

Curs 11

Energia apei mărilor și oceanelor

Sub denumirea de energia apei mărilor și oceanelor sunt cuprinse următoarele forme de energie:

- a valurilor,
- a mareelor sau mareomotrică,
- a curenților marini,
- a diferențelor de temperatură între straturile de adâncime și cele de suprafață sau mareotermică.

Apa mărilor și oceanelor poate fi considerată, de asemenea o resursă energetică în măsura în care ea poate folosi ca materie primă pentru obținerea hidrogenului sau a extragerii deuteriului.

Mările și oceanele dispun de rezerve energetice uriașe datorită agitației continue a apei. Valurile, mareele și curenții marini sunt tentații permanente pentru cercetări însă până în zilele noastre realizările practice nu au atins un grad deosebit de dezvoltare.

Pe oceane și mări, mișcarea maselor de apă se face sub impactul a trei agenți naturali, dintre care cel mai important este radiația solară. Cel de al doilea ca importanță este atracția gravitațională a soarelui și a lunii și în final mișcarea de rotație a pământului. Combinația acestor trei surse de perturbare acționând asupra maselor de apă, modelează mările și oceanele, dându-le imaginea cunoscută: tulburată de valuri, gonite de vânt, tălăzuite de maree, străbătută de curenți tectonici, învelită cu un strat de apă caldă peste adâncurile reci și pline de săruri dizolvate.

O estimare a disipării puterii în acest domeniu, al planetei noastre, scoate în evidență marea rezervă energetică a potențialului termic de $4 \cdot 10^{10}$ MW al valurilor și $2,7 \cdot 10^6$ MW al mareelor. O hartă a estimării puterii valurilor în sensul utilizării lor economice ca sursă de energie este prezentată în figura 8.1.



Figura 8.1. Puterea valurilor mai mare de 15 kW m^{-1} capabilă de a genera energie la prețuri competitive.

Energia cinetică a valurilor este obținută pe seama vântului, prin transfer. Odată ce valul a atins viteza vântului, transferul încetează. Procesul este continuu, astfel că mișcarea valurilor pune în mișcare suprafața oceanelor și mărilor, modificându-și neîncetat diferențele față de un oarecare nivel de referință.

Dintre aceste rezerve, stăpânirea gradientului termic al apei oceanelor este relativ cel mai ușor de realizat, prezentând constanță. La fel curenții marini și mareele, dar aceste forme sunt legate de locuri privilegiate. În schimb valurile, care se întâlnesc pe toate suprafețele oceanelor și mărilor, din cauza neregularității manifestării, nu au stimulat încă soluții definitive.

Oamenii au privit de secole această risipă de energie fără să fie în stare să strunească mișcările oscilante ale apei. Dispozitive folosind articulații mecanice de o ingeniozitate fantastică, au fost înghițite de adâncuri încă din timpul lui Leonardo da Vinci. Cercetările au continuat până în zilele noastre, cea mai mare instalație realizată până în prezent, centrala energetică funcțională cu valuri “Ferma de Valuri Agucadoura”, lângă Povoas de Varzim, Portugalia, realizează 2,25 MW. Există două motive care îi pun pe constructori în încurcătură.

În primul rând o astfel de construcție presupune valuri regulate, de aceeași înălțime și care să se succedă cu o anumită regularitate. De aici falimentul unor tipuri de instalații, care nu au ținut cont de regimul aleatoriu al valurilor. Deci o primă cerință este aceea ca instalația cu care se realizează conversia energiei valurilor să poată lucra cu valuri de orice înălțime și orice frecvență.

În al doilea rând intervine problema densității energiei. Energia cinetică a apei oceanului, în totalitate este considerabilă, însă într-un anumit punct ea este neînsemnată. Înălțimea de 1,5-2,5 m cât au în medie valurile pe un ocean relativ liniștit nu este suficientă pentru a acționa eficient dispozitive mecanice. Din această cauză unei instalații de conversie mecanică a valurilor trebuie să i se asigure o mai mare înălțime a coloanei de apă și o posibilitate de acumulare, astfel încât să nu fie afectată de frecvența neregulată cu care se succed valurile. O instalație construită după principiile de mai sus ar cuprinde o pompă acționată de un flotor oscilant în ritmul valurilor, care ridică o coloană de apă, pe o conductă, la înălțime, unde are un rezervor de acumulare. Apoi în flux continuu, din partea de jos a rezervorului, apa este lăsată să treacă printr-un ajutoraj unde acționează o turbină generator, ca apoi să se reverse înapoi în mare.

Se așteaptă ca o instalație de acest tip, cu o conductă-rezervor de 90 m înălțime și 4,5 m diametru, să poată debita prin turbogeneratorul său aproximativ 300 kW, lucrând cu valuri de cel mult 2,5 m înălțime.

Dispozitivele fixe

Un prim dispozitiv este coloana de apă oscilatorie. Ea generează curent electric în doi pași:

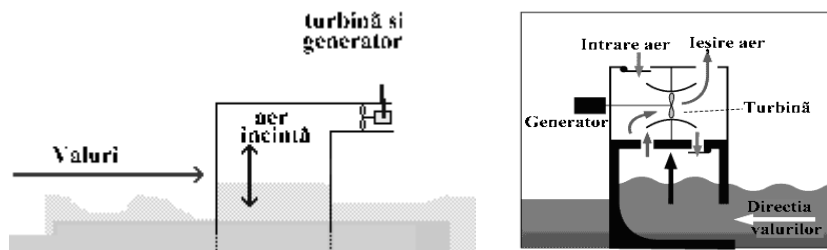


Figura 8.2. Dispozitive fixe de utilizare a energiei valurilor.

1. Valul intră în coloană, forțează aerul din coloană în sus, crescând presiunea în coloană;
2. Valul se retrage, aerul este extras din coloană, iar

presiunea în coloană scade. Apa conduce aerul din interiorul coloanei într-o mișcare de urcare coborâre, figura 8.2., dând putere unei turbine generatoare de curent electric. Trebuie menționat că turbina se găsește în interiorul coloanei.

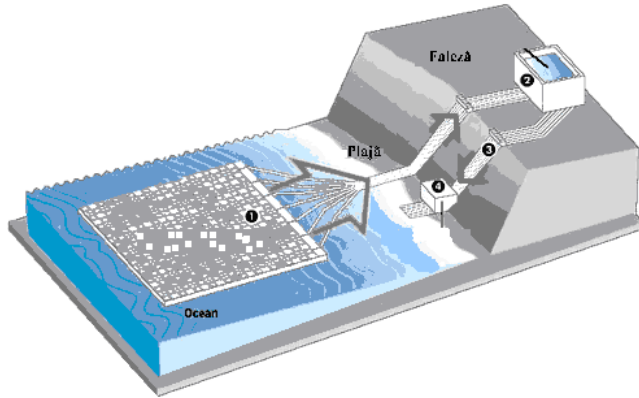


Figura 8.3. Dispozitiv fix cu canale conice. 1- zonă de captare valuri, 2-rezervor, 3-canale pentru cădere liberă, 4- sala mașinilor: turbină și generator.

de coastă.

Dispozitivele plutitoare

Dispozitivele plutitoare generează electricitate prin mișcarea armonică a părții flotoare a dispozitivului. Mișcarea este de ridicare-coborâre în raport cu mișcarea valului, iar electricitatea este generată prin acea mișcare. Aceste dispozitive se mai numesc și “Rățoiul săltăreț”. Un exemplu de astfel de dispozitive este prezentat în figura 8.4.

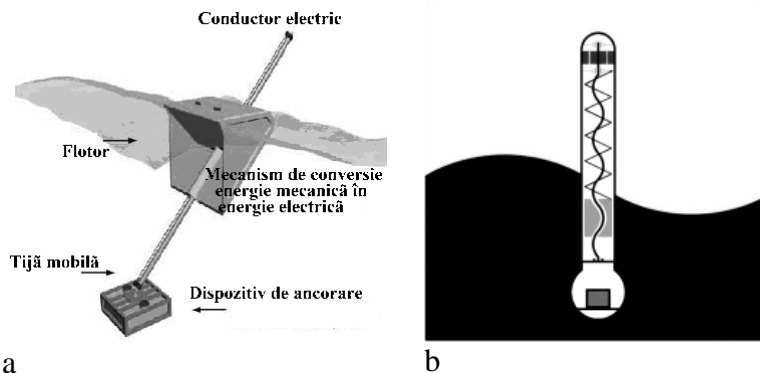


Figura 8.4. Dispozitive plutitoare: a-cu mișcare liniară, b-cu mișcare oscilatorie

Primul dispozitiv plutitor a fost folosit în Japonia pentru a obține o lumină la suprafața unei balize, lumină necesară pentru navigație.

Energia curenților, ca și cea a mareelor pentru Marea Neagră, nu prezintă interes imediat. În privința energiei termice sau mareotermică, deși

oceanologul J.Y.Cousteau o considera cea mai interesantă formă de energie marină a viitorului totuși, pentru Marea Neagră, diferența de temperatură dintre apele de suprafață și cele de adâncime fiind mai pronunțată doar o perioadă scurtă din an, deocamdată nici această formă de energie nu prezintă interes.

Conversia energiei valurilor interesează tot mai mult țările care au suprafețe întinse de litoral, oferindu-le o sursă practic infinită de energie ieftină. Litoralul românesc pe lângă faptul că are o întindere mică, nu beneficiază de un regim dinamic al valurilor considerat economic, comparativ cu alte țări, situate pe malul oceanelor, unde înălțimea valurilor este mare pentru perioade mari de timp. Astfel puterea specifică medie a valurilor Mării Negre pe litoralul nostru este de aproximativ $6,75 \text{ kW m}^{-1}$ (limita

economică) care se întâlnesc în unele zone de pe glob. Energia valurilor Mării Negre de pe litoralul românesc este de cca 2 kWh an⁻¹ fiind considerată mică.

În România s-au întreprins studii în special în direcția cunoașterii potențialului energetic al valurilor din Marea Neagră și în direcția găsirii unor procedee și dispozitive de captare specifice valurilor din această mare.

Estimările care s-au făcut în ultimul timp indică pentru adâncimi mai mari de 25 m, cifra de 54 500 kWh/ m⁻¹·an⁻¹ pentru potențialul energetic brut și 8,3 kWh m⁻¹ pentru puterea medie specifică la 25% calm. În zona litoralului românesc înălțimea medie a valurilor nu depășește 1m. În tabelul 8.1 este prezentată înălțimea medie a valurilor din Marea Neagră.

Luna	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Zona												
Constanța	0,9	0,4	0,59	0,45	0,2	0,3	0,26	0,5	0,53	0,6	0,34	0,42
Mangalia	0,6	0,27	0,38	0,2	0,08	0,11	0,09	0,15	0,23	0,3	0,16	0,16

Tabelul 8.1. Media înălțimilor maxime ale valurilor (m) pentru perioada 2005-2007

Din datele prezentate în tabelul 8.1. rezultă că dispozitivele de captare trebuie astfel concepute încât să poată prelua o gamă cât mai mare de valuri, în special din categoria valurilor mici, care sunt mai frecvente.

Înzestrarea unor obiective energetice marine și cu dispozitive de captare eoliene și solare va conduce la sporirea eficienței lor. Menționăm că în aceleași condiții meteorologice, viteza vântului e mai mare pe suprafața apelor decât a uscatului (tabelul 8.2) iar densitatea aerului, care în calculele de captare eoliană joacă rol important, e mai mare în largul mării, decât pe crestele munților (tabelul 8.3).

Distanța față de mal/ Km	0,8	1,6	3,2	4,8	6,5	8,0
Va/Vs*	1,08	1,13	1,21	1,26	1,28	1,30

*Raportul între viteza deasupra apei și viteza deasupra solului.

Tabelul 8.2. Raportul dintre viteza vântului de deasupra apei și cele de deasupra uscatului.

Altitudinea (m)	2000	1500	1000	500	0
Temperaturi (°C)	0	2,5	5	7,5	10
Densit.aer (Kg/m ³)	1,00027	1,06891	1,12089	1,18659	1,24543

Tabelul 8.3. Variația densității aerului cu altitudinea

La aceasta se mai adaugă și faptul că pentru viteze ale vântului între 6 și 9m/s numărul mediu de ore în decursul unui an, în unele puncte de pe litoral, este mai mare decât pe Vîrfurile Omului (Sulina 3280 ore an⁻¹). Aceasta înseamnă că aceeași turbină de pe Vîrfurile Omului produce mai puțină energie electrică decât dacă ar funcționa la Sulina. Toate acestea pledează în favoarea echipării centralelor marine și cu instalații eoliene.

Estimările făcute pentru litoralul românesc conduc la o energie brută medie pe 1 m front instalat de aproximativ 12200 kWh an⁻¹. În privința energiei solare, în cazul

folosirii panourilor cu celule fotoelectrice, se poate miza pe o energie captată de $156 \text{ kWh m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$.

În tabelul 8.4. se prezintă valorile energiilor brute, ale randamentelor globale de captare, precum și ale energiilor captate pe 1m instalat.

Natura energiei	Energia brută KWh an^{-1}	Randament global de captare	Energia captată KWh an^{-1}
Energia valurilor	54500	0,5	27250
Energia eoliană	12200	0,39	4758
Energia solară	24000	0,13	3120
Total			35128

Tabelul 8.4. Energiile brute și captate pe 1m front instalat în largul Mării Negre în dreptul litoralului românesc.

Energia mareelor

Mareele se datorează acțiunii gravitaționale a soarelui și lunii asupra pământului; efectul lunii fiind de aproximativ două ori mai puternic decât a soarelui în acest proces. Forțele mareelor acționează în toate părțile planetei și ca urmare, apar mișcări relative ale solului, ale apelor oceanelor și mărilor și ale atmosferei. Rotația pământului dă acestor mișcări un caracter alternativ, având perioada principală de 12 ore și 25 minute, corespunzând jumătății zilei medii lunare.

În apa mărilor și a oceanelor, forțele mareelor acționează în sensul că generează curenți alternativ și deplasări ale maselor de aer de la suprafață. Aceste fenomene se manifestă prin fluxuri și refluxuri acolo unde există condiții potrivite. Dacă acest curent al mareelor este dirijat să umple mari rezervoare, el poate crea diferența de nivel între apa de rezervor și nivelul mării la reflux. Prevăzând rezervorul cu un baraj echipat cu turbine hidroelectrice, apa din rezervor, aflată la înălțimea maximă este lăsată să acționeze turbinele, revenind apoi în mare.

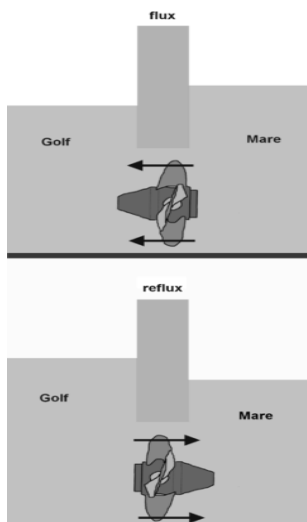


Figura 8.7. Utilizarea energiei mareelor prin intermediul unei turbine.

Ciclurile mareomotrice au loc de două ori pe zi, iar pe de altă parte, această sursă de energie este rezervată numai anumitor părți de pe glob, în care există o diferență suficient de mare a nivelului apei între flux și reflux. Un exemplu de utilizare a energiei mareelor este prezentată în figura 8.7.

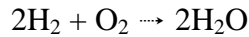
Energia mareelor poate fi exploatată cel mai bine în estuare sau golfuri. Electricitatea este creată prin eliberarea apei printr-o serie de turbine.

Prima centrală mareomotrică a fost construită în Franța, în anul 1966 în estuarul râului Rance la oceanul Atlantic pe coasta Britaniei, unde marea atinge o diferență de nivel de 13,5 m. Barajul pentru zăgăzuirea apei are lungime de 75 m iar instalația produce aproximativ 500 MWh/an din maximum 544 MWh/an posibil. Și alte țări au zone în care au construit sau sunt în construcție instalații mareomotrice: Marea Britanie , Canada , Rusia.

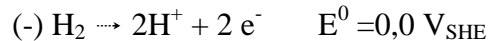
Celule (pile) de combustie

Celula sau pila de combustie este o celulă galvanică în care energia liberă a unei reacții chimice este transformată în energie electrică. Toate pilele de combustie au o structură asemănătoare: doi electrozi separați de un electrolit, conectați printr-un circuit extern. Anodul este alimentat cu combustibili gazoși, funcție de tipul celulei, aici având loc oxidarea lor directă iar catodul este alimentat cu un oxidant (frecvent oxigenul din aer). Electrozii trebuie să fie permeabili, așadar au o structură poroasă. Electrolitul trebuie să aibă o permeabilitate cât mai scăzută. Se apreciază că pilele de combustie vor avea un impact deosebit, deoarece electricitatea obținută direct din energia chimică nu este limitată de randamentul ciclului Carnot și are în plus avantajul generării nepoluante și fără încălzirea planetei.

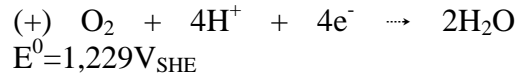
Pentru o celulă de combustie clasică, care funcționează cu hidrogen și oxigen, reacția care are loc este:



iar semireacțiile electrochimice sunt:



Protonii, formați în semireacția de oxidare, trec prin electrolit spre spațiul catodic, iar electronii trec printr-un circuit exterior, unde generează energie electrică, spre catod, unde are loc semireacția de reducere:



Principiul de funcționare al unei astfel de celule de combustie este redat în figura 10.1.

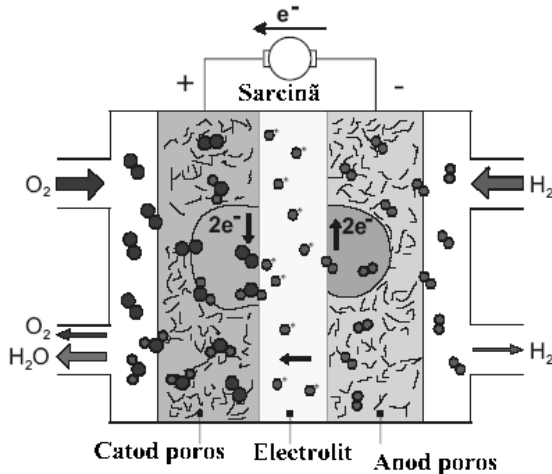


Figura 10.1. Principiul de funcționare al unei celule de combustie.

cunoaștem randamentul sistemului. La o celulă de combustie, randamentul maxim este dat de raportul între energia liberă Gibbs (ΔG) și variația entalpiei (ΔH) în reacția

$$\text{electrochimică: } \eta_{pc} = \frac{\Delta G}{\Delta H}$$

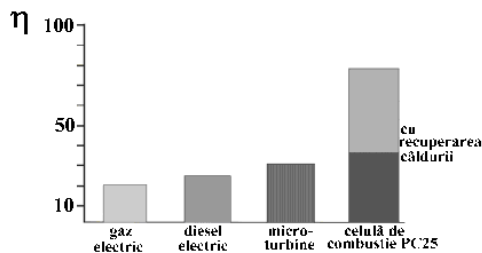


Figura 10.2. Randamentul de conversie electrică al pilelor de combustie și al altor sisteme de conversie energetică.

Randamentul global al unei pile de combustie este superior multor sisteme de producție a energiei electrice. În figura 10.2. se prezintă valorile câtorva randamente pentru diferite sisteme de producere a energiei comparativ cu cel al unei pile clasice de combustie.

Analiza termodinamică a unei celule de combustie ideale, Figura 10.3, este relativ simplă și este prezentată în tabelul 10.1. Energia se obține prin combinarea atomilor

de hidrogen cu atomii de oxigen cu o contracție remarcabilă de volum și prin urmare se efectuează un lucru mecanic de comprimare:

$$W = P\Delta V = 101,3 \cdot 10^3 \text{ Pa} \cdot 1,5 \cdot (-22,4 \cdot 10^3 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \cdot (298\text{K}/273\text{K})) = 3715\text{J}$$

Mărime	H ₂	1/2O ₂	H ₂ O	Diferență
Entalpie, kJ	0	0	285,83	$\Delta H = 285,83$
Entropie, J K ⁻¹	130,68	1/2 · 205,14	69,91	$T\Delta S = -48,7\text{kJ}$

Tabelul 10.1. Analiza termodinamică a pilei de combustie.

Entalpia, $H = U + PV$, se modifică în mod corespunzător cu datele din tabelul 10.1, și, în consecință, energia internă a sistemului se modifică:

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V = -285,83 - 3,72 = -282,1 \text{ kJ}$$

Entropia gazelor scade în procesul de recombinare cu 48,7 kJ deoarece numărul de molecule de apă formate este mai mic decât numărul atomilor de hidrogen și oxigen care se combină. Deoarece entropia totală descrește, atunci excesul de entropie, $T\Delta S$ trebuie eliminat sub formă de căldură către mediul exterior. Cantitatea de energie per mol de hidrogen ce poate fi furnizată ca energie electrică poate fi direct calculată din energia Gibbs, ca diferență între energia reacției chimice ΔH și energia disipată în exterior, $T\Delta S$, adică energia potențială ce efectuează un lucru mecanic de transport al sarcinilor electrice:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -285,83 + 48,7 = -237,1 \text{ kJ}$$

sau pentru a produce un mol de apă în oila de combustie se generează o tensiune electromotoare de:

$$\Delta G = (2) \cdot (1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}) \cdot N_A \cdot E \text{ în care:}$$

- (2) = număr de electroni
- $(1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C})$ = sarcina electronului
- N_A = numărul lui Avogadro
- E = tensiunea electromotoare care este de aproximativ 1,23 V

Randamentul ideal al unei pile de combustie se calculează simplu:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{237,1}{285,8} = 83\%$$

Care, așa cum am mai menționat este mult mai mare decât al ciclurilor termodinamice, al centralelor electrice sau celulelor solare.

După modul de utilizare a combustibilului celule de combustie se împart în:

- celule de combustie directe – alimentate cu combustibil de la butelie sau de la un stocator (exemplul hidrurilor metalice);
- celule de combustie indirecte – prevăzute suplimentar cu sistem de reformare catalitică, acestea fiind alimentate cu metanol, etanol, gaz metan, benzină, hidrazină, amoniac, etc., din care rezultă prin reformare H₂.

La rândul lor celulele de combustie directe pot fi:

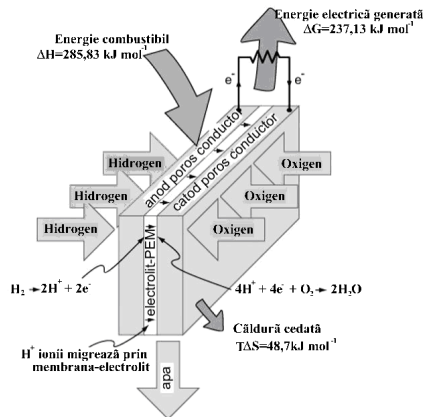


Figura 10.3. Schema unei celule de combustie ideale.

- de temperaturi joase (< 200°C);
- de temperaturi medii (200 – 250°C);
- de temperaturi înalte (> 650°C);
- celule de combustie biochimice (cu glucoză sau hidrați de carbon drept combustibili).

Electrolitul este elementul definitiv care determină proprietățile principale, performanțele și temperatura de operare a pilei sau celulei de combustie.

În funcție de tipul de electrolit se disting următoarele tipuri de pile de combustie :

- Celule cu electrolit alcalin - **AFC** (*Alkaline Fuel Cells*) ;
- Celule cu electrolit acid fosforic – **PAFC** (*Phosphorus Acid Fuel Cells*) ;
- Celule cu electrolit de tip polimeri solizi – **PEMFC** (*Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*) ;
- Celule cu electrolit carbonați topiți - **MCFC** (*Molten Carbonate Fuel Cells*) ;
- Celule cu electroliți oxizi solizi – **SOFC** (*Solid Oxides Fuel Cells*).

Caracteristicile acestor celule sunt prezentate în tabelul 10.2.

Celula de combustie	Electrolitul	Temperatura de operare, °C	Reacțiile electrochimice
PEMFC	Polimer organic solid;	60-100	Anod: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ Catod: $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ Celula: $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$
AFC	Soluii apoase de KOH impregnate în matrice	90-100	Anod: $H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ Catod: $1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$ Celula: $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$
PAFC	Acid fosforic lichid impregnat în matrice	175-200	Anod: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ Catod: $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ Celula: $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$
MCFC	Topituri de carbonați de Li, Ca, și K impregnate în matrice	600-1000	Anod: $H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ Catod: $1/2O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$ Celula: $H_2 + 1/2O_2 + CO_2 \rightarrow H_2O + CO_2$
SOFC	Oxid de zirconiu cu adaos de oxid de ytriu	600-1000	Anod: $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ Catod: $1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ Celula: $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$

Tabelul 10.2. Caracteristicile principalelor celule de combustie.

Celule cu electrolit alcalin AFC. Utilizează ca electrolit KOH impregnat într-o matrice de azbest sau oxizi metalici. Drept catalizatori se folosesc Ni, Ag, oxizi metalici și metale nobile, spre deosebire de electrozii de platină folosiți la majoritatea celorlalte tipuri de pile. Folosirea electrozilor neplatinici este posibilă datorită vitezei mari a reacției de reducere a oxigenului în pilele cu electroliți alcalini față de cele cu electroliți acizi. Prezența CO₂ în fluxul de combustibil micșorează performanțele celulelor alcaline deoarece formează cu electrolitul carbonați care blochează porii electrodului împiedicând deplasarea ionilor.

Celule cu electroliți pe bază de polimeri solizi (PEMFC). Electrolitul este o substanță capabilă să disocieze în ioni în prezența apei, astfel încât soluția apoasă să conducă curentul electric. În celulele de tip PEMFC, electrolitul este un polimer solid, uzual denumit membrană, asemănător foliilor folosite pentru protecția alimentelor. Grosimea membranei este cuprinsă între 50-175 μm, aproximativ de 2-7 ori mai mare decât grosimea unei foi de hârtie. Pe durata operării membrana trebuie să fie hidratată. În

prezența apei, membrana adsoarbe ionii negativi care rămân legați în structura acesteia, în timp ce ionii pozitivi se pot deplasa între anod și catod. Pentru membranele pe bază de polimeri, ionii pozitivi sunt ionii de hidrogen sau protonii, din care cauză celula este cunoscută și sub denumirea de PEM (Proton Exchange Membrane). Deplasarea ionilor H^+ prin membrană numai de la anod la catod este esențială pentru închiderea circuitului electric.

Membrana trebuie să fie un foarte bun separator între combustibil și aer, evitând amestecarea lor, urmată de combustie și, de asemenea, trebuie să fie un bun izolator electric, pentru a împiedica deplasarea electronilor prin electrolit. Electronii formați la unul din electrozi se deplasează spre celălalt electrod printr-un circuit extern producând curentul electric.

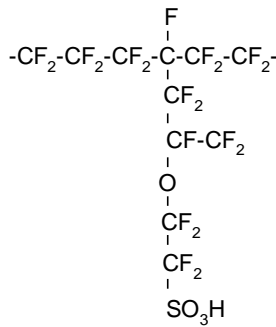
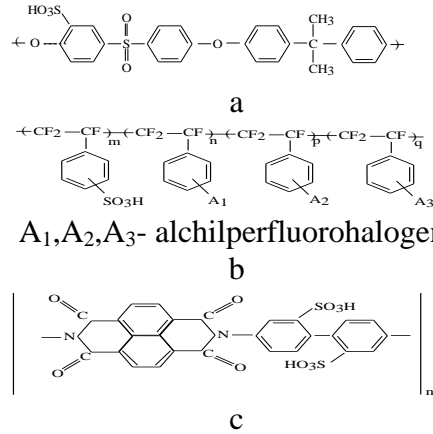


Figura 10.4. Structura membranei NAFTION 117.

Polimerul acid perfluorosulfonic (denumire industrială NAFION) este membrana electrolit cea mai utilizată în pilele de combustie PEMFC). Structura sa apropiată de cea a teflonului (figura 10.4.) îi conferă rezistență mecanică și chimică foarte mare. Anionii SO_3^- sunt imobili rămânând permanent atașați de lanțurile laterale ale polimerului. Când membrana este saturată cu apă, ionii H^+ devin mobili, se leagă de molecula de apă și se deplasează de la un anion SO_3^- la altul.

(teflon sau poliamide) prin reacții de copolimerizare sau policondensare.



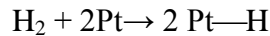
A_1, A_2, A_3 - alchilperfluorohalogeni

Figura 10.5. Tipuri de membrane utilizate în celulele de combustie: a- membrane polisulfonice, b- polifluorostiren sulfonat (membrane Ballard, c-poliamidă naftalen-sulfonică (LMOPS-CEA).

Sunt cunoscute și alte tipuri de membrane, figura 10.5, realizate prin introducerea unor grupe ionice (de regulă sulfonice) în structura unui polimer organic stabil

Electrozii sunt conductori electrici ai căror electroni sunt schimbați cu reactanții chimici în reacția electrochimică care are loc în pilă. La interfața electrozi- membrană (electolit) au loc cele două reacții: oxidarea anodică a hidrogenului și reducerea catodică a oxigenului. Deoarece cele două reacții sunt lente la temperatura de 80°C , specifică electrolitelor tip polimeri organici, este necesară folosirea catalizatorilor atât la anod cât și la catod. Pentru pilele PEMFC catalizatorul cel mai bun este platina.

La anod hidrogenul se adsoarbe disociativ pe catalizatorul de Pt formând inițial legături de chemosorbție:



În continuare, legătura de chemosorbție se rupe, iar centrul metalic platinic eliberează atomul de H disociat sub formă de proton (H^+) și electron (e^-):



Ionii H^+ sunt transportați spre catod prin membrana electrolit, iar electronii printr-un circuit exterior.

Pentru reacția de reducere a oxigenului, Pt este cel mai bun catalizator, la temperaturi mici (80°C), dar chiar în aceste condiții reducerea O₂ este de cca 100 ori mai lentă decât oxidarea H₂.

Pentru creșterea eficienței catalizatorului este necesară folosirea unor electrozi cu suprafață specifică cât mai mare pe care Pt să fie dispersată în clustere la nivel nano. Fiecare electrod constă din cărbune poros pe care se dispersează particule fine de Pt de cca 2 nm, figura 10.6.

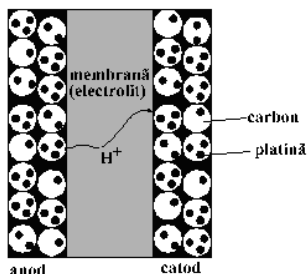


Figura 10.6. Celulă de combustie cu electrozi de platină suportată pe cărbune activ

Atât Pt cât și cărbunele prezintă o conductivitate electrică ridicată care permite circulația rapidă a electronilor prin electrod. Cărbunele poros este permeabil, astfel încât combustibilul și aerul pot difuza cu ușurință spre centri activi catalitici. Creșterea suprafeței specifice a electrodului și a gradului de dispersie a Pt reprezintă una din căile principale pentru creșterea fluxului de electroni (curent electric) în celulă. O altă cale de creștere a eficienței și randamentului unei celule este controlul cantității de apă adăugată electrolitului. Apa este, de fapt, unul și în multe cazuri singurul produs rezultat din reacția electrochimică care este eliminat continuu de la catod o dată cu aerul în

exces. Totuși, se adaugă apă pentru a asigura hidratarea membranei astfel ca ea să asigure circulația rapidă a ionilor de H⁺ de la anod la catod. Prea puțină apă reduce viteza de transfer a H⁺, iar prea multă apă la catod împiedică difuzia O₂ spre centri activi ai catalizatorului. De asemenea este cunoscut faptul că apa este autocatalizator la formarea sa prin sinteză din elemente.

Impuritățile din gazul combustibil (CO, CO₂, etc.) se absorb pe suprafața catalizatorului, micșorează suprafața specifică a acestuia și implicit viteza reacției chimice. În prezent sunt efectuate numeroase cercetări în vederea găsirii și a altor catalizatori, mai eficienți, mai rezistenți la otrăvuri și mai ieftini.

Celula de combustie poate fi realizată în mai multe variante:

- materialul catalitic este realizat în forma unei suspensii coloidale. Inițial platina este dispersată pe pulbere de carbon poros prin impregnare din precursori astfel încât să se realizeze gradul de încărcare dorit. Conținutul a scăzut de la 4mg cm⁻² membrană în celulele folosite pentru programul spațial Gemini la 0,5mg cm⁻² în prezent, cu perspective de reducere la 0,15 mg cm⁻² în viitor. Această scădere este însoțită de o creștere a intensității curentului produs de la 0,5 amperi mg⁻¹ Pt la 15 amperi mg⁻¹ Pt.
- electrolitul solid se solubilizează în alcool și se aplică pe o suprafață plană la grosimea corespunzătoare, după care se usucă. Suspensia de catalizator și carbon se aplică asemănător vopselei pe ambele suprafețe ale membranei, după care se usucă la cald. După uscare ansamblul electrozi-electrolit se imersează din nou în apă pentru hidratarea membranei.

Elementul de pilă (electrozi-electrolit) este introdus între două plăci metalice sau din grafit care au ca scop dirijarea fluxurilor de combustibil și aer și colectarea curentului electric. În partea interioară a plăcilor sunt practicate canale pentru dirijarea gazelor spre electrozi. Adâncimea canalelor și orientarea lor determină eficiența distribuției combustibilului, a aerului și evacuarea apei.

Între plăci și electrozi se introduce un strat de difuzie format din umplutură poroasă din carbon sau hârtie carbonică poroasă cu grosimea de 100-300 μm, figura

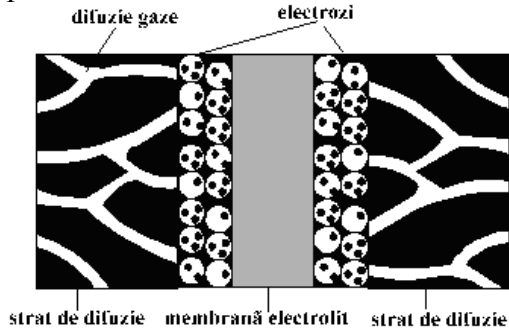


Figura 10.6. Secțiune printr-un element al unei celule de combustie.

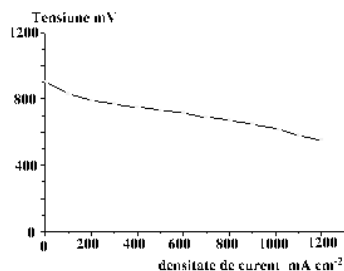


Figura 10.8. Dependența tensiune-densitate curent pentru o pilă cu hidrogen tip PEMFC

elementele de pilă trebuie să fie legate în serie formând un modul. Pentru a reduce volumul modului în locul a două plăci colectoare succesive (anod-catod) se folosește una singură, numită placă bipolară, care asigură circulația hidrogenului pe o parte și a aerului pe cealaltă parte. Placa bipolară trebuie să fie impermeabilă pentru cele două gaze și, bineînțeles, conductoare de electricitate pentru a permite trecerea electronilor de la anod la catod.

Celule de combustie cu acid fosforic (PAFC). Celule care folosesc acidul fosforic ca electrolit sunt utilizate la temperaturi cuprinse între 150-220°C, deci peste temperatura de fierbere a apei. La aceste temperaturi, chiar în absența apei, acidul fosforic prezintă o bună conductivitate electrică.

Ca electrozi se folosesc cărbunele poros, hârtie carbonică sau carbură de siliciu, iar catalizatorul este pe bază de platină. Hidrogenul, care constituie combustibilul trebuie să nu conțină monoxid de carbon deoarece acesta otrăvește catalizatorul, datorită carbonililor formași care sunt foarte volatili.

Pilele de tip PAFC sunt utilizate în centralele electrice de mare putere de 5 la 20 MW. Temperatura mare de utilizare permite și generarea de energie termică în paralel cu cea electrică la valori între 50-1000 kW. În ultimii ani se testează astfel de pile și în propulsarea autovehiculelor. Randamentul global este de aproximativ 80%, din care 37-42 % corespunde conversiei în energie electrică.

10.7. Natura poroasă a umpluturii permite difuzia reactanților gazoși spre și dinspre electrozi astfel încât aceștia să fie în contact cu toată suprafața electrozilor (catalizatori). De asemenea, umplutura trebuie să asigure circulația apei pentru hidratarea membranei și eliminarea apei formate la catod în urma reacției electrochimice. Eficiența conversiei în energie electrică variază funcție de densitatea curentului realizat pe unitatea de suprafață de membrană, figura 10.8.

Pe lângă energia electrică, pila de combustie eliberează și energie termică conform ecuației de conservare: $E_c = E_e + E_t$ în care:

- E_c = energie chimică
- E_e = energie electrică
- E_t = energie termică

Acest tip de pilă generează la fiecare minut aproximativ 1,6 kJ energie termică și 2,5 kJ energie electrică.

Majoritatea aplicațiilor necesită tensiuni mai mari de 0,7 V astfel încât