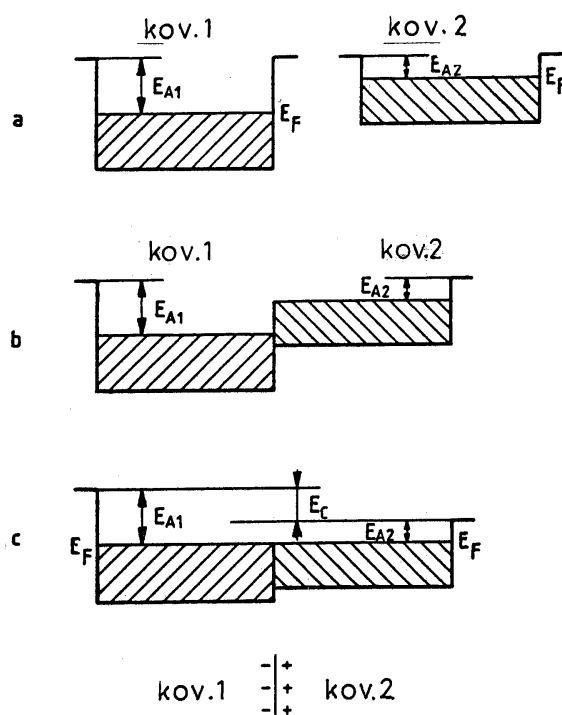


#### 4.7 Nekatere pomembnejše lastnosti spojev različnih materialov

Med najpomembnejše zveze štejemo stike kovine s kovino in kovine s polprevodnikom. V to skupino uvrščamo tudi pn spoj, ki je še vedno najbolj množičen spoj v polprevodniški tehniki. Pri stiku dveh kovin, dveh polprevodnikov ali kovine in polprevodnika zasledimo termoelektrične pojave, ki jih s pridom izkoriščamo pri termoelementih, Peltierjevih ploščah kakor tudi pri usmerniških in ohmskih spojih. Na sliki 4.7.1 vidimo poenostavljen energijski model dveh različnih kovin 1 in 2.

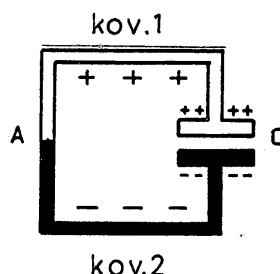


Slika 4.7.1 Energijske razmere prostih elektronov v kovinah z različnim izstopnim delom

Obe kovini imata različni vrednosti izstopnega dela. Če sedaj obe kovini staknemo, na stični površini izgine potencialna pregrada (Slika 4.7.1b). Vidimo, da nekaj elektronov druge kovine zavzame energijske vrednosti, ki so v prvi kovini še proste. Zaradi tega nekateri elektroni odtečejo iz druge kovine v prvo. Na ta način se kovina 1 nabije negativno napram kovini 2, kjer imamo prav toliko pozitivnih nabojev. Nastane torej potencialna razlika, ki ta dva energijska modela premakne in tako onemogoči nadaljnji pretok elektronov med kovinama. To potencialno razliko oz. napetost lahko izračunamo s pomočjo statistične termodinamike. Pri tem se izkaže, da je potencialna razlika, ki jo imenujemo tudi kontaktna napetost, enaka razliki izstopnih del obeh kovin:

$$W_{A1} - W_{A2} = W_C = e \cdot U_{12} \quad (4.7.1)$$

To je napetost, ki je potrebna, da se izenačita Fermijeva nivoja obeh kovin. Za merjenje kontaktne napetosti uporabljamo Kelvinovo metodo, ki je prikazana na sliki 4.7.2.

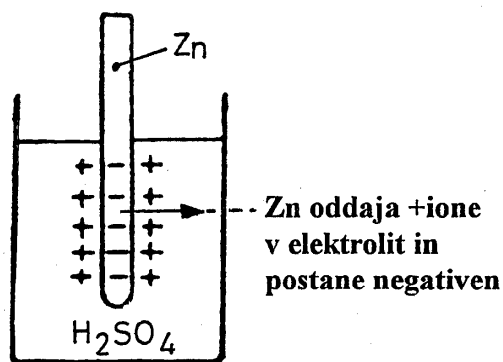


Slika 4.7.2: Merjenje kontaktne napetosti

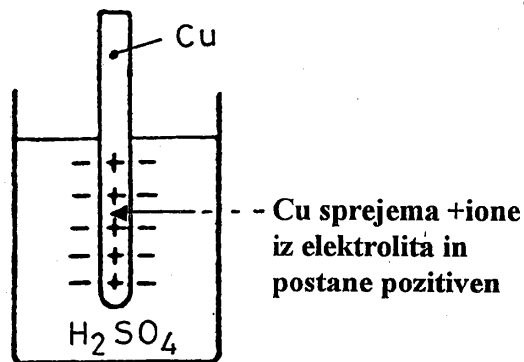
Obe kovini sta na levi strani staknjeni, na desni strani pa tvorita kondenzatorski plošči. Če spremenimo razdaljo med ploščama, se spremeni kapacitivnost kondenzatorja in ker velja enačba  $Q = C U$ , se spremeni tudi naboj med ploščama. Pri tem steče električni tok in na ta način lahko posredno izmerimo tudi kontaktno napetost.

Kontaktna napetost je precej odvisna od nečistoč na površini, od količine adsorbiranih plinov in od orientacije kristalov. Pri W niha naravni potencial za več kot 30 %. Zato večkrat zasledimo v literaturi različne vrednosti naravnih potencialov kovin.

O obstoju naravnega potenciala kovin se lahko prepričamo tudi pri opazovanju sistema kovina-elektrolit. Prve raziskave na tem področju je opravil že Volta. Napravimo preizkus in pomočimo palico iz cinka Zn v elektrolit iz žveplene kisline  $H_2SO_4$ . Cink bo začel v elektrolit oddajati svoje pozitivno nabite ione. Cink se bo začel v  $H_2SO_4$  topiti in bo zaradi oddajanja kationov (protonov) postal sam negativno električno nabit (Slika 4.7.3). Proces traja tako dolgo, dokler se elektrolit ne nasiti s kationi in jih ne more več sprejemati.



Slika 4.7.3



Slika 4.7.4

Zamenjajmo Zn-palico s palico iz bakra (Slika 4.7.4). Iz elektrolita se začno izločati kationi na bakreno palico. Začno jo nabijati s pozitivnim nabojem. Proces se konča, ko se vzpostavi ravnotežje med pozitivnim nabojem bakra in negativnim nabojem elektrolita.

Primeram nam nazorno kažeta, da imamo opravka z dvema pritiskoma. Na sliki 4.7.3 gre za pritisk raztapljanja kovine v elektrolitu in na sliki 4.7.4 za t.i. osmotski pritisk elektrolita na kovino. Ko se pritiska izenačita, nastopi ravnotežje nabojev in proces se ustavi. Preden se je vzpostavilo ravnotežja nabojev, je obstajal pretok elektronov. Stekel je električni tok. Tega pa lahko požene le neka potencialna razlika. Ta postane prisotna, ko pomočimo kovinsko elektrodo v elektrolit in je posledica molekularnih sil. Da se ugotoviti, da je potencial odvisen od vrste kovine iz katere je elektroda in od vrste elektrolita. Tako lahko zaključimo, da se kovine med seboj razlikujejo ne samo po kemičnih lastnostih, temveč tudi po električnem potencialu, ki nastane ob stiku kovine z elektrolitom. Za pravilno presojo oz. obravnavo moramo vsem kovinam in nekovinam izmeriti normalni potencial v enakih pogojih. Kot referenčni element služi vodik H, ki ima normalni potencial 0,0 V. V tabeli 4.7.1 so razvrščene nekatere kovine in nekovine po njihovem naravnem potencialu.

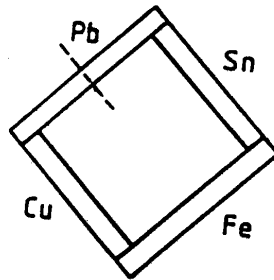
Tabela 4.7.1 Naravni potencial nekaterih kovin in nekovin

Element	Naravni potencial kovin (V)
litij (Li)	-3.04
rubidij (Rb)	-2.92
kalij (K)	-2.92
kalcij (Ca)	-2.76
barij (Ba)	-2.80
natrij (Na)	-2.71
magnezij (Mg)	-2.40
aluminij (Al)	-1.67
mangan (Mn)	-1,10
cink (Zn)	-0.76
krom (Cr)	-0.56 (+1,2)
železo (Fe)	-0.44
nikelj (Ni)	-0.24
kositer (Sn)	-0.14
svinec (Pb)	-0.13
vodik (H <sub>2</sub> )	+0.00
baker (Cu)	+0.34
jod (I)	+0.54
srebro (Ag)	+0.81
živo srebro (Hg)	+0.86
zlato (Au)	+1.38
platina (Pt)	1,6
nekovine	
Žveplo	-0,51
Kisik	+0.39
Klor	+1.36
Fluor	+2.87

Pri stiku večjega števila kovin iz zgornje tabele se napetosti med seboj seštevajo oz. odštevajo glede na njihov predznak. Če tvorimo kovinske pare od vrha proti koncu tabele vidimo, da je prvi element v vsakem paru negativen glede na drugega. Cink je torej negativen glede na železo, ta je negativen glede na kositer itd.

Pri tem se izkaže, da je kontaktna napetost dveh poljubno izbranih kovin v vrsti enaka vsoti vmesnih vrednosti, pri čemer je vseeno ali se ti dve kovini stikata ali pa so vmes še druge kovine. Tako je npr. kontaktna napetost med Sn in Cu:

Ker je  $U_{AB} = -U_{BA}$ , mora biti vsota napetosti v zaključeni zanki kovinskih spojev enaka nič. Naboj je v ravnotežju, zato v krogu ne teče električni tok.



Slika 4.7.5: Sklenjena vezava različnih kovin

Za zaključeno verigo na sliki 4.7.5 velja:

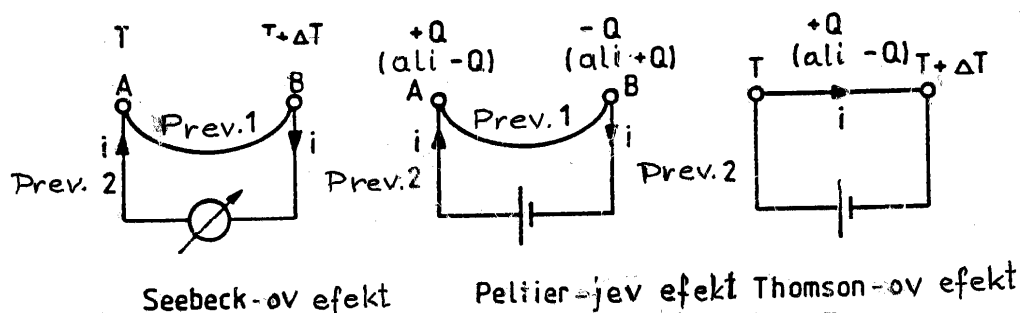
$$U_{Pb,Sn} + U_{Sn,Fe} + U_{Fe,Cu} + U_{Cu,Pb} = 0 \quad (4.7.2)$$

Ker so elektroni (v polprevodnikih pa tudi vrzeli) nosilci kinetične energije, lahko v kovinah in polprevodnikih opazimo termoelektrične pojave. Najpomembnejši pojavi so: Seebeck-ov, Peltier-jev in Thomson-ov efekt (Slika 4.7.6).

Pri Seebeck-ovem efektu dobimo med dvema kovinama potencialno razliko, ker imamo dve različni kovini, ki sta segreti na različni temperaturi.

Pri Peltier-jevem pojavu nastopi segrevanje ene kontaktne strani oz. ohlajanje druge, če v tokokrogu teče električni tok. Segrevanje oz. ohlajanje je proporcionalno električnemu toku (v nasprotju z Joulovim zakonom, kjer je  $P = I^2 R$ ). Faktor, ki pri tem nastopa je ti. Peltier-ov koeficient, ki je pri kovinah velikostnega reda  $10^{-2}$  do  $10^{-3}$  V. Pri spremembi smeri električnega toka se tudi toplo in hladno mesto zamenjata.

Pri Thomson-ovem pojavu se homogen vodnik segreje oz. ohladi, če vzdržujemo temperaturno razliko in električni tok skozi vodnik. Pretvorjena toplota je proporcionalna  $\Delta T i$ . Proporcionalni faktor je ti. Thomson-ov koeficient, (velikostni razred za Bi je  $10^{-5}$  V/°C. Če zamenjamo smer električnega toka ali temperaturni padeč, se začne vodnik ohlajati.



Slika 4.7.6: Trije termoelektrični pojavi

V elektrotehniki zelo pogosto uporabljamo spoje dveh kovin za merjenje temperature. Sestavljeni so iz dveh žic in pri tem želimo, da nam dajo čim večjo termoelektrično napetost. Za izdelavo teh spojev (termočlenov) uporabljamo naslednje zlitine:

- kopel (56 % Cu, 44 % Ni),
- alumel (95 % Ni, 5 % Al, Si, Mg),
- kromel (90 % Ni, 10 % Cr)

in zlitine konstantana, Pt - Rh (90 % Pt, 10 % Rh), potem čiste kovine kot npr. Cu, Fe, Ni, Pt. Bolj redko pa pridejo v poštev Au, W in zlitine W - Mo. V praksi srečamo največkrat termoelemente za temperature do 350 °C, ki so sestavljeni iz Cu - konstantan, Cu - kopel. Za temperature do 600 °C uporabljamo Fe - konstantan, Fe - kopel in kromel - kopel. Za temperature do 900-1000 °C uporabljamo kromel - alumel in Ni - kromnikelj. Termoelement Pt - platinarodij uporabljamo za temperature do 1600 °C, za še višje temperature do 3000 °C pa termoelement W - volframmolibden.

Največjo termoelektrično napetost dobimo s kombinacijo kromel - kopel, pri kateri dobimo pri temperaturni razliki 100 °C napetost 8 mV. Zelo občutljiv je tudi termoelement Fe - konstantan s približno 5,4 mV/100 °C. Termoelement Pt - platinarodij ima manjšo občutljivost (cca 0,7 mV/100 °C). Ker pa ga uporabljamo za zelo visoke temperature, je dobljena napetost kljub temu uporabna. Če se instrument za merjenje nahaja daleč proč od merilnega mesta, moramo uporabiti ti. vode za izenačevanje, ki so izolirani in pogosto iz istega materiala kot termoelement. S tem se izognemo napaki pri merjenju. Debeline žic za termoelemente so glede na notranjo upornost termoelementa od 0,3 do 6,5 mm.

Za zaščito termoelementov uporabljamo varjene ali brezšivne cevi iz materiala, ki je obstojen pri visokih temperaturah (Fe-Cr ali Cr-Ni).

#### 4.8 Materiali za električne kontakte

V splošnem so kontakti stična mesta dveh enakih ali pa različnih materialov. Njihova osnovna naloga je, da sklenejo oz. prekinajo električni tokokrog in tako omogočijo ali onemogočijo prevajanje električnega toka. Omenjeno nalogo lahko v vezju uspešno opravljajo le v primeru, če izpolnjujejo nekatere zahteve:

1. Kontaktna upornost naj bi bila čim manjša in stalna. Pri tem mislimo predvsem na to, da je površina odporna proti oksidaciji, proti nastajanju sulfidov in nasploh odporna proti nastajanju kakršnihkoli slabopredvodnih prevlek. Ker oksidne in druge slabo prevodne prevleke na površini kovin povzročajo povečanje prehodne upornosti, mora biti zagotovljeno, da se pri vzpostavljanju kontakta oz. drsenju stičnih površin ti oksidi "odstranijo". To zahtevo najbolje izpolnjujejo plemenite kovine, kar je razvidno iz tabele 4.8.1, kjer so zapisane spremembe prehodne upornosti za različne kovine glede na zlato ploščo po 6 mesecih mirovanja na zraku.

Tabela 4.8.1: Časovna sprememba specifične električne upornosti nekaterih kovin

Kovina	Specifična. el. upornost [ $\Omega\text{mm}^2/\text{m}$ ]	Specifična el. upornost po šestih mesecih [ $\Omega\text{mm}^2/\text{m}$ ]
Pt	0,001	0,005
Ag	0,001	0.01
Cu	0,05	20
W	1	10

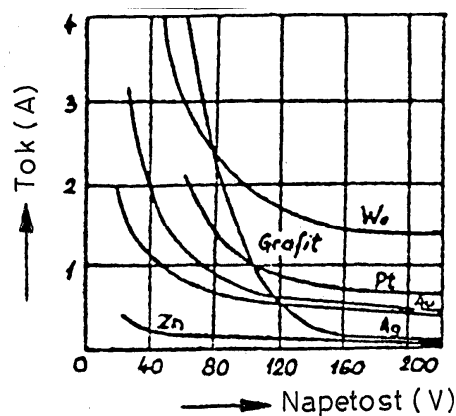
Kontakti, ki delujejo z manjšimi pritiski, morajo biti izdelani iz plemenitih kovin, medtem ko za kontakte, ki delujejo z velikimi pritiski, kjer je trenje površin izrazitejše, uporabljamo neplemenite kovine.

Tanek molekularni sloj olja na kontaktnih površinah ni škodljiv, pri debelejši plasti olja pa se prehodna upornost hitro poveča. Še posebej moramo paziti na okolje v katerem stikalni element deluje, saj je lahko hitrost korozije površin v agresivni atmosferi nekajkrat večja kot pri normalnih pogojih. Posebno škodljivi so S in njegove spojine.

2. Materiali za kontakte morajo imeti čim večjo toplotno prevodnost, da so toplotne izgube na kontaktnem materialu čim manjše. Material mora imeti čim manjšo toplotno upornost. Na to lahko vplivamo tudi z ustreznim oblikovanjem kontaktnih površin. Največjo električno in toplotno prevodnost imata Ag in Cu. Njune zlitine imajo ta dva parametra le slabša. V tem primeru raje uporabljamo kombinacije tistih kovin, ki se ne zlivajo oz. pri zlivanju ne tvorijo kristale mešanice, ampak kristalizirajo ločeno. V tem primeru sta toplotna in električna prevodnost večji. Zelo dobro se obnesejo kombinacije Ag - Ni, ki jih dobimo s prešanjem praha ene in druge kovine, potem so tu še impregnirane zlitine, ki imajo ogrodje iz sintranega W ali Mo, polnilo pa je Ag ali Cu. Dobro se obnesejo tudi ti. kontaktni bimetali iz Cu, medenine, brona, Ni ali Fe z vgrajenim slojem plemenite kovine.
3. Material mora biti odporen tudi proti obrabi. To je predvsem odvisno od trdote materiala in od načina pomikanja kontaktov. Lahko gre za pritisk površin, za drsenje, za udarjanje, za kotaljenje ipd. Pri mehansko zelo obremenjenih kontaktih, kot npr. pri drsnih, uporabljamo trde neplemenite materiale. Trdoto lahko še nekoliko povečamo, če jih zlivamo z Ni, P, ali Be. Vendar pa je pri neplemenitih kovinah nevarnost, da pride do izrabe že zaradi hitrejše oksidacije.
4. Do obrabe materiala lahko pride tudi zaradi odgorenja oziroma izparevanja materiala. Med iskrenjem in gorenjem električnega obloka prihaja na kontaktih do prenašanja materiala. Kontaktne površine namreč niso povsem gladke. Zaradi hrapavosti kontaktne površine se dotikalna površina pri odpiranju kontakta zmanjšuje. Povečuje se specifična obremenitev te površine, zaradi česar lahko temperatura močno naraste. Material se na tem mestu tali in izpareva, prihaja pa tudi do toplotne emisije elektronov, ki jih pospešuje močno električno polje ob razklenitvi kontaktov. Prosti elektroni, ki se pospešeno gibljejo, ionizirajo kovine. Pri enosmernem toku prihaja tako do trganja materiala s pozitivnega pola in do nalaganja materiala na negativnem polu. Do tega pojava prihaja tudi pri sklenitvi kontakta zaradi "trepetanja", vendar v precej manjšem obsegu. Je pa tu večja nevarnost, da pride do zvarjenja kontaktov. Prvi kontakt je vzpostavljen preko zelo majhne površine, kar povzroča močno segrevanje in zvaritev kontaktov. V takšnem primeru uporabljamo W, trdo srebro s 3 - 10 % Cu, pogosto pa tudi Ag z dodatkom Cd ali celo grafita.



Izguba materiala zaradi zgorevanja, izparevanja ali prenašanja je precej manjša, če kontakti sklepajo in razklepajo tokokroge brez nastanka električnega obloka. To je možno doseči, če so preklopne napetosti dovolj nizke, da ne pride do ionizacije prostora med kontakti, ali pa pri tokih, ki so še tako majhni, da iskra ugasne takoj ob odmikanju kontaktov. Možnost nastanka električnega obloka definiramo s ti. najmanjšo napetostjo obloka in se giblje pri vseh kovinah v mejah od 12 do 22 V. Če je napetost nižja, potem lahko prekinjamo neomejene toke brez nevarnosti, da bi prišlo do obloka. Pri višjih napetostih je nastanek obloka odvisen od velikosti toka. V praksi uporabljamo Ag pri tokih do cca 1 A, W pri večjih tokih in napetostih, grafit pa pri nizkih napetostih in velikih tokih. Na sliki 4.8.1 so za nekatere materiale prikazane odvisnosti mejnih tokov od napetosti.



Slika 4.8.1 Mejne vrednosti napetosti in tokov nekaterih materialov za nastanek električnega obloka

#### 4.8.1 Razdelitev kontaktov po tokovni obremenitvi

Glede na tokovno obremenitev delimo kontakte na tiste za majhne, za srednje in za velike obremenitve.

##### 4.8.1.1 Kontakti za majhne tokovne obremenitve

Med kontakte za majhne obremenitve uvrščamo precizne kontakte za instrumente, releje ipd., ki vedno delujejo v področju brez električnega obloka in z minimalno obrabo. Pri teh potrebujemo čim manjšo in čim bolj konstantno prehodno upornost oziroma kemično obstojnost površine. Pritiski so zelo majhni in znašajo približno 0,2 N. Če želimo doseči odlično korozijsko obstojnost, potem uporabljamo Pt, Au in Rh. Zaradi visoke cene teh kovin in zaradi dobre toplotne prevodnosti, zelo pogosto uporabljamo kontakte, kjer je Cu ali Ag nosilna kovina, ki jo nato le prevlečemo s Pt.

Čisto srebro (Ag) je dokaj mehko, zato ga v glavnem uporabljamo v zlitinah. Pri uporabi v merilni tehniki najpogosteje uporabljamo zlitino Au - Pt. Ne oksidira in ima zelo konstantno prehodno upornost.

Še boljša je zlitina Pt - Ir, kjer je Ir do 5 %. Ta zlitina ima še posebno dobre mehanske lastnosti, saj jo lahko valjamo do debeline 0,05 mm. Največ jo uporabljamo za presne kontakte z visokimi zahtevami. Tudi kemično je izredno obstojna, prehodna upornost je majhna in konstantna tudi pri majhnih pritiskih.

Majhno prehodno upornost v neugodnih atmosferskih pogojih ima zlitina Au - Ag z do 3 % Ni. Ni dodajamo za povečanje mehanske trdnosti Au, vendar le toliko, da ne poslabšamo kemične obstojnosti. Zaradi Ag ima nižjo ceno in manjšo specifično težo. Uporabljamo jo pri časovnih relejih, pri merilnih napravah in merilnih preklopnikih.

#### 4.8.1.2 Kontakti za srednje velike tokovne obremenitve

Kontakti za srednje obremenitve preklaplajo tokove do 20 A pri napetostih do 600 V. Pri teh vrednostih že prihaja do intenzivnejšega izrabljanja materiala, zato iščemo kompromisno rešitev med mehansko trdnostjo, časovno nespremenljivostjo in velikostjo prehodne upornosti. Pomembna je tudi toplotna prevodnost, saj se kontakti že občutneje grejejo. Kemična obstojnost tu ni najpomembnejša, saj oblok prodira skozi slabše prevodno plast in čisti kontakte. Pri teh kontaktih uporabljamo W, Ag in zlitine Ag - Cd ter sestavljene kovine Ag - W, Ag - Mo, Ag - Ni. Zlitina Ag - Cd je bolj odporna proti obrabi. W je zelo trd material in ga zato težje obdelujemo. Kontakte izdelujemo tako, da ploščice iz W privarimo na nosilce iz Fe, medenine ali Cu. Ker je odporen na električni oblok, ga uporabljamo tudi pri večjih obremenitvah. S sintranjem W, Ag in Mo dobimo materiale z boljšimi električnimi lastnostmi. Podobno velja tudi za sintranje teh kovin s Cu.

#### 4.8.1.3 Kontakti za velike tokovne obremenitve

Za obremenitve preko 20 A uporabljamo drugačne izvedbe kontaktov od teh, ki smo jih spoznali do sedaj. Zaradi obremenitev prihaja do močnega segrevanja, hitre obrabe in do problema z varjenjem kontaktov. Stikalne površine morajo biti večje, obenem pa so temu primerno večje tudi pritezne sile (cca. 100 N). Pri konstrukciji moramo paziti, da dosežemo dobro odvajanje toplote.

Za izdelavo teh kontaktov najpogosteje uporabljamo trdi Cu in njegove zlitine ter Ag in njegove zlitine. Zaradi oksidacije Cu, je njegova preklopna moč nekoliko omejena, saj bi pri

debelejši oksidni plasti prihajalo do pregrevanja. Temu se izognemo z uporabo Ag. Zelo pogosto se kontakt izdelava tudi tako, da se srebrno prevleko prispajka na bakreno podlago.

#### 4.8.2 Razdelitev kontaktov po načinu preklapljanja

Po načinu preklapljanja delimo kontakte v tri skupine:

- a) stalne,
- b) prekinjevalne,
- c) drsne.

##### 4.8.2.1 Stalni kontakti

Tipični primeri stalnih kontaktov so ločilke, ploščate sponke, vijačne sponke itd. Če so kontakti atmosfersko zaščiteni, potem lahko uporabljamo široko paleto materialov. Če te zaščite ni ali pa se ji želimo izogniti, potem uporabimo materiale, ki so korozijsko odporni in ceneni. To so Cu, Ag, bron, medenina, ali pa tudi nerjavna jekla. Zaradi različnih električnih naravnih potencialov Cu in Al, pride pri stiku teh dveh kovin do korozije. Temu se lahko izognemo z ustrezno zaščito ene od obeh kovin.

##### 4.8.2.2 Prekinjevalni kontakti

Za večje obremenitve uporabljamo Ag, W, Mo, Ni in Cu. Pri posebnih izvedbah prekinjevalnih stikal se preklapljanje izvaja v medijih, kjer se doseže višjo prebojno trdnost in odlično korozijsko zaščito. Kot medij se najpogosteje uporablja vakuum, olje ali inertne pline kot npr. SF<sub>6</sub>.

Za prekinjevalne kontakte pri manjših tokovnih obremenitvah uporabljamo kovine, ki so korozijsko dobro obstojne kot npr. Au, Ag, Pt, Ni. Tudi tu uporabljamo zlitine in sintrane materiale kot npr. Pt – Ir ali Pt sinter napolnjen s Cu ali Ag.

##### 4.8.2.3 Drsni in kotalni kontakti

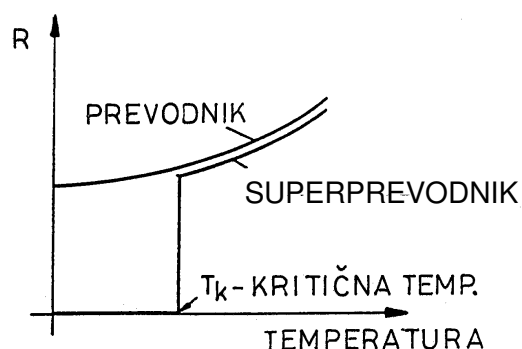
Drsni in kotalni kontakt je istočasno tudi prekinjevalni, saj se mesta na drsnih ploskvah neprestano sklepajo in prekinjajo. Za tovrstne kontakte so najbolj uporabni materiali, ki sami sebe mažejo. En kontakt je vedno srebrov, kromov ali kadmijev bron, drugi kontakt (ščetka) pa je izdelan iz amorfnega oglja, grafita, metaliziranega grafita ali mehkih zlitin.

## 4.9 Superprevodni materiali

### 4.9.1 Superprevodnost

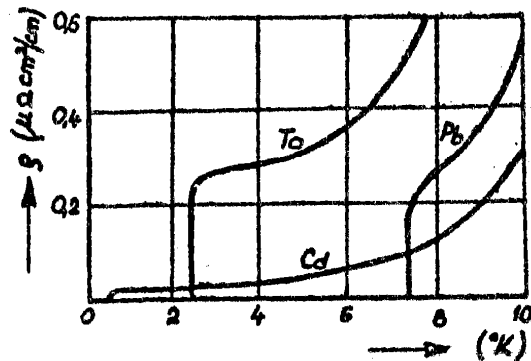
Iz dosedanjega razmišljanja o vplivih na prevodnost kovin lahko sklepamo, da se njihova prevodnost pri nižjih temperaturah povečuje.

Pomembnejši premik pri študiju lastnosti materialov pri nizkih temperaturah je omogočil Kammerlingh leta 1908. Prvič mu je uspelo utekočiniti He, ki ima najnižjo temperaturo utekočinjenja 4,2 K (-269 °C). V elektrotehniki pa nas predvsem zanima obnašanje prevodnih materialov oziroma njihove specifične upornosti v bližini absolutne ničle. V splošnem velja, da se prevodnost kovin pri nižjih temperaturah povečuje. Pri ohlajanju se amplitude nihanja atomov v kristalni mreži zmanjšujejo, to pa omogoča večjo gibljivost elektronov in na ta način tudi večjo električno prevodnost. Pri tem načinu razlaganja spremembe prevodnosti pri nižjih temperaturah bi pričakovali, da bo upornost kovine, ki nima povsem monokristalne strukture, pri absolutni ničli zavzela neko končno vrednost; pri absolutno čistih kovinskih strukturah pa naj bi upornost popolnoma izginila, saj ni več nihanja atomov zaradi toplote v kristalni strukturi. Meritve pri Pt so to trditev tudi potrdile. Meritve pri Hg pa so pokazale, da zgornja predpostavka ne drži. Pri 4,2 K vrednost upornosti vzorca ni bila več pričakovanih 0,1  $\Omega$ , ampak je postala skokoma izredno majhna, oziroma že nemerljiva. Na sliki 4.9.1 je prikazana odvisnost upornosti od temperature pri običajnih prevodnikih in pri superprevodnikih. Upornost se najprej zmerno zmanjšuje, pri kritični temperaturi  $T_k$  pa skočno. V intervalu s širino cca  $10^{-5}$  K zavzame nemerljivo majhno vrednost. Ta vrednost je onkraj merilne meje, ki je okrog  $10^{-17}$  upornosti Cu.



Slika 4.9.1: Potek električne upornosti v bližini absolutne ničle pri prevodnikih in superprevodnikih

Poleg Hg poznamo še celo vrsto kovin, ki postanejo superprevodne v bližini absolutne ničle, Temperaturne odvisnosti specifičnih upornosti nekaterih izmed njih so prikazane na sliki 4.9.2.



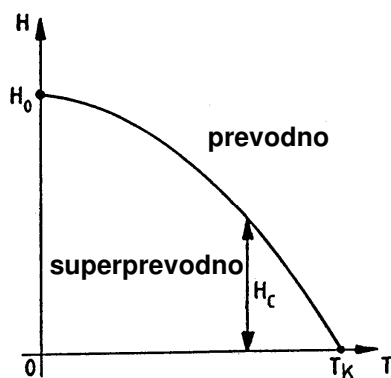
Slika 4.9.2: Poteki specifičnih upornosti nekaterih kovin v področju okrog absolutne ničle

Eden od postopkov za meritev izredno majhnih upornosti temelji na meritvi iznihajnega časa inducirane toka v zaključenem tokokrogu. Vrednost toka v superprevodnem obroču lahko ocenimo tudi s pomočjo vrtilnega momenta, ki ga razvija ob prisotnosti zunanjega magnetnega polja. Če uporabimo običajne prevodnike, se tok v obroču izniha v času  $10^{-12}$  s, v superprevodnem obroču pa ostaja nespremenjen zelo dolgo. S poskusom je bilo ugotovljeno, da se v obdobju treh let amplituda toka ni spremenila. Kakor hitro pa temperatura preseže kritično točko, material prevzame običajno vrednost specifične upornosti, tok začne upadati in energija se pretvarja v toploto po Joulovem zakonu.

Vendar pa temperatura ni edina veličina, ki vpliva na stanje superprevodnosti kovin. Odvisno je tudi od jakosti magnetnega polja  $H$ . Kakor hitro jakost magnetnega polja preseže določeno vrednost, material izgubi superprevodno lastnost in postane običajni prevodnik. Če prikažemo obe veličini - temperaturo in magnetno poljsko jakost v grafu, dobimo značilno parabolično mejno krivuljo na sliki 4.9.3, ki razmejuje področji superprevodnega in prevodnega stanja materiala. Opišemo jo lahko z naslednjo enačbo:

$$H_c = H_0 \cdot \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (4.9.1)$$

V tabeli 4.9.1 so zapisane številske vrednosti kritičnih jakosti in gostot magnetnega polja ter kritičnih temperatur za posamezne kovine.



Slika 4.9.3: Odvisnost superprevodnega stanja od temperature in od jakosti magnetnega polja

Tabela 4.9.1: Kritične temperature in magnetne poljske jakosti superprevodnih kovin

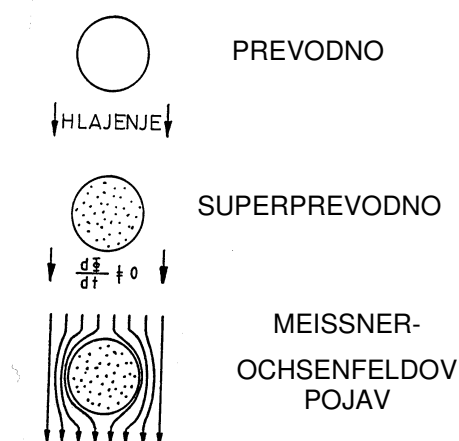
Kovina	$T_K$ [°K]	$H_0$ [A/cm]	$B_0 = \mu_0 H_0$ [Vs/m <sup>2</sup> ]
Al	1,18	79	0,0099
Cd	0,54	24	0,0030
Ga	1,09	40	0,0050
Hg ( $\alpha$ )	4,15	328	0,0412
Hg ( $\beta$ )	3,95	270	0,0339
In	3,40	233	0,0293
Ir	0,14	15	0,0019
Mo	0,92	78	0,0098
Nb	9,46	1575	0,1979
Pb	7,19	639	0,0803
Sn	3,72	246	0,0309
Ta	4,48	660	0,0829
Th	1,37	130	0,0163
Ti	0,39	16	0,0020
Tl	2,39	136	0,0171
V	5,30	1050	0,1300
W	0,0154	0,92	0,0001
Zn	0,92	40	0,0050

Superprevodne lastnosti pa nimajo le elementi v zgornji tabeli temveč tudi mnoge zlitine. Nekatere, tehnično pomembnejše zlitine, so navedene v tabeli 4.9.2. V nekaterih primerih je kritična temperatura odvisna tudi od pritiska. Ge in Si sta le pod pritiskom superprevodna.

Tabela 4.9.2: Superprevodne zlitine

Zlitina	$T_K$ [°K]
Nb - Zr	9 - 11
Nb - Ti	8 - 10
Nb - Ti - Zr	8 - 10
Nb - Ti - Ta	8 - 10
Nb <sub>3</sub> - Sn	18,3
V <sub>3</sub> - Ga	14,5

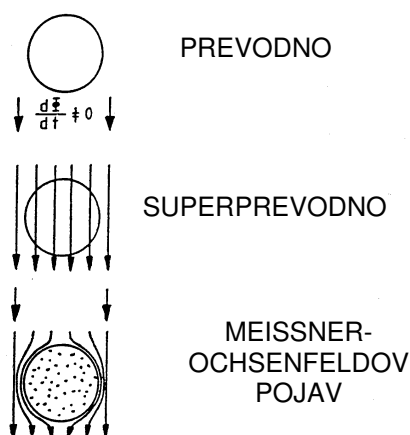
Izredno nizka upornost pri končnih temperaturah pa ni edina značilna lastnost superprevodnika. Zanimivo je tudi, da prihaja do izriva magnetnega polja iz notranjosti superprevodnega vodnika. To lastnost bi lahko jemali kot samo po sebi umevno, vendar ni tako. Na sliki 4.9.4 je prikazan postopek ohlajanja prevodnika in prehod v superprevodno stanje.



Slika 4.9.4: Ohlajanje superprevodnika brez zunanega magnetnega polja

Če v superprevodnem stanju vzbudimo še zunanje magnetno polje, se v vodniku inducira električni tok, ki je po Lentzovem pravilu usmerjen tako, da magnetno polje oslabi oziroma izrine magnetne silnic iz vodnika (Meissner - Ochsenfeldov pojav). Ta pojav je podoben izrivu magnetnega polja zaradi vrtničnih tokov, le da se tokovi pri superprevodniku ne

iznihajo. Na sliki 4.9.5 je prikazan nekoliko drugačen vrstni red ohlajanja in generiranja magnetnega polja kot v prvem primeru. V tem primeru Meissner - Ochsenfeldov pojav ni več tako očiten. Tokrat najprej postavimo vodnik v magnetno polje, nato pa ga začnemo ohlajati, da preide v superprevodno stanje. Čeprav pri prehodu v superprevodno stanje ni prišlo do spremembe magnetnega pretoka, se obnaša kot idealen diamagnetni material in izrine magnetno polje iz njegove notranjosti. To pomeni, da lahko v takem stanju tudi sam generira nek tok, ki vzdržuje notranjost brez magnetnega polja. Ta pojav pa ni več v skladu z zakoni klasične elektrodinamike.



Slika 4.9.5: Postavitev prevodnika v magnetno polje in ohlajanje do superprevodnega stanja

Če magnetno polje ne more prodreti v notranjost superprevodnega vodnika, v notranjosti vodnika ne teče električni tok. Tok v superprevodniku je izrinjen na površino in je omejen na zelo tanko plast debeline reda  $10^{-8}$  m. Takšen tok torej povzroča na površini cilindričnega vodnika jakost magnetnega polja:

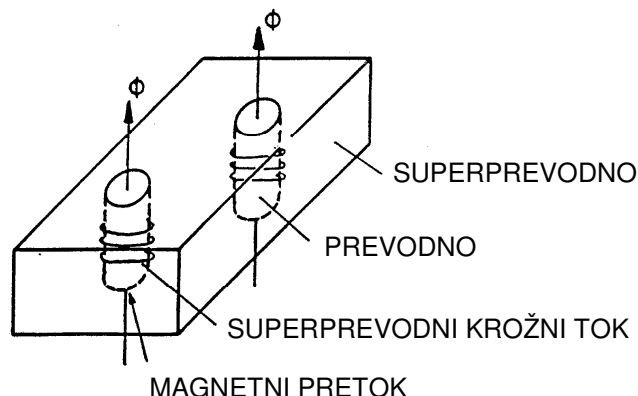
$$H = \frac{I}{2 \cdot \pi \cdot r} \quad (4.9.2)$$

Kakor hitro magnetna poljska jakost doseže kritično vrednost  $H_K$ , in s tem tudi tok  $I_K$  (Silbseejeva hipoteza), pride do prehoda iz superprevodnega stanja v prevodno.

Superprevodnike, pri katerih pride do izriva celotnega magnetnega polja iz notranjosti vodnika, imenujemo superprevodniki prve vrste oziroma mehki superprevodniki. Poznamo pa tudi superprevodnike, pri katerih so kritične magnetne poljske jakosti za nekaj desetiških

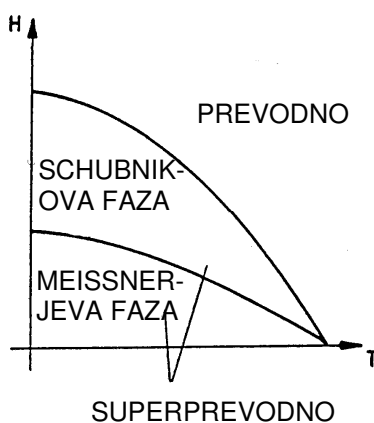


potenc večje in so za uporabo v tehniki še posebno zanimivi. Delno prodiranje magnetnega pretoka se odvija preko ti. pretočnih kanalov, ki so prikazani na sliki 4.9.6.



Slika 4.9.6: Prevodni kanali pri superprevodnikih druge vrste

Imamo torej dve območji in sicer območje z normalno prevodnostjo, ki je vgnezdeno v območje superprevodnosti. S pomočjo takšnega mešanega stanja (ti. Schubnikova faza) je možno vzdrževati superprevodnost tudi pri močnejših magnetnih poljih. Vse dokler so superprevodna območja povezana, je električna upornost "neskončno majhna". Pri previsokih pa tudi ti, superprevodniki druge vrste, preidejo v območje normalne prevodnosti. Na sliki 4.9.7 vidimo odvisnost magnetne poljske jakosti  $H$  od temperature pri superprevodnikih druge vrste.



Slika 4.9.7:  $H - T$  karakteristika pri superprevodnikih druge vrste

Zaradi Lorentzove sile lahko tokovi v superprevodnikih druge vrste premikajo prevodne kanale in s tem povzročajo nestabilnosti. Z umetnim vgrajevanjem ti. motilnih mest (nem.

Pinning-Zentren), je možno te prevodne kanale fiksirati. Takšne superprevodnike imenujemo superprevodnike tretje vrste oziroma trde superprevodnike ali tudi superprevodnike pri visokih magnetnih poljih.

#### 4.9.2 Nekaj razlag o nastanku superprevodnosti

##### 4.9.2.1 Klasična razlaga superprevodnosti

Ena od fenomenološko-empiričnih teorij superprevodnosti se naslanja na Newton-ov zakon o delovanju sil,

$$m \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} = -e \cdot \vec{E}, \quad (4.9.3)$$

ki v povezavi z izrazom o gostoti toka:

$$\vec{i} = -e \cdot n \cdot \vec{v}, \quad (4.9.4)$$

da naslednjo enačbo:

$$A \cdot \frac{d\vec{i}}{dt} = \vec{E}. \quad (4.9.5)$$

$A$  je okrajšava za:  $A = \frac{m}{n \cdot e^2}$ ,  $m$  je masa elektronov [kg],  $n$  je gostota nabojev na enoto prostornine [ $\text{m}^{-3}$ ] in  $e$  je vrednost naboja elektrona [As].

Če enačbo 4.9.5 vstavimo v drugo Maxwelllovo enačbo:

$$\text{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (4.9.6)$$

dobimo:

$$\Lambda \cdot \text{rot} \frac{d\vec{i}}{dt} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (4.9.7)$$

Tako je F. H. London prišel do dveh enačb, ki opisujeta lastnosti superprevodnosti:

$$\Lambda \cdot \frac{d\vec{i}}{dt} = \vec{E} \quad \text{1. Londonova enačba} \quad (4.9.8)$$

in

$$\Lambda \cdot \text{rot} \vec{i}_s = -\vec{B} \quad \text{2. Londonova enačba} \quad (4.9.9)$$

Prva Londonova enačba, ki je identična enačbi 4.9.5 pravi, da superprevodni tok  $i_s$  lahko teče ustaljeno tudi brez prisotnosti električnega polja. Druga Londonova enačba pa zajema Meissner-Ochsenfeld-ov pojav in opisuje izriv magnetnih silnic iz superprevodnika.

Analiza druge enačbe pokaže, da gostota magnetnega pretoka v superprevodniku pada od površine, kjer je enaka  $B_s$ , proti notranjosti po enačbi:

$$B(x) = B_s \cdot e^{-\frac{x}{\lambda}}, \quad (4.9.10)$$

kjer je  $\lambda = \sqrt{\frac{A}{\mu_0}}$ , (4.9.11)

ti. Londonova vdorna globina. Po velikosti je  $\lambda$  reda  $10^{-8}$  m in se v precejšnji meri ujema z izmerjenimi vrednostmi.

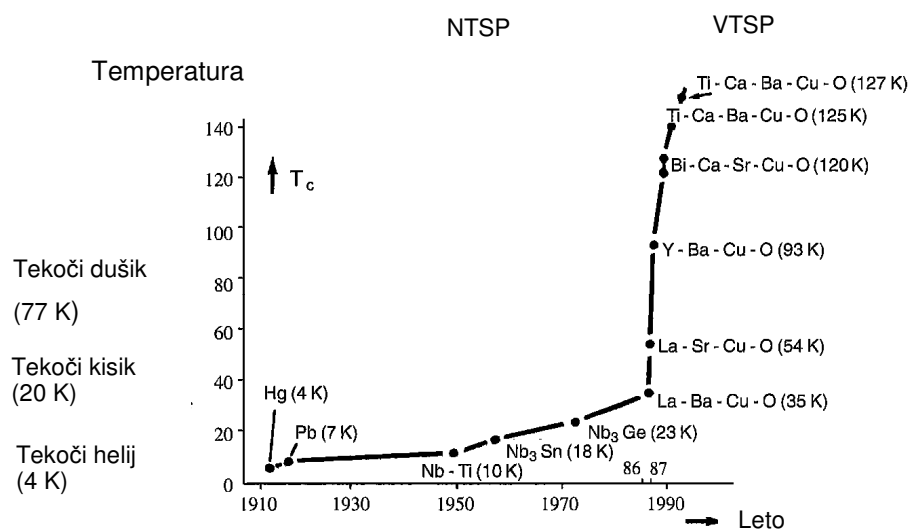
#### 4.9.2.2 Bardeen-Cooperjeva razlaga superprevodnosti

Poleg pravkar omenjene razlage pa so različni avtorji razvili nove teorije. Teorijo, ki izhaja iz kvantne mehanike, so razvili **Bardeen**, **Cooper** in **Schrieffer** (BCS). Izpeljava dokazov za BCS teorijo je zahtevnejša, zato bi se na tem mestu omejili le na nekatere glavne poudarke. Teorija je osnovana na dejstvu, da se pri dovolj nizki temperaturi vzpostavijo privlačne sile med prevodnimi elektroni, pri čemer tvorijo ti. Cooperjeve pare. Njihov skupni spin je enak nič. Vsi Cooperjevi pari zavzamejo eno kvantnomehansko stanje (k.m. stanje). Ker se vsi nahajajo v enem k.m. stanju, ne prihaja do izmenjave energije, in električni tok, ki ga prenašajo v vodniku, ne čuti nobene električne upornosti.

#### 4.9.3 Pomembnejši dosežki v razvoju superprevodnih materialov in uporaba v tehniki

Predvsem po letu 1985 je opazen hiter napredek na tem področju. Osnovni cilj razvoja je, da bi lahko superprevodno stanje materiala izkoriščali pri čim višji temperaturi. V tem primeru govorimo o visokotemperaturni superprevodnosti - VTSP (Slika 4.9.8).

Doslej so bile za doseganje tako nizkih kritičnih temperatur potrebne zelo drage in zahtevne naprave. Uporaba te lastnosti materialov je bila upravičena le pri najmočnejših generatorjih. Pri novejših materialih lahko dosežemo superprevodno stanje že z bistveno cenejšo opremo in pri temperaturi, ki jo ima tekoči dušik (77 °K). Na ta način lahko računamo, da se bodo superprevodni materiali kmalu uporabljali tudi v energetskih sistemih srednjega in nižjega razreda moči.



Slika 4.9.8: Razvoj superprevodnih materialov

Na sliki 4.9.9 je prikazan model za uležajenje motorja s pomočjo superprevodnega materiala. Rotor motorja je iz trdomagnetnega materiala. Superprevodni material je nameščen spodaj tako, da rotor lebdi v magnetnem polju. V tem primeru izkoriščamo lastnost superprevodnika, da izriva magnetno polje. Zgornje navitje generira vrtilno polje in tako omogoča vrtenje rotorja, ki se vrti praktično brez izgub z "enako" vrtilno hitrostjo kot magnetno polje.



Slika 4.9.9: Uležajenje rotorja motorja s pomočjo superprevodnika

Superprevodnost danes najpogosteje uporabljamo pri ti. superprevodnih magnetih, za elektromagnetno lebdenje, pri električnih strojih, na področju fizike, ki se ukvarja z visokimi energijami, pri prenosu energije prek superprevodnih kablov itd.

#### **4.10 Gorivne celice**

Prvo gorivno celico je izdelal Sir William Grove leta 1839. Ta iznajdba še dolgo ni bila zanimiva kot vir električne energije za širšo uporabo. Šele v šestdesetih letih prejšnjega stoletja jih je začela uporabljati NASA namesto ekološko bolj nevarne jedrske energije v vesoljskih plovilih Apollo. Tudi danes so gorivne celice vir električne energije in vode v njenih vesoljskih plovilih.

##### 4.10.1 Princip delovanja gorivne celice

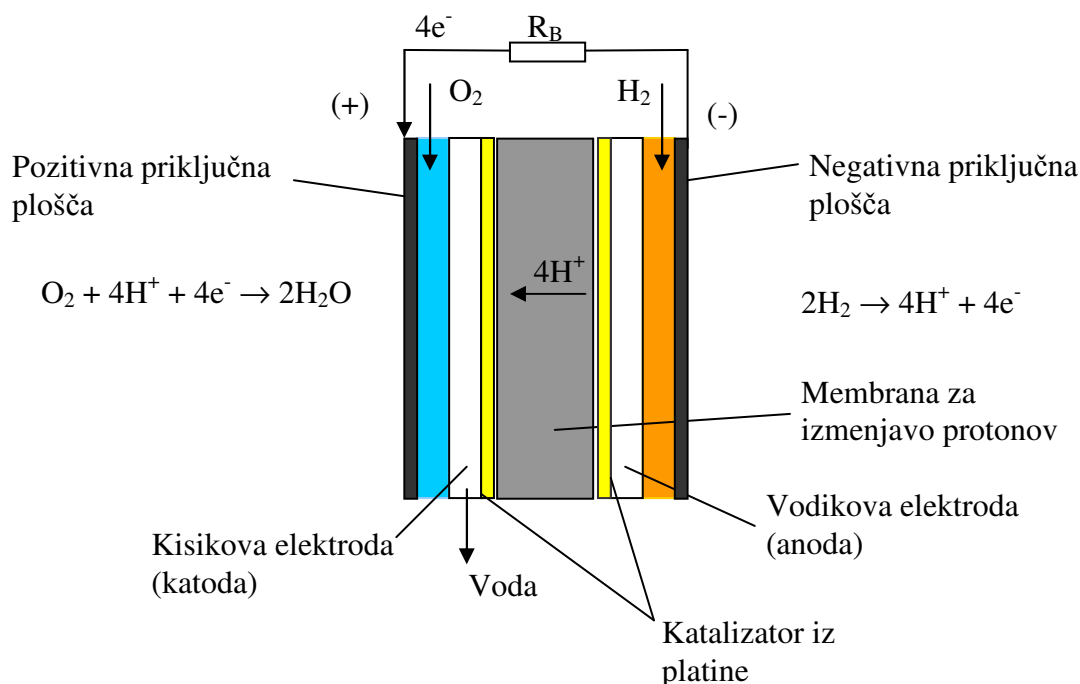
Gorivna celica je elektrokemični pretvornik energije in deluje podobno kot že dolgo poznani in široko uporabljeni elektrokemični členi. Za delovanje potrebuje gorivo in kisik iz zraka. V elektrokemičnem procesu, ki se v njej odvija, proizvaja električno energijo, vodo in toploto. Pravzaprav gorivo v celici ne izgoreva s plamenom ampak se vrši njegova oksidacija. Če npr. uporabimo kot gorivo vodik, potem pri reakciji nastaja le voda in sprosti se nekaj energije v obliki toplote.

##### 4.10.2 Vodikova gorivna celica z membrano za izmenjavo protonov

Principialno delovanje vodikove gorivne celice je prikazano na sliki 1 in ga lahko opišemo v naslednjih korakih:

1. Na anodni strani vstopa vodik v celico in ob delovanju katalizatorja, ki je običajno izdelan iz platine, dobimo pozitivne vodikove ione  $4\text{H}^+$  in štiri elektrone  $4\text{e}^-$ . Membrana med anodo in katodo je prepustna le za protone, medtem ko elektroni odtečejo preko priključne plošče na anodni strani.
2. Elektroni tečejo skozi zunanje povezave in breme, na katerem se energija sprošča, proti katodi.
3. Protoni potujejo skozi prepustno membrano proti katodi, kjer reagirajo z molekulami kisika iz zraka in tvorijo vodo. Vodik namreč teži k oksidaciji in k tvorbi vode, posredno pa s tem pridobimo električno energijo.
4. Produkt reakcije je torej le voda in toplota brez kakršnihkoli škodljivih plinov.

Dogajanje v celici lahko opišemo z naslednjimi kemijskimi enačbami:

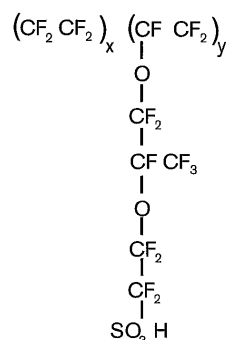


Slika 4.10.1: Princip delovanja gorivne celice z membrano, ki prepušča protone (ang. PEM – Proton-Exchange Membrane)

#### 4.10.3 Membrana za izmenjavo protonov (ang. PEM)

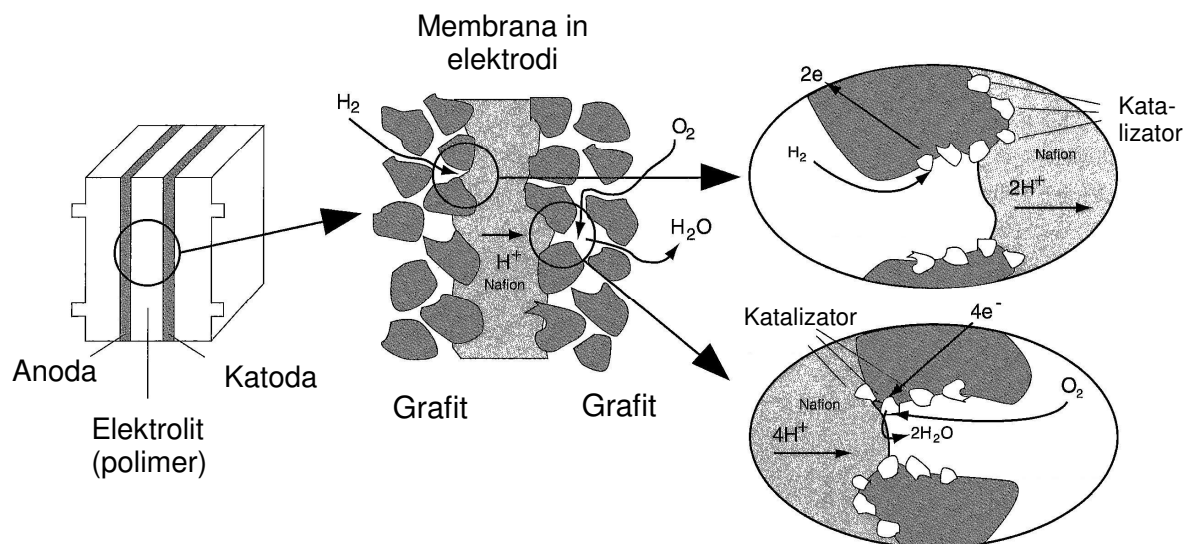
Gorivna celica z membrano iz polimera, ki prepušča protone, je najbolj preprosta za uporabo in zato tudi najbolj razširjena. Glavni del celice je torej membrana iz polimera. Poleg tega jo sestavljata še elektrodi, ki sta izdelani iz poroznega ogljika. Obe elektrodi sta prevlečeni z drobnimi delci platine, ki je kemično pasivna kovina in ima vlogo katalizatorja. Ravno platina je najdražji del gorivne celice. Mnogo raziskav teče v smeri zmanjšanja velikosti platinastih delcev, kar omogoča povečanje površine katalizatorja na enoto mase. Nadaljnji problem je tudi kako doseči čimbolj enakomerno porazdelitev delcev platine po membrani. Sodobnejše celice že delujejo z nezmanjšanim izkoristkom z vsega  $0,1 \text{ mg/cm}^2$ .

Membrana ima torej vlogo elektrolita, ki prepušča pozitivne vodikove ione (protone). Takšen material je npr. Nafion™, ki ga je v drugi polovici osemdesetih let začela izdelovati družba Dupont. Material je izdelan na podlagi PTFE (polytetrafluorethilen  $-(CF_2CF_2)_n$ ).



Slika 4.10.2: Kemijska struktura Nafiona™

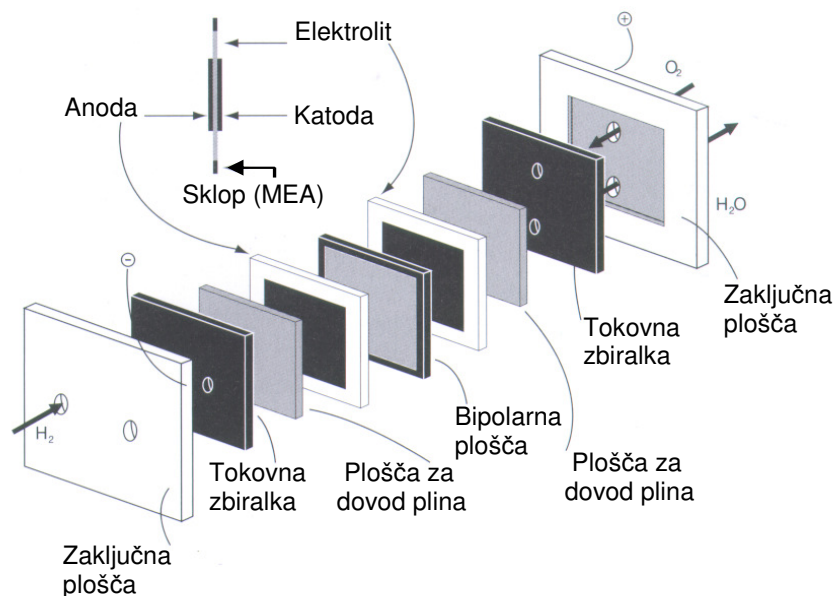
V polimer so vgrajene  $(-HSO_3)$  skupine, ki prepuščajo protone. Največjo prevodnost dosežemo, če membrano med delovanjem namočimo v vodi. To pa pomeni, da mora celica delovati pri temperaturi nižji od  $100^\circ C$ . Ogljikovo elektrodo se pod pritiskom veže na membrano tako, da se membrana zajeda v porozni elektrodi. To omogoča zelo dobro povezavo med vsemi sestavnimi deli in lažji dostop plinskih molekul do katalizatorja, protonov do membrane in prehod elektronov do zunanje ogljene elektrode. Na tem mestu se vrši elektrokemijska reakcija. Debelina obeh elektrod in membrane ne presega 1 mm.



Slika 4.10.3: Prerez gorivne celice z membrano iz polimera in prikaz reakcij, ki se odvijajo na površini membrane

#### 4.10.4 Zvišanje izkoristka gorivnih celic

Dvig izkoristka je poleg zniževanja cene najpomembnejši cilj pri razvoju sodobnih gorivnih celic. Preden pa se posvetimo vplivnim veličinam, si pogledjmo tipičen serijski sestav gorivnih celic na sliki 4.10.4. Posamezni membrani z elektrodama sta ločeni z bipolarno ploščo, ki je na eni strani povezana z anodo predhodne celice, na drugi strani pa s katodo naslednje celice. Te plošče imajo pomembno vlogo pri delovanju, saj morajo dovesti elektrodam vodik in kisik oz. zrak, prevajati morajo električni tok in omogočati vodi, da izhaja iz celice.



Slika 4.10.4: Serijska vezava gorivnih celic

Izkoristek gorivnih celice je možno izboljšati z naslednjimi ukrepi:

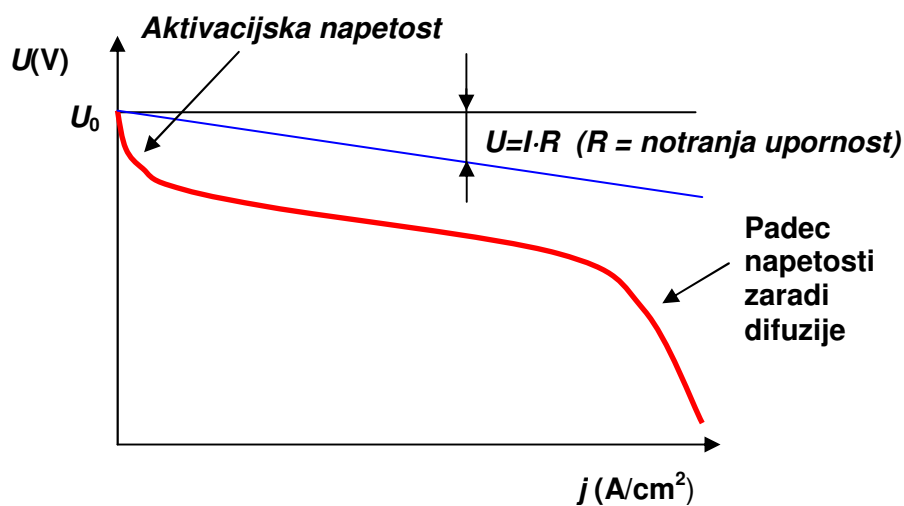
- doseči je treba ustrezno hitrost dovajanja obeh plinov na celotno površino elektrode
- zagotoviti je treba, da so plin, elektrolit in s katalizatorjem prevlečeni elektrodi čim bližje skupaj,
- preprečiti je treba prehajanje plinov skozi elektrolit,
- doseči je treba čim višjo prevodnost membrane in elektrod,
- povečati je treba površino katalizatorja na enoto mase (to dosežemo z zmanjšanjem velikosti delcev),
- odstraniti je treba vodo, ki nastaja ob elektrodi, kjer dovajamo kisik. Pomembno je, da elektroda ni zalita z vodo, kar bi onemogočilo dostop kisika do elektrode.

V diagramu na sliki 4.10.5 so prikazani nekateri vzroki izgub v gorivni celici. Teoretična vrednost napetosti gorivne celice je 1,23 V. To je višina napetosti, ki je potrebna za razkroj



vode v vodik in kisik. Razliko med teoretično in dejansko napetostjo celice imenujemo dodatna napetost. Kot vidimo na sliki 4.10.5, so vzroki za nastanek dodatne napetosti različni, in sicer:

- **Dodatna napetost zaradi prenosa naboja.** Pri majhnem električnem toku je potek krivulje določen s katalitskim procesom, ki se odvija na elektrodah. Zanj je značilen hiter padec napetosti ob povečevanju električnega toka. Glavni vzrok tiči v katalitskem preoblikovanju plinov oziroma v hitrosti prehajanja elektronov na meji med plinskimi molekulami in katalizatorjem iz platine.
- **Dodatna napetost zaradi difuzije.** Pri večjem toku postane pretok plinov skozi porozne elektrode do katalizatorja in elektrolita najpomembnejši proces v gorivni celici. Difuzijska prenapetost nastane takrat, ko se plini, ki so v stiku s katalizatorjem in elektrolitom porabljajo hitreje kot pa lahko do tega mesta difundirajo nove molekule iz dovoda za plin. Na  $U/I$  karakteristiki lahko opazimo hiter upad krivulje ob naraščanju toka.
- **Dodatna napetost zaradi notranje upornosti.** Pri vseh celicah se soočimo z notranjo upornostjo, ki je posledica upornosti elektrolita, priključnih plošč in vodnikov. Napetost pada linearno z naraščajočim tokom. To je zelo pereč problem pri serijski vezavi gorivnih celic.



Slika 4.10.5:  $U/I$  karakteristika gorivne celice

Če na kratko povzamemo, potem lahko dodatno napetost zmanjšamo z:

- uporabo boljšega katalizatorja s čim večjo površino,
- ustreznim sestavljanjem membrane, elektrod in prevodnih plošč in
- uporabo visokopredvodnih materialov za kontakte.

To so tudi glavna področja raziskav s ciljem izboljšanja izkoristka gorivnih celic. Kateri so torej najbolj izvedljivi praktični ukrepi?

Eden od ukrepov za zmanjšanje notranje upornosti je uporaba čim tanjših membran. Nafionske membrane so sicer drage, vendar delujejo zelo dobro in dosegajo življenjsko dobo do 50000 ur. Po drugi strani pa so tanjše membrane slabše obstojne in pri manjših debelinah od 50  $\mu\text{m}$  prepuščajo pline. Novejše raziskave kažejo, da so nekateri materiali na podlagi PTFE uporabni že pri debelini 10  $\mu\text{m}$ .

Tudi material za bipolarne plošče med posameznimi celicami določa izkoristek in končno ceno naprave. Morajo biti čim bolj prevodne, neprepustne za pline, zadosti trdne in elastične. To je še posebej pomembno zaradi obremenitev med montažo in delovanjem. Poleg tega morajo biti korozijsko obstojne, kar je zelo pomembno pri uporabi v avtomobilski industriji. Najpogosteje se uporablja grafitne plošče, ki so krhke in lomljive ali pa plošče iz jeklene pločevine, ki pa so težke. Obe vrsti plošč sta dragi in vanje je težko vgraditi kanale za dovajanje plinov in za odvajanje vode. Kljub vsemu so trenutno najobetavnejši grafitni kompozitni materiali, v katere je možno vtisniti prevodne kanale.

Gorivne celice z membrano za izmenjavo protonov obratujejo pri relativno nizkih temperaturah (80 °C) in dosegajo visoko gostoto moči. Hitro lahko spreminjajo izhodno moč in so še posebej primerne za naprave, kjer so potrebni hitri zagoni (npr. v avtomobilih). Po podatkih ameriškega Oddelka za Energijo (ang. DOE) so primerne za uporabo v vozilih, stavbah in kot nadomestilo klasičnih sekundarnih baterij. Ta tip celic je zelo občutljiv na čistost goriva. Največje izdelane enote že dosegajo moči do 250 kW.

#### 4.10.5 Gorivna celica z metanolom

Metanolova gorivna celica je sestavljena iz dveh polovic. Pri elektrokemijskem elementu (viru električne energije) je pozitivna elektroda katoda, negativna pa je anoda. Obe elektrodi sta izdelani iz plemenitih kovin (npr. platina ali rutenij). Kemijske reakcije se odvijajo ob elektrodah, vendar se le ti pri tem ne raztapljata oz. ne reagirata z elektrolitom.

Na anodni strani dovajamo v celico metanol, kisik iz zraka pa dovajamo v celico na katodni strani. Pri tem stečejo naslednje kemijske reakcije:



Po zgradbi so podobne celicam z membrano za izmenjavo protonov, saj obe kot elektrolit uporabljata membrano iz polimera. Razlika je v tem, da pri metanolnih celicah anodni katalizator vleče vodik direktno iz tekočega metanola, tako da ni potrebno ločeno pridobivanje vodika. Izkoristek znaša okrog 40%. Temperatura obratovanja je med 50 in 100 °C. Uporabljajo se lahko za prenosne telefone in notesnike. Boljše izkoristke dosežemo pri višjih temperaturah. Te gorivne celice se največ razvijajo za uporabo v vojaške namene.

#### 4.10.6 Ostale izvedbe gorivnih celic

Po načinu delovanja in po sestavi ločimo več izvedb gorivnih celic. Njihove glavne značilnosti so opisane v nadaljevanju:

##### 1. **Gorivna celica s fosforno kislino – (ang. Phosphoric Acid Fuel Cell - PAFC).**

Ta tip gorivnih celic se danes komercialno največ uporablja in so tudi najbolj razvite. Elektrolit je fosforna kislina. Izkoristek pri proizvodnji električne energije znaša več kot 40%. Kot gorivo lahko uporabljamo tudi manj čisti vodik, saj te celice lahko obratujejo tudi pri 1,5% koncentraciji ogljikovega monoksida. Delovna temperatura se giblje med 150 in 200 °C. Pri nižjih temperaturah postane fosforna kislina prevodna. Seveda ima ta gorivna celica tudi svoje slabosti: velike dimenzije, velika teža, vsebuje drago platino kot katalizator in razvija razmeroma majhno napetost in majhno moč. Postavljenih je bilo že več kot 200 sistemov po vsem svetu: v bolnišnicah, hotelih, poslovnih stavbah, šolah, letališčih, itd. Njihove moči segajo od 200 kW pa do 1 MW.

##### 2. **Gorivna celica s staljenim karbonatom – (ang. Molten Carbonate (MCFC)).**

Pri tej celici je elektrolit raztopino litija, natrija ali kalijevega karbonata. Njihov izkoristek se giblje okrog 60%. Delovna temperatura je okrog 650 °C. Visoka temperatura omogoča ustrezno prevodnost elektrolita. Kot gorivo se uporablja vodik, ogljikov monoksid, zemeljski plin, propan, plinsko olje, itd. Ta tip celic omogoča visoke moči pri proizvodnji električne energije. Različni proizvajalci so že testirali celice z

močjo od 10 kW do 2 MW z različnimi gorivi. Predvsem v Italiji in na Japonskem so ta tip celice uspešno demonstrirali v stacionarnih napravah. Prednosti celice se kažejo v veliki zmogljivosti, fleksibilnosti pri izbiri goriv ter v sorazmerno cenemem katalizatorju. Visoka delovna temperatura povečuje korozijo in odpoved komponent celice.

### 3. Gorivne celice s trdnim oksidom – (ang. Solid Oxide Fuel Cells - SOFC).

Potencialna uporaba teh celic je predvidena predvsem za velike industrijske objekte. Pri teh celicah je namesto tekočih elektrolitov uporabljen trden keramični material: cirkonijev oksid in itrij. To omogoča visoke temperature obratovanja do 1000°C. Doseže izkoristek do 60% in moč do 100 kW.

### 4. Alkalne gorivne celice – (ang. Alkaline Fuel Cells).

Te celice že dolgo uporablja NASA za projekte Apollo in dosegajo izkoristek do 70%. Kot elektrolit je uporabljen kalijev hidroksid. Prednost je hitrejša katodna reakcija, ki poteka v alkalnem elektrolitu. Delovna temperatura se giblje med 150 in 200°C. Zaradi visoke cene so bile te celice dolgo časa nezanimive za komercialne aplikacije, zadnje čase pa veliko družb preizkuša načine, kako znižati stroške in povečati njihovo uporabnost v industriji. Z njimi dosežemo moči do 5 kW.

V spodnji tabeli so zbrani podatki o različnih vrstah gorivnih celic in njihovih zmogljivostih.

Tabela 4.10.1: Stanje v razvoju gorivnih celic

Vrsta gorivne celice	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Elektrolit	Membrana za izmenjavo protonov	Fosforna kislina	Stisnjen ogljik	Trdni keramični oksid
Delovna temperatura	60 - 90	200	650	800 - 1000
Materiali za glavne sestavne dele celice	Ogljik	Grafit	Nerjaveče jeklo	Kalcijev titanat
Izkoristek (%)	40 - 50	40 - 50	60 +	60 +
Stanje v razvoju gorivnih celic (leto 2000)	Do 50 kW (v kratkem do 250 kW)	Že delujejo enote z močjo med 200 in 250 kW	Laboratorijske enote z močjo do 2 MW	Laboratorijske enote z močjo do 100 kW

#### 4.10.7 Pridobivanje vodika z elektrolizo

Vodik lahko pridobivamo tudi iz vode. Ko je bila zemljina atmosfera še zelo redka in je vsebovala zelo malo kisika, je ultravijolična svetloba prodirala do vodnih površin in razgrajevala vodo. Takšnemu načinu ločevanja pravimo fotoliza. Nekaj tako nastalega kisika je prišlo tudi v atmosfero, kjer je zaradi ultravijoličnega sevanja iz njega nastajal ozon. Zanj pa je značilno, da močno absorbira ultravijolično sevanje in tako ščiti življenje na zemlji.

Opravljenih je bilo že več raziskav, pri katerih so poskušali pridobivati ločeno vodik in kisik s fotolizo, vendar nobena od njih ni dala uporabnih rezultatov.

Vodik lahko pridobivamo iz vode pri kemijski reakciji z zelo reaktivnimi kovinami kot sta npr. natrij in kalcij, vendar bi bil takšen postopek predrag.

V industriji se največ vodika proizvede (npr. pri sintezi amoniaka po Haberjevem postopku) po katalitskem postopku s paro in naravnim plinom, ali kot produkt pri rafinaciji petroleja. Vodik je tudi stranski produkt pri proizvodnji klora in natrijevega hidroksida iz nasičene raztopine natrijevega klorida. Pri teh metodah pa rabimo za proizvodnjo vodika fosilna goriva ali električno energijo. Takšen način ni primeren za pridobivanje vodika, ki ga želimo skladiščiti za poznejšo rabo pri pogonu gorivne celice. V tem primeru je smiselno pridobivati vodik iz obnovljivih virov energije, ki ne obremenjujejo okolja s škodljivimi plini. Pri tem mislimo na elektrolizo, kjer uporabljamo sončno energijo s pomočjo solarnih (fotovoltaičnih) celic, vetrno energijo in vodno energijo.

Pri elektrolizi se kemična reakcija (razcep molekul) vrši zaradi prisotnosti električnega toka. Električna energija se pretvarja v kemično. To je ravno nasproten proces, kot poteka pri praznjenju elektrokemičnega elementa (baterije) in pri delovanju gorivne celice. Nosilci toka so torej ioni.

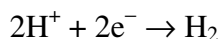
Osnovni pogoj za prevajanje električnega toka v elektrolitu je prisotnost ionov, ki so mobilni. To pomeni, da je elektrolit lahko raztopina soli, baz ali kislin. V mnogih primerih ga uporabljamo tudi v obliki paste.

Pri elektrolizi raztaljene soli je proces zelo preprost. Elektrodi morata biti izdelani iz kovin, ki prevajajo električni tok in so kemijsko čim manj aktivne (inertne). Drugače pa je v primeru, ko je elektrolit raztopljen v vodi, ki je vedno delno ionizirana:

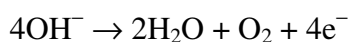


$H^+$  in  $OH^-$  ioni sodelujejo pri kemijskih reakcijah. Vodikovi ioni potujejo proti katodi in se reducirajo v vodikove molekule; hidroksidni ioni pa lahko potujejo proti anodi in tvorijo kisik. Ker se oba iona nevtralizirata, se nove vodne molekule cepijo in tako tvorijo nove ione

Ob katodi:



Ob anodi:



Pri elektrolizi kislinskih ali bazičnih raztopin dobimo praviloma samo vodik in kisik. Kot smo videli v prvem poglavju, je rezultat elektrolize kovinskih soli več različnih komponent. Ogljene elektrode pri proizvodnji vodika in kisika z elektrolizo razpadajo, zato namesto njih uporabljamo platinaste trakove ali žice.

Če priključimo na gorivno celico vir električne napetosti in dovajamo vodo na strani katode, se celoten proces obrne. Pri tem moramo poudariti, da lahko le nekatere gorivne celice obratujejo reverzibilno. To pomeni, da lahko proizvajajo vodik in kisik, če jih napajamo z zunanjim virom energije in da lahko potem proizvedeni vodik uporabimo za zgorevanje in pridobivanje električne energije. Ta proces je posebej zanimiv v primeru, ko lahko uporabimo za proizvodnjo vodika oziroma kisika obnovljive vire energije kot sta npr. sončna energija ali vetrna energija.

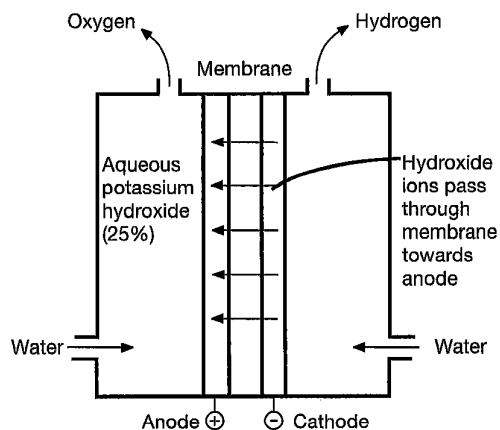
#### 4.10.7.1 Elektroliza vode z uporabo elektrolita v obliki trdnih membran

Do sedaj smo obravnavali le tekoče elektrolite. V čisti vodi je zelo majhna koncentracija ionov in zato je električna pravdnost tako nizka, da ne moremo uporabiti zgoraj omenjenih postopkov za elektrolizo oz. za pridobivanje vodika in kisika.

Za rešitev tega problema so bili razviti trdni elektroliti. Za učinkovito elektrolizo vode morata biti elektrodi ločeni z membrano, ki preprečuje prehajanje plinov. V nasprotnem primeru bi lahko prišlo do eksplozije zaradi mešanja plinastega vodika in kisika. Membrana mora omogočati le prehod ionov med elektrodama. Elektrodi in trdna elektrolitska membrana morajo biti čim bližje skupaj, da čimbolj znižamo električno upornost. To pomeni, da mora biti tudi membrana čim tanjša. Za začetek elektroliznega procesa rabimo napetost, ki je višja od 1,23 V. To je izračunana vrednost, ki pa jo v praksi zelo težko dosežemo. Pri zelo skrbnem oblikovanju elektrod in izdelavi katalizatorja dosežemo delovne napetosti med 1,7 in 1,9 V. Cilj načrtovalca celice je, da se delovna napetost čimbolj približa teoretični vrednosti. Na ta način izboljšamo izkoristek procesa oz. manj energije se pri tem nekoristno troši.

#### 4.10.7.2 Elektrolizna celica z alkalno membrano

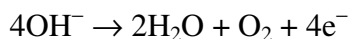
Pri alkalnih elektroliznih celicah je membrana za ločevanje elektrod izdelana iz kompozitne keramike. Elektrolit je tekoči 25% KOH, elektrodi pa sta izdelani iz niklja, ki ga bazične snovi ne raztapljajo. Poenostavljena shema alkalne elektrolizne celice je prikazana na sliki 4.10.5.



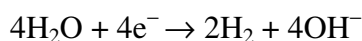
Slika 4.10.5: Alkalna elektrolizna celica.

Hidroksidni ioni potujejo proti anodi, kjer oddajo elektrone in tako oksidirajo v vodo in kisik. Na katodi poteka redukcija vode v vodik in hidroksidne ione. S tem je celoten krog reakcij zaključen in naboji znotraj elektrolizne celice so v ravnotežju, saj hidroksidni ioni prehajajo skozi membrano od katode proti anodi.

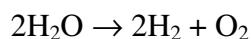
Ob anodi:



Ob katodi:



Skupna reakcija:



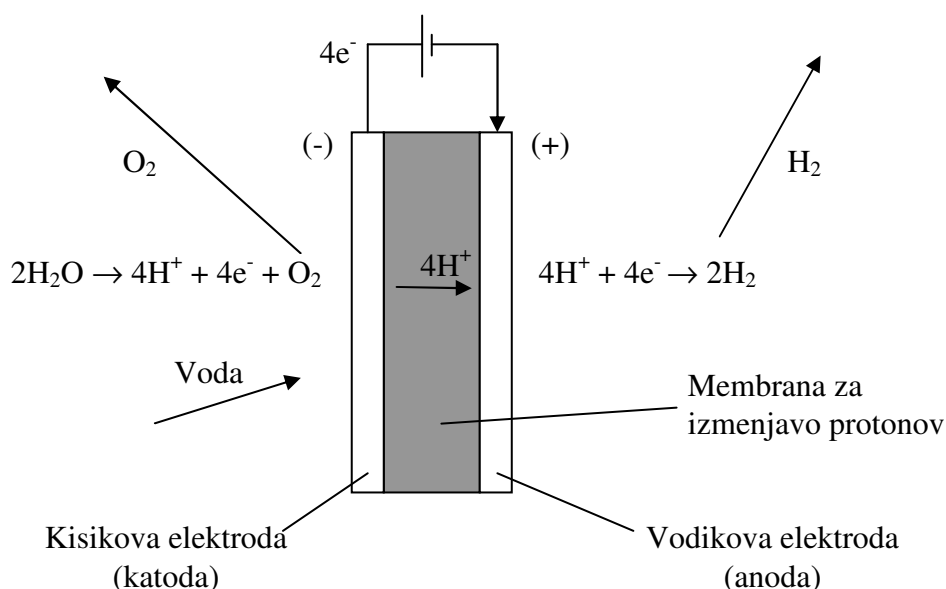
#### 4.10.7.3 Elektrolizna celica z membrano iz polimera

Ta elektrolizna celica deluje pravzaprav enako kot gorivna celica z membrano iz polimera, le reakcije se odvijajo v nasprotni smeri. Na sliki 4.10.6 je prikazana sestava takšne elektrolizne celice. Membrana, debeline 0,25 mm, je izdelana iz Nafiona, ki je podoben polimer kot Teflon (politetrafluoretilen). Katoda je izdelana iz poroznega ogljika, ki je prevlečena z delci platine. Nosilni del katode je izdelan iz ogljikovih vlaken. Katalizator na anodni strani je izdelan iz rutenijevega in iridijevega oksida, ki je nanešen na podlago iz ogljika. Nosilni del

anode je izdelan iz titana, ki je prevlečen s platino. Ogljikov kolektor omogoča prevajanje električnega toka. Zaradi vgrajenih kanalov v njegovi strukturi lahko voda doseže elektrolit in površino elektrode.

Pri teh celicah uporabljamo neionizirano vodo. Na anodni strani oksidirajo vodne molekule v kisik in v vodikove protone. Pri tem se sprostijo štirje elektroni. Ob katodi poteka redukcija vodikovih protonov in nastaja plinasti vodik. Krog se zaključi tako, da protoni potujejo skozi membrano v smeri od anode proti katodi.

Takšna elektrolizna celica ločuje vodo v plina kisik in vodik.



Slika 4.10.6: Poenostavljen prikaz pridobivanja vodika in kisika v elektrolizni celici z membrano iz polimera.