesitând rezervoare cu pereți dubli separați cu vid,
- Deoarece transferul de căldură nu poate fi redus la zero, hidrogenul se evaporă în recipient, provocând creșteri ale presiunii și temperaturii (pierderi între 0,3 și 3% pe zi),
- Dintre cele două posibilități de stocare, se apreciază că, pentru stadiul actual, soluția de stocare a hidrogenului gazos sub presiune reprezintă varianta optimă. Rezervoarele comerciale pentru presiuni de 700 bari pot fi realizate în diferite variante constructive și la dimensiuni potrivite pentru înmagazinarea și distribuția unor cantități mari de hidrogen,
- Zona cilindrică a rezervorului este mai solicitată decât cea a domului care închide cilindrul,
- Așa cum era de așteptat stratul interior reprezentat de manșon este mai puțin solicitat, fiind mai puțin rigid, el transferă sarcina către stratul exterior de compozit, care este mult mai rigid,
- Solicitarea maximă apare la spre interiorul și mijlocul stratului de compozit, în zonele marginale solicitarea fiind mai redusă, ceea ce confirmă unele rezultate din bibliografia studiată.

**WORKSHOP DE PREZENTARE A REZULTATELOR OBTINUTE ÎN CADRUL
PROIECTULUI**

Timișoara 4 – 7 noiembrie 2013

WORKSHOP

3rd regular meeting of the international team of the project

Hydrogen production from Black Sea water by sulfide-driven fuel cell – HYSUFCEL

	Monday November 04, 2013	Tuesday November 05, 2013	Wednesday November 06, 2013	Thursday November 07, 2013
Morning 09.00 – 12.40	Guests arrival	Opening speech 09.00 – 09.20 <ul style="list-style-type: none"> • Prof. N. Vaszilcsin, project team leader 09.20 – 10.00 <ul style="list-style-type: none"> • Prof. V. Beschkov, project coordinator (Institute of Chemical Engineering, Bulgarian Academy of Sciences) 10.00 – 10.40 <ul style="list-style-type: none"> • Prof. DSc. Tamaz A. Marsagishvili (Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry, Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, Georgia) 10.40 – 11.10 <ul style="list-style-type: none"> • Assoc. Prof. Dr. Florica Manea (UPT) 11.10 – 11.40 Coffee break 11.40 – 12.10: <ul style="list-style-type: none"> • Assoc. Prof. Dr. A. Kellenberger (UPT) 12.10 – 12.40: <ul style="list-style-type: none"> • Assist. Prof. Dr. Narcis Duteanu (UPT) 	Opening speech 10.00 – 10.15 <ul style="list-style-type: none"> • Prof. V.-A. Serban, rector of UPT 10.15 – 11.00 <ul style="list-style-type: none"> • Prof. Dr. Galina Shtereva (Institute of Oceanology “Fridtjof Nansen”, Marine Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, Varna, Bulgaria) 11.00 – 11.30 <ul style="list-style-type: none"> • Assoc. Prof. Dr. Mircea Nicoara (Univerisity Politehnica of Timisoara, Materials and Manufacturing Engineering) 11.30 – 12.00 Coffee break 12.00 – 12.40: <p style="text-align: center;">Closing remarks & Future actions</p>	Guests departure
Lunch 13.00 – 15.00				
Afternoon 15.00 – 18.00		15.00 – 16.00 <ul style="list-style-type: none"> • Department of Applied Chemistry and Anorganic Compounds and Environment Engineering 16.00 – 18.00 <ul style="list-style-type: none"> • Roundtable and discussions 	15.00 – 16.00 <ul style="list-style-type: none"> • Laboratories visit at the Department of Materials and Manufacturing Engineering 16.00 – 18.00 <ul style="list-style-type: none"> • Roundtable and discussions 	
Evening 18.00 – 20.00		Dinner	Dinner	

Demonstrație practică în Laboratorul de Electrochimie, Coroziune și Inginerie electrochimică (de la stânga la dreapta: Prof.dr. Tamaz Marsagishvili – cooronator partener Georgia (State University Tbilisi), Prof.dr.ing. Nicolae Vaszilcsin – coordonator partener Romania (Universitatea Olitehnica Timisoara), Prof.dr. Venko Beshkov – coordonator general proiect (Academia de Științe din Bulgaria)).



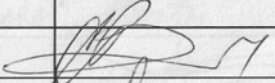
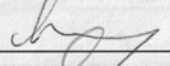

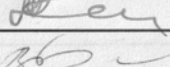
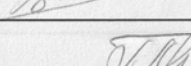
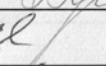
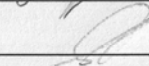
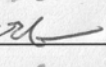
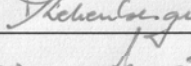
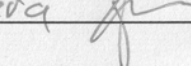
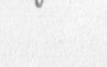
LIST OF PARTICIPANTS

WORKSHOP

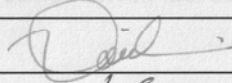
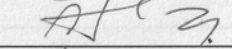
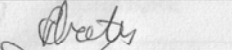
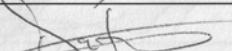
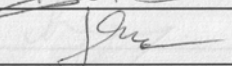
3rd regular meeting of the international team of the project Hydrogen production from Black Sea water by sulfide-driven fuel cell –

HYSULFCEL **BS-ERANET 7-046/2011**

05.11.2013

NR.CRT.	NAME, SURNAME	INSTITUTION	SIGNATURE
1	Serafim VLAEV	Bulg. Acad. Sci Inst. Chem. Engng	
2	Flavia MANEA	"Politehnica" University of Timisoara	
3	NICOLAI MIRCEA	— 11 —	
4	RADU AUREL	— 11 —	
5	VENKO BESHKOV	Insh. Chem. Eng. Bulg. Acad. Sci.	
6	Galina Shtereva	Institute of Oceanology - BAS	
7	Elena RAZKAZOVA-VELKOVA	Institute of Chemical Eng. - BAS	
8	Martin Martshev	Institute of Chem. Eng.	
9	Tamaz Martsagishvili	Institute of Inorg. Chem. and Electrochem.	
10	Andrea KELLENBERGER	Politehnica University Timisoara	
11	Casmin Locovei	Politehnica University Timisoara	

LIST OF PARTICIPANTS

NR.CRT.	NAME, SURNAME	INSTITUTION	SIGNATURE
12	VASZILCSIN NICOLAE	Politehnica University of Timisoara	
13	SERBAN VIOREL-AUREL	Politehnica University of Timisoara	
14	CRETU RALUCA	POLITEHNICA UNIVERSITY of TIMISOARA	
15	DUTEANU Narcis	- II - II - II -	
16	DAN MIRCEA LAURENTIU	- II - II - II -	
17			
18			
19			
20			

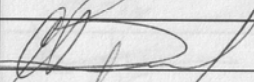
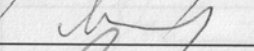


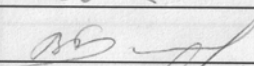
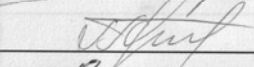
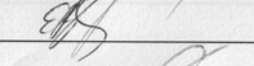
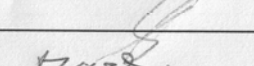
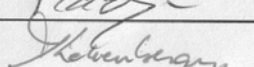
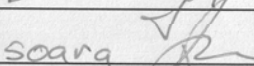
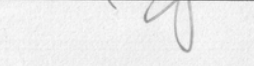
LIST OF PARTICIPANTS

WORKSHOP

3rd regular meeting of the international team of the project Hydrogen production from Black Sea water by sulfide-driven fuel cell –

HYSULFCEL **BS-ERANET 7-046/2011**

06.11.2013

NR.CRT.	NAME, SURNAME	INSTITUTION	SIGNATURE
1	Serafim VLAEV	Bulg. Acad. Sci. Inst. Chem. Engineering	
2	Floarea MANEA	"Politehnica" University of Timisoara	
3	NICOLAE MIRCEA	— // —	
4	RĂDUTĂ AUREL	— // —	
5	VENKO KESCHKOV	Bulg. Chem. Eng. Bulg. Acad. Sci.	
6	Galina Shterova	Institute of Oceanology - BAS	
7	Elena Rozakova - Velkova	Institute of Chemical Eng. BAS	
8	MARTIN MARTINOV	Institute of Chem. Eng.	
9	Tamaz Martegolvidi	Inst. of Inorg. Chem. and Elec.	
10	Andrea KELLENBERGER	Politehnica University Timisoara	
11	Cosmin Locovei	Politehnica University Timisoara	



Networking
on Science and Technology
in the Black Sea Region



LIST OF PARTICIPANTS

NR.CRT.	NAME, SURNAME	INSTITUTION	SIGNATURE
12	VASZILCSIN NICOLAE	Politehnica University of Timisoara	<i>[Signature]</i>
13	SERBAN VIOREL-AUREL	Politehnica University of Mures	<i>[Signature]</i>
14	CRETU RALUCA	POLITEHNICA UNIVERSITY OF TIMISOARA	<i>[Signature]</i>
15	DIJEANIS Narcis	- - - -	<i>[Signature]</i>
16	DAN MIRCEA LAURENTIU	- - - -	<i>[Signature]</i>
17			
18			
19			
20			

Lucrări prezentate:

1. ACHIEVEMENTS AND PLANS, **V. Beschkov**, El. Razkazova-Velkova, M. Martinov
Institute of Chemical Engineering, Bulgarian , Academy of Sciences, 1113 Sofia, Bulgaria
2. DESIGN OF POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL, **Duteanu Narcis**, Universitatea
Politehnica Timișoara
3. ANALYSIS OF AVAILABLE DATA ON THE COMPOSITION OF THE BLACK SEA
WATERS, **Andrea Kellenberger**, Universitatea Politehnica Timișoara
4. VOLTAMMETRIC/AMPEROMETRIC DETECTION OF SULFIDE IN SIMULATED
SEAWATER USING BORON-DOPED DIAMOND AND CARBON NANOFIBER-EPOXY
COMPOSITE ELECTRODES, **Florica Manea**, Universitatea Politehnica Timișoara
5. HYDROGEN PRODUCTION FROM BLACK SEA WATER BY SULFIDE-DRIVEN FUEL
CELL HYSULFCEL, **T.Marsagishvili**, State University of Tbilisi, Georgia
6. STUDY OF THE INFLUENCE OF HYDROGEN SULFIDE UPON MATERIALS USED ON
EQUIPMENT FOR HYDROGEN STORAGE, Mircea Nicoara, Universitatea Politehnica Timișoara
7. SULFIDE-DRIVEN FUEL CELL. CHOICE OF CONSTRUCTION AND ELECTRODES,
E. Razkazova-Velkova, M. Martinov, V. Beshkov, Institute of Chemical Engineering, Bulgarian ,
Academy of Sciences, 1113 Sofia, Bulgaria
8. HYDROCHEMICAL STRUCTURE OF
BLACK SEA, **Galina Shtereva**, Institute of Oceanology Varna, Bulgaria
9. A SULFIDE-DRIVEN FUEL CELL: THE CATHODE CELL WITH EJECTOR MIXER
PART 2. DOUBLE DENSITY MESH, **Serafim Vlaev**, Institute of Chemical Engineering, Bulgarian ,
Academy of Sciences, 1113 Sofia, Bulgaria

(Toate prezentările sunt afișate pe site-ul proiectului)

ADRESĂ SITE PROIECT:

**Producerea hidrogenului din apa Marii Negre cu ajutorul
pilelor de combustie (HYSULFCEL)**

**BS ERA.NET ID 31 /2011
Contract nr. 7-046/2011**

http://www.chim.upt.ro/Facultatea-de-Chimie-Industriala-si-Ingineria-Mediului_ERANET-HYSULFCEL_Iie.html