



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΣΕ ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΑΛΚΑΛΙΚΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ ΜΕ
ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ**

υπό

ΔΗΜΗΤΡΙΟ ΠΑΣΧΟ

Διπλωματούχου Μηχανολόγου Μηχανικού Α.Τ.Ε.Ι Θεσσαλίας 2023

Μεταπτυχιακή Εργασία

Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των
απαιτήσεων για την απόκτηση του
Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης

Βόλος, 2024

© 2024 Δημήτριος Πάσχος

Η έγκριση της μεταπτυχιακής εργασίας από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν. 5343/32 αρ.202 παρ. 2).

Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

Πρώτος Εξεταστής (Επιβλέπων)	Δρ. Τσιακάρας Παναγιώτης Καθηγητής – Χημικός & Μηχανολόγος Μηχανικός, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
Δεύτερος Εξεταστής	Δρ. Χαραλάμπους Γεώργιος Επίκουρος Καθηγητής – Μηχανολόγος Μηχανικός, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
Τρίτος Εξεταστής	Δρ. Μπρούζγου Αγγελική Επίκουρη Καθηγήτρια – Χημικός Μηχανικός, Τμήματος Συστημάτων Ενέργειας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Περιεχόμενα Εργασίας

Περίληψη	σελίδα 1
Κεφάλαιο 1 Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας – Προηγμένες Συσκευές Μετατροπής Ενέργειας – Κλιματική Αλλαγή	σελίδες 2 – 17
1.1 Εισαγωγή	σελίδα 2 - 7
1.1.1 Ηλιακή ενέργεια	σελίδα 3 – 4
1.1.2 Αιολική ενέργεια	σελίδα 4 – 5
1.1.3 Γεωθερμική ενέργεια	σελίδα 5
1.1.4 Βιομάζα	σελίδα 6 - 7
1.1.5 Ενέργεια από τη θάλασσα	σελίδα 7
1.1.6 Πλεονεκτήματα ανανεώσιμων πηγών ενέργειας	σελίδα 8
1.2 Προηγμένες συσκευές μετατροπής ενέργειας	σελίδα 9 - 14
1.2.1 Ανεμογεννήτριες	σελίδα 9 – 10
1.2.2 Ηλιακά πάνελ	σελίδα 11
1.2.3 Θερμικά ηλιακά συστήματα	σελίδα 12
1.2.4 Χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας ανά το κόσμο	σελίδα 13 – 14
1.3 Κλιματική Αλλαγή	σελίδα 14 - 17
Κεφάλαιο 2 Ηλεκτροχημεία – Ηλεκτροκατάλυση & Ηλεκτροχημικές Συσκευές Μετατροπής και Αποθήκευσης Ενέργειας	σελίδες 18 – 37
2.1 Ηλεκτροχημεία	σελίδα 18 - 19
2.1.1 Ηλεκτροκατάλυση – Φωτοκατάλυση	σελίδα 20 – 21
2.1.2 Ομοιογενείς ηλεκτροκαταλύτες	σελίδα 21
2.1.3 Ετερογενείς ηλεκτροκαταλύτες	σελίδα 22
2.1.4 Νανοσωματίδια	σελίδα 22
2.1.5 Υλικά με βάση τον άνθρακα	σελίδα 23
2.1.6 Ηλεκτρολύτες	σελίδα 23 – 25
2.1.7 Παραγωγή Υδρογόνου με τη μέθοδο ηλεκτρόλυσης	σελίδα 25 – 27
2.1.8 Παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα	σελίδα 27
2.2 Οικονομία Του Υδρογόνου – Διαφορές Αποχρώσεων	σελίδα 28

2.2.1 Περί της υδρογονοκίνησης	σελίδα 29
2.2.2 Τεχνολογίες Αποθήκευσης Ενέργειας	σελίδα 29
2.2.3 Θερμική αποθήκευση - Μετατροπή μονάδων καύσης	σελίδα 29 – 33
2.2.4 Αντλησιοταμίευση	σελίδα 34
2.2.5 Υπερπυκνωτές (Supercapacitors)	σελίδα 35- 37
Κεφάλαιο 3 Proton exchange membrane fuel cells (PEMFC)	σελίδες 38 – 56
3.1 Γενική Περιγραφή	σελίδα 38
3.1.1 Διεργασία - Συγκρότηση Κυψέλης Καυσίμου	σελίδα 39 – 40
3.1.2 Κατασκευαστικά στοιχεία	σελίδα 40 – 41
3.1.3 Απόδοση, Ισχύς και Αποδιδόμενη Ενέργεια των κυψελών PEM	σελίδα 41 – 42
3.1.4 Καταλύτες Αναγωγής Οξυγόνου (Κάθοδος)	σελίδα 42 – 44
3.1.5 Καταλύτες Οξειδωσης Υδρογόνου (Άνοδος)	σελίδα 45 – 46
3.1.6 Μεμβράνες Ανταλλαγής Πρωτονίων (PEM)	σελίδα 46 – 48
3.1.7 Εφαρμογές χρήσης κυψελών καυσίμου	σελίδα 48 – 50
3.2 Κυψέλη καυσίμου αλκαλικής μεμβράνης ανταλλαγής ανιόντων.	
3.2.1 Γενική Περιγραφή – Ιστορική Αναδρομή	σελίδα 51
3.2.2 Συγκρότηση - Διεργασία Κυψέλης Καυσίμου	σελίδα 52 – 53
3.2.3 Αντίδραση Οξειδωσης Υδρογόνου σε Αλκαλικά Μέσα	σελίδα 53 – 54
3.2.3 Αντίδραση Αναγωγής Οξυγόνου σε Αλκαλικά Μέσα	σελίδα 55
3.3 Πλεονεκτήματα επιλογής	σελίδα 56
Κεφάλαιο 4 Direct Ethanol Proton Exchange Membrane Fuel Cell	σελίδες 57 – 75
4.1 Γενική Περιγραφή – Τρόπος Λειτουργίας	σελίδα 57 – 59
4.1.1 Ενεργειακή πυκνότητα και χωρητικότητα αιθανόλης	σελίδα 59
4.1.2 Θερμοδυναμική και αποδόσεις οξειδωσης αιθανόλης	σελίδα 60 – 62
4.1.3 Μεμβράνες – Καταλύτες & Ιδιότητες κυψελών καυσίμου τελευταίας τεχνολογίας.	σελίδα 62 – 63
4.1.4 Εφαρμογές Κυψελών Καυσίμου με τροφοδοσία Αιθανόλης	σελίδα 64
4.1.5 Διαφορές Αλκαλικής – Όξινης συνθήκης λειτουργίας	σελίδα 64 – 65
4.1.6 Οξείδωση αιθανόλης σε αλκαλικά μέσα	σελίδα 65

4.1.7 Ανοδικοί Καταλύτες	σελίδα 66
4.1.8 Δυαδικοί καταλύτες Pt–Ru/C (Πλατίνα – Ρουθίνιο / Άνθρακα)	σελίδα 66 – 67
4.1.9 Δυαδικοί καταλύτες Pt–Sn/C (Πλατίνα – Κασσίτερου / Άνθρακα)	σελίδα 67 - 69
4.1.10 Παλλάδιο (Pd)	σελίδα 69
4.1.11 Καταλύτες καθόδου	σελίδα 70
4.1.12 Οξείδωση αιθανόλης σε αλκαλικά μέσα	σελίδα 70 – 71
4.2 Πλεονεκτήματα - μειονεκτήματα λειτουργίας και τρόποι διαχείρισης	
4.2.1 Η αιθανόλη είναι οικονομικά αποδοτικότερη σε σύγκριση με διάφορα άλλα καύσιμα.	σελίδα 71 -72
4.2.2 Crossover καυσίμου	σελίδα 72 - 73
4.2.3 Διαχείριση θερμότητας	σελίδα 73
4.2.4 Πρόληψη νερού	σελίδα 73 – 74
4.2.5 Ανθεκτικότητα και σταθερότητα	σελίδα 75
Κεφάλαιο 5 Συμπεράσματα - Σχολιασμοί	σελίδα 76
Βιβλιογραφία – Αναφορές	σελίδα 77 – 82

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΣΕ ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΑΛΚΑΛΙΚΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ ΜΕ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΠΑΣΧΟΣ

Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, 2024

Επιβλέπων Καθηγητής: Δρ. Τσιακάρας Παναγιώτης,
Καθηγητής Χημικός & Μηχανολόγος Μηχανικός

Περίληψη

Γενικά, οι κυψέλες καυσίμου είναι γνωστό ότι έχουν σημαντικά υψηλότερη μετατροπή καυσίμου και ηλεκτρική απόδοση από τις συμβατικές τεχνολογίες καύσης ή παραγωγής ενέργειας και παράγουν πολύ λιγότερες τοξικές εκπομπές όπως NOx, όζον και σωματίδια. Αυτά σε συνδυασμό με τη χαμηλή τοξικότητα, τα χαμηλά επίπεδα θορύβου, τα υψηλά ποσοστά χρήσης καυσίμου, τη δυνατότητα συνδυασμένης παραγωγής θερμότητας και ενέργειας σε εγκαταστάσεις τελικής χρήσης και τις χαμηλότερες εκπομπές αερίων θερμοκηπίου καθιστούν τις κυψέλες καυσίμου ελκυστική επιλογή για μελλοντικές μεταφορές, σταθερές και φορητές εφαρμογές ισχύος με σημαντικές μακροπρόθεσμες οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη. Επιπλέον η αιθανόλη είναι καύσιμο φιλικό προς το περιβάλλον εφόσον παράγεται από πηγές βιομάζας. Έτσι, η χρήση βιοκαυσίμων ως πηγή καυσίμου σε κυψέλες καυσίμου όχι μόνο θα προσφέρει ευκολία στη μεταφορά και αποθήκευση, αλλά θα παρείχε επίσης μια τεχνολογία παραγωγής ενέργειας ουδέτερης CO₂, συνολικής μείωσης του CO₂ και άλλων ρύπων.

ABSTRACT

In general, fuel cells are known to have significantly higher fuel conversion and electrical efficiency than conventional combustion or power generation technologies and produce much fewer toxic emissions such as NO_x, ozone and particulate matter. These combined with low toxicity, low noise levels, high fuel utilization rates, the potential for combined heat and power generation at end-use facilities and lower greenhouse gas emissions make fuel cells an attractive option for future transportation, stationary and portable power applications with significant long-term economic and environmental benefits. Furthermore, ethanol is a renewable fuel since it is produced from biomass sources. Thus, the use of biofuels as a fuel source in fuel cells would not only offer ease of transportation and storage, but would also provide a CO₂-neutral power generation technology, overall reduction of CO₂ and other pollutants.

Κεφάλαιο 1

Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας –

Προηγμένες Συσκευές Μετατροπής Ενέργειας – Κλιματική Αλλαγή

1.1 Εισαγωγή

Η πρόσφατη συζήτηση για την κλιματική αλλαγή υπογραμμίζει τη σημασία των δημοσίων επενδύσεων για τη χρηματοδότηση της ενεργειακής μετάβασης, τη διευκόλυνση μακροπρόθεσμων επενδυτικών στρατηγικών και για την ενίσχυση της κοινωνικής προστασίας. Ο χαρακτήρας της αντιμετώπισης αυτής της τροχιάς οφείλεται επίσης στις εκτεταμένες επιπτώσεις της στα παγκόσμια οικοσυστήματα, οικονομίες και κοινωνίες. Η μετάβαση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας δεν είναι μόνο μια κρίσιμη συνιστώσα για τον μετριασμό των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, αλλά και για την ενίσχυση της ενεργειακής ασφάλειας, τη μείωση της εξάρτησης από ορυκτά καύσιμα και την προώθηση της βιώσιμης οικονομικής ανάπτυξης και προόδου. Πράγματι, η ενεργειακή μετάβαση ξεχωρίζει ως ο σημαντικότερος τεχνολογικός και κοινωνικό-οικονομικός μετασχηματισμός των δύο τελευταίων αιώνων. Πέρα από τα περιβαλλοντικά του οφέλη, προσφέρει τη δυνατότητα για βελτιωμένη δημόσια υγεία, καινοτομία και δημιουργία θέσεων εργασίας.



Εικόνα 1 Απεικόνιση συνοπτικών ανανεώσιμων συστημάτων ενέργειας

(arkasnews.com/the-future-lies-in-clean-energy)

Η προς διάθεση ενέργεια που μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε στη Γη προκύπτει σχεδόν κατά 99% από δύο πηγές – την ηλιακή και την πυρηνική. Οποιαδήποτε άλλη γνωστή πηγή είναι μια μορφή ενέργειας που προέρχεται από τις παραπάνω με κυριότερη την ηλιακή. Στον κανόνα υπάρχουν δύο εξαιρέσεις, με πηγές ενέργειας που δε σχετίζονται ούτε με την ηλιακή ούτε με την πυρηνική ενέργεια και είναι η παλιρροϊκή ενέργεια και ένα μικρό ποσοστό της γεωθερμικής ενέργειας.

Ανανεώσιμες χαρακτηρίζονται οι πηγές (φυσικές ροές) που συνεργάζονται με συστήματα τα οποία λαμβάνουν διαρκώς ενέργεια από τους ανεξάντλητους πόρους (ήλιος, αέρας, νερό) και μπορούν να τη διαθέσουν με κάποια άλλη μορφή. Η ηλιακή ενέργεια (ενέργεια που παράγεται από πυρηνικές αντιδράσεις σύντηξης στο εσωτερικό του Ήλιου), μεταφέρεται στην επιφάνειά του και ακτινοβολείται ισότροπα στο Διάστημα είναι η πρωταρχική και βασική ανανεώσιμη πηγή ενέργειας της Γης.

1.1.1 Ηλιακή Ενέργεια

Ως ηλιακή ενέργεια χαρακτηρίζουμε το σύνολο των διαφόρων μορφών ενέργειας που προέρχονται από τον ήλιο. Το φως και η θερμότητα που ακτινοβολούνται, απορροφούνται από στοιχεία και ενώσεις στη Γη και μετατρέπονται σε άλλες μορφές ενέργειας. Η τεχνολογία σήμερα αξιοποιεί ένα υπέρογκο ποσοστό της προσπίπτουσας στην επιφάνεια του πλανήτη μας ηλιακής ενέργειας με τριών ειδών συστήματα: τα θερμικά ηλιακά, τα παθητικά ηλιακά και τα φωτοβολταϊκά συστήματα.



Εικόνα 2 Φωτοβολταϊκό σύστημα τοποθετημένο σε στέγη οικίας (astron-electric.gr/katasthma/avtonoma-fwtovoltaika/aftonomo-fwtovoltaiko-systhma-gia-5-lampes)

Οι περισσότεροι έχουμε συναντήσει φωτοβολταϊκά συστήματα σε μικρούς υπολογιστές και ρολόγια. Αναφορικά τα συστήματα που μετατρέπουν την ηλιακή ακτινοβολία σε ηλεκτρική ενέργεια και που, εδώ και πολλά χρόνια, χρησιμοποιούνται για την ηλεκτροδότηση μη διασυνδεδεμένων στο ηλεκτρικό δίκτυο καταναλώσεων. Δορυφόροι, φάροι και απομονωμένα σπίτια χρησιμοποιούν παραδοσιακά τα φωτοβολταϊκά για την ηλεκτροδότησή τους. Στην Ελλάδα, η προοπτική ανάπτυξης και εφαρμογής των φωτοβολταϊκών συστημάτων είναι τεράστια, λόγω του ιδιαίτερα υψηλού δυναμικού ηλιακής ενέργειας. Η ηλεκτροπαραγωγή από Φωτοβολταϊκά έχει ένα τεράστιο πλεονέκτημα αποδίδει τη μέγιστη ισχύ της κατά τη διάρκεια της ημέρας που παρουσιάζεται η μέγιστη ζήτηση. Ανάλογα με τη χρήση του παραγόμενου ρεύματος, τα φωτοβολταϊκά κατατάσσονται σε:

- A) Αυτόνομα συστήματα, η παραγόμενη ενέργεια των οποίων καταναλώνεται επιτόπου και εξολοκλήρου από την παραγωγή στην κατανάλωση
- B) Διασυνδεδεμένα συστήματα, η παραγόμενη ενέργεια των οποίων διοχετεύεται στο ηλεκτρικό δίκτυο για να μεταφερθεί και να καταναλωθεί αλλού.

1.1.2 Αιολική Ενέργεια

Η εκμετάλλευση της ενέργειας του ανέμου από τον άνθρωπο αποτελεί μία πρακτική που βρίσκει τις ρίζες της στην αρχαιότητα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα εκμετάλλευσης της αιολικής ενέργειας είναι τα ιστιοφόρα και οι ανεμόμυλοι. Σήμερα, για την αξιοποίηση της αιολικής ενέργειας χρησιμοποιούμε τις ανεμογεννήτριες, μηχανές, οι οποίες μετατρέπουν την κινητική ενέργεια του ανέμου σε ηλεκτρική ενέργεια.



Εικόνα 3 Ανεμογεννήτριες τοποθετημένες στην επιφάνεια της Θάλασσας (pride.gr/big_picture/hollandse-kust-ena-dasos-apo-anemogennitries-sti-voreia-thalassa)

Οι ανεμογεννήτριες χρησιμοποιούνται για την πλήρη κάλυψη ή και τη συμπλήρωση των ενεργειακών αναγκών. Το παραγόμενο ηλεκτρικό ρεύμα είτε καταναλώνεται επιτόπου, είτε εγχέεται και διοχετεύεται στο ηλεκτρικό δίκτυο για να καταναλωθεί αλλού. Η παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια από τις ανεμογεννήτριες, συχνά αποθηκεύεται για να χρησιμοποιηθεί αργότερα, όταν η ζήτηση είναι μεγαλύτερη από την παραγωγή. Η αποθήκευση γίνεται με δύο οικονομικά βιώσιμους τρόπους, ανάλογα με το μέγεθος της παραγόμενης ενέργειας. Οι ηλεκτρικοί συσσωρευτές (μπαταρίες) είναι η πλέον γνωστή και διαδεδομένη μέθοδος αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας, η οποία χρησιμοποιείται για μικρής κλίμακας παραγωγικές μη διασυνδεδεμένες στο κεντρικό δίκτυο μονάδες. Η άντληση ύδατος με χρήση ηλεκτρικής ενέργειας παραγόμενης από ανεμογεννήτριες και η ταμίευση του σε τεχνητές λίμνες κατασκευασμένες σε υψόμετρο το οποίο είναι ικανό να τροφοδοτήσει υδροηλεκτρικό σταθμό, είναι η μέθοδος αποθήκευσης που χρησιμοποιείται όταν η παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια είναι μεγάλη.

1.1.3 Γεωθερμική Ενέργεια

Γεωθερμία ή γεωθερμική ενέργεια ονομάζουμε τη φυσική θερμική ενέργεια της γης που διαρρέει από το θερμό εσωτερικό της προς την επιφάνειά της. Η γεωθερμία έχει ελάχιστο έως μηδενικό περιβαλλοντικό αποτύπωμα και μπορεί με τις σημερινές τεχνολογικές δυνατότητες να παράγει θερμική είτε / και ηλεκτρική ενέργεια. Για να θεωρηθεί ότι ένα υπόγειο θερμό ρευστό διαθέτει γεωθερμικό δυναμικό, πρέπει η θερμοκρασία του να υπερβαίνει τους 30°C. Βασικές χρήσεις της γεωθερμικής ενέργειας παγκοσμίως αφορούν στη θέρμανση θερμοκηπίων και υδατοκαλλιεργειών, ξήρανση γεωργικών προϊόντων, αφαλάτωση νερού για την κάλυψη ύδρευσης, άλλες ήπιες βιομηχανικές χρήσεις αλλά και για τηλεθέρμανση κτιρίων, οικισμών, χωριών ή και πόλεων. Η συμμετοχή γεωθερμικής ενέργειας στην ηλεκτροπαραγωγή βαίνει διαρκώς αυξανόμενη. Διανύοντας τη τελευταία πενταετία, το ενδιαφέρον για τη γεωθερμία στην Ελλάδα έχει αναζωπυρωθεί, ιδίως με την αξιοποίησή της σε πλήθος έργων στη Βόρεια Ελλάδα. Ωστόσο, όπου χρησιμοποιήθηκε η γεωθερμική ενέργεια, ήταν αρκετά περιορισμένη και αξιοποιήθηκε αποκλειστικά μέσω άμεσων χρήσεων.



Εικόνα 4 Γεωθερμικός σταθμός παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (el.geologyscience.com/κλάδους-γεωλογίας/φυσικών-πόρων/γεωθερμική-ενέργεια/)

1.1.4 Βιομάζα

Ως βιομάζα ορίζεται η ύλη που έχει βιολογική (οργανική) προέλευση. Πρακτικά περιλαμβάνεται σε αυτήν οποιοδήποτε υλικό προέρχεται άμεσα ή έμμεσα από τον φυτικό κόσμο. Πιο συγκεκριμένα, με τον όρο βιομάζα εννοούμε τα φυτικά και δασικά υπολείμματα (καυσόξυλα, κλαδοδέματα, άχυρα, πριονίδια, ελαιοπυρήνες, κουκούτσια), τα ζωικά απόβλητα (κοπριά, άχρηστα αλιεύματα), τα φυτά που καλλιεργούνται στις ενεργειακές φυτείες για να χρησιμοποιηθούν ως πηγή ενέργειας, καθώς επίσης και τα αστικά απορρίμματα και τα υπολείμματα της βιομηχανίας τροφίμων, της αγροτικής βιομηχανίας και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των αστικών απορριμμάτων. Για τις διάφορες τελικές χρήσεις της βιομάζας υιοθετούνται διαφορετικοί όροι, όπως "βιοισχύς" ο οποίος περιγράφει τα συστήματα που χρησιμοποιούν πρώτες ύλες βιομάζας αντί των ορυκτών καυσίμων (φυσικό αέριο, άνθρακα) για ηλεκτροπαραγωγή, ή όπως "βιοκαύσιμα" ο οποίος αναφέρεται κυρίως στα υγρά καύσιμα μεταφορών που υποκαθιστούν πετρελαϊκά προϊόντα όπως βενζίνη ή ντίζελ.



Εικόνα 5 Σχηματική διάταξη παραγωγής βιομάζας (agroenergy.gr/categories/βιομάζα)

Από τα βασικά πλεονεκτήματα χρήσης της βιομάζας είναι:

Α) Αποτροπή του φαινομένου του θερμοκηπίου.

Β) Η βιομάζα δε συνεισφέρει στην παραγωγή CO₂, αφού οι παραγόμενες κατά την καύση ποσότητες CO₂ δεσμεύονται εκ νέου μέσω της φωτοσύνθεσης.

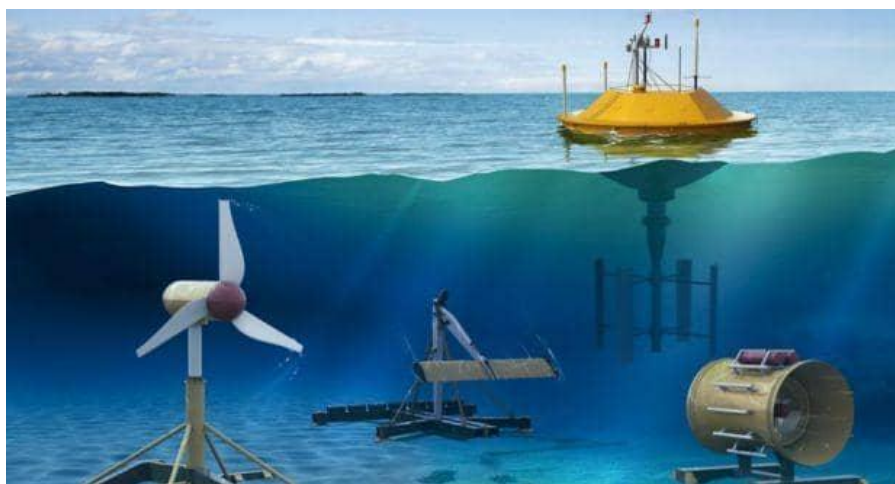
Γ) Δεν επιβαρύνει την ατμόσφαιρα με SO₂, γιατί η βιομάζα δεν περιέχει θείο.

Δ) Μείωση της ενεργειακής εξάρτησης από εισαγόμενα καύσιμα, εξοικονόμηση συναλλάγματος.

ΣΤ) Εξασφάλιση θέσεων εργασίας και συγκράτηση των αγροτικών πληθυσμών.

1.1.5 Ενέργεια από τη θάλασσα

Η κινηματική ενέργεια (υδροκινητική) αποτελεί μία ανεξάντλητη πηγή με ανυπολόγιστες δυνατότητες. Τα κύματα των ωκεανών διαθέτουν κολοσσιαίο ενεργειακό δυναμικό. Σε αρκετές περιοχές του κόσμου οι άνεμοι που φυσούν παρουσιάζουν σημαντική σταθερότητα και συνέχεια, έτσι ώστε να δημιουργούνται συνεχώς κύματα κατά μήκος των ακτών.



Εικόνα 6 Τμηματική διάταξη συστημάτων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από τη θάλασσα
(maxmag.gr/science/thalassia-energeia-ena-fainomeno-poy-metatrepei-tis-thalasses-se-energeiakes-piges/)

Η Διακυβερνητική Επιτροπή που συγκροτήθηκε για τη κλιματική αλλαγή (Intergovernmental Panel for Climate Change) υπολογίζει τη δυνητική ετήσια παγκόσμια παραγωγή σε 29.500 TWh. Αυτό είναι περίπου όσο δέκα φορές η Ευρωπαϊκή ετήσια κατανάλωση ρεύματος, η οποία κυμαίνεται περίπου στις 3.000 TWh. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί παράλληλα με άλλες ανανεώσιμες πηγές κι αποτελεί ιδανική λύση για νησιά ή παράκτιες δραστηριότητες.

1.1.6 Πλεονεκτήματα ανανεώσιμων πηγών ενέργειας

Τα κύρια πλεονεκτήματα των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΑΠΕ), είναι τα εξής:

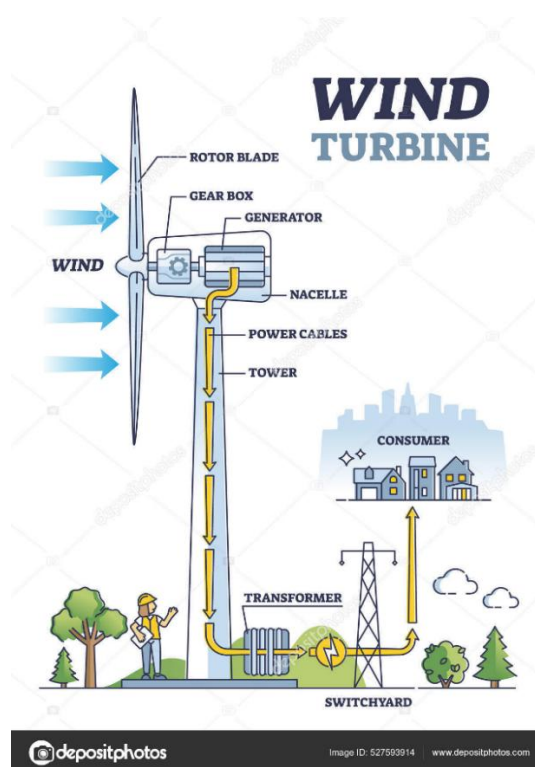
- 1) Είναι πρακτικά ανεξάντλητες πηγές ενέργειας και συμβάλλουν στη μείωση της εξάρτησης από εξαντλήσιμους συμβατικούς ενεργειακούς πόρους.
- 2) Είναι εγχώριες πηγές ενέργειας και συνεισφέρουν στην ενίσχυση της ενεργειακής ανεξαρτητοποίησης και της ασφάλειας του ενεργειακού εφοδιασμού σε εθνικό επίπεδο.
- 3) Είναι διάσπαρτες γεωγραφικά και οδηγούν στην αποκέντρωση του ενεργειακού συστήματος, δίνοντας τη δυνατότητα κάλυψης των ενεργειακών αναγκών σε τοπικό και περιφερειακό επίπεδο, ανακουφίζοντας έτσι τα συστήματα υποδομής και μειώνοντας τις απώλειες από τη μεταφορά ενέργειας.
- 4) Προσφέρουν τη δυνατότητα ορθολογικής αξιοποίησης των ενεργειακών πόρων, καλύπτοντας ένα ευρύ φάσμα των ενεργειακών αναγκών των χρηστών (π.χ. ηλιακή ενέργεια για θερμότητα χαμηλών θερμοκρασιών, αιολική ενέργεια για ηλεκτροπαραγωγή).
- 5) Έχουν συνήθως χαμηλό λειτουργικό κόστος που δεν επηρεάζεται από τις διακυμάνσεις της διεθνούς οικονομίας και ειδικότερα των τιμών των συμβατικών καυσίμων.
- 6) Οι εγκαταστάσεις εκμετάλλευσης των ΑΠΕ έχουν σχεδιαστεί για να καλύπτουν τις ανάγκες των χρηστών και σε μικρή κλίμακα εφαρμογών ή σε μεγάλη κλίμακα, αντίστοιχα, έχουν μικρή διάρκεια κατασκευής, επιτρέποντας έτσι τη γρήγορη ανταπόκριση της προσφοράς προς τη ζήτηση ενέργειας.
- 7) Οι επενδύσεις των ΑΠΕ είναι εντάσεως εργασίας, δημιουργώντας σημαντικό αριθμό νέων θέσεων εργασίας, ιδιαίτερα σε τοπικό επίπεδο.
- 8) Μπορούν να αποτελέσουν σε πολλές περιπτώσεις πυρήνα για την αναζωογόνηση οικονομικά και κοινωνικά υποβαθμισμένων περιοχών και πόλο για την τοπική ανάπτυξη, με την προώθηση ανάλογων επενδύσεων (π.χ. θερμοκηπιακές καλλιέργειες με τη χρήση γεωθερμικής ενέργειας).
- 9) Είναι φιλικές προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο και η αξιοποίησή τους είναι γενικά αποδεκτή από το κοινό

1.2 Προηγμένες συσκευές μετατροπής ενέργειας

Σε αυτό το κεφάλαιο θα αναλύσουμε τις τεχνολογικά αναπτυγμένες συσκευές μετατροπής ενέργειας. Η μετατροπή ενέργειας είναι η διαδικασία αλλαγής μιας μορφής ενέργειας σε μια άλλη, όπως η θερμότητα, η ηλεκτρική ενέργεια ή οι μηχανικές εργασίες.

1.2.1 Ανεμογεννήτριες

Η ανεμογεννήτρια είναι αιολική μηχανή που μετατρέπει τον άνεμο από κινητική ενέργεια σε ηλεκτρική ενέργεια. Η κατασκευή της αποτελείται από μία στήλη κάθετη προς το έδαφος και από μία τουρμπίνα στην κορυφή της. Μικρές ανεμογεννήτριες χρησιμοποιούνται για διάφορες εφαρμογές, όπως η φόρτιση μπαταριών, για συμπληρωματική ενέργεια σε σκάφη και τροχόσπιτα ή για τροφοδοσία ρεύματος σε πινακίδες. Μεσαίου τύπου ανεμογεννήτριες χρησιμοποιούνται για παροχή ρεύματος σε σπίτια. Πλήθος τέτοιων ανεμογεννητριών συγκροτούν τα αιολικά πάρκα, που αποτελούν ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Πολλές χώρες έχουν κατασκευάσει αιολικά πάρκα, με σκοπό τη μείωση εκπομπής ρυπογόνων ουσιών και την απεξάρτησή τους από τα ορυκτά καύσιμα. Οι ανεμογεννήτριες υπακούν στην αρχή διατήρησης της μάζας: η μάζα αέρα που εισέρχεται στην ανεμογεννήτρια θα πρέπει να είναι ίση με τη μάζα που εξέρχεται από αυτή. Σύμφωνα με το νόμο του Μπετζ, η μέγιστη αναλογία αιολικής/κινητικής ενέργειας είναι $16/27$ (59,3%).



Εικόνα 7 Επεξήγηση δομής τυπικής ανεμογεννήτριας (depositphotos.com/vector/wind-turbine-work-principle-with-mechanical-inner-structure-outline-diagram-527593914.html)

Η μέγιστη θεωρητική παραγωγή ενέργειας είναι 16/27 φορές την κινητική ενέργεια του ανέμου που περνά από τις παραγωγικές περιοχές της γεννήτριας. Συνεπώς, αν οι περιοχές αυτές είναι Α και η ταχύτητα του ανέμου ν, τότε η θεωρητική παραγωγή παραγωγής ενέργειας Ρ δίνεται από τον τύπο:

$$P = \frac{16}{27} \frac{1}{2} \rho v^3 A = \frac{8}{27} \rho v^3 A ,$$

όπου ρ είναι η πυκνότητα αέρα.

Μπορεί να περιστρέφονται πάνω σε οριζόντιο ή κατακόρυφο άξονα. Η πρώτη περίπτωση είναι η πιο συχνή αλλά και η πιο παλιά. Έχουν πτερύγια, πολλές φορές αποσπώμενα ή μη. Οι ανεμογεννήτριες κατακόρυφου άξονα παράγουν λιγότερη ενέργεια και είναι λιγότερο συχνές.

Οι ανεμογεννήτριες οριζοντίου άξονα (horizontal axis wind turbines) έχουν τοποθετημένους το ρότορα του άξονα και την ηλεκτρική γεννήτρια στην κορυφή ενός πύργου, στραμμένους προς την κατεύθυνση του ανέμου. Οι μικρές ανεμογεννήτριες κατευθύνονται από έναν ανεμοδείκτη, ενώ οι μεσαίου τύπου χρησιμοποιούν συνδυαστικά έναν ηλεκτροκινητήρα με αισθητήρα κίνησης ώστε να στραφούν προς την κατεύθυνση του ανέμου. Χρησιμοποιούν επίσης ένα κιβώτιο ταχυτήτων, το οποίο μετατρέπει την αργή περιστροφή των πτερυγίων σε μια ταχύτερη περιστροφή που απαιτείται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

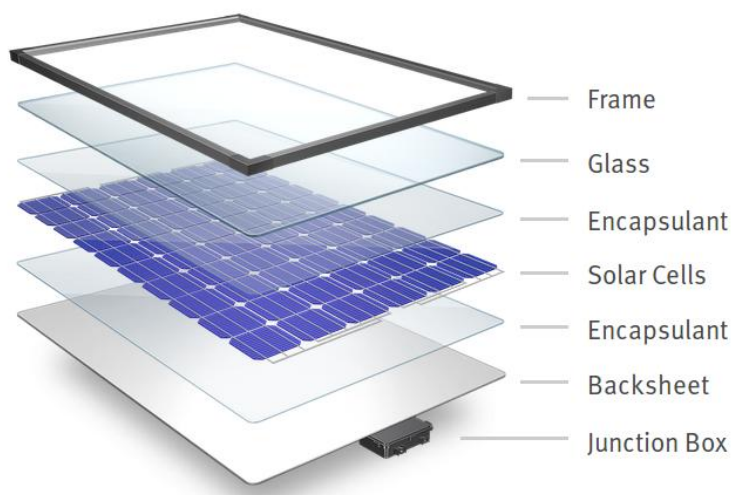
Οι ανεμογεννήτριες κατακόρυφου άξονα έχουν τοποθετημένο το ρότορα κάθετα στο έδαφος. Το βασικό πλεονέκτημα αυτού του τύπου είναι πως η γεννήτρια δε χρειάζεται να είναι στραμμένη προς την κατεύθυνση του ανέμου για να είναι παραγωγική, οπότε είναι πιο αποδοτική σε περιοχές με μεταβλητούς ανέμους, αφού περιστρέφονται κατά 360°. Επίσης, το κιβώτιο ταχυτήτων και η γεννήτρια βρίσκονται τοποθετημένα κοντά στο έδαφος, κάνοντάς τα πιο εύκολα προσβάσιμα για συντήρηση. Ωστόσο, το βασικό μειονέκτημα αυτών των ανεμογεννητριών είναι ότι παράγουν πολύ λιγότερη ενέργεια κατά μέσο όρο με την πάροδο του χρόνου, διότι η ταχύτητα περιστροφής λόγω της θέσεως τοποθέτησης είναι σχετικά χαμηλή.

1.2.2 Ηλιακά πάνελ

Το φωτοβολταϊκό (Φ/Β) φαινόμενο αφορά τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική. Το Φ/Β φαινόμενο ανακαλύφθηκε το 1839 από τον Εντμόντ Μπεκερέλ (Alexandre-Edmond Becquerel).

Περίληπτικά πρόκειται για την απορρόφηση της ηλιακής ενέργειας από του Φ/Β στοιχείο και τη μετατροπή μέσω κατάλληλων στοιχείων, (που θα δούμε στη συνέχεια), σε πηγή και αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας.

Το ηλεκτρικό πεδίο που προϋπάρχει στο Φ/Β στοιχείο οδηγεί το ρεύμα στο φορτίο. Τα πλαίσια έχουν ως βασικό μέρος το ηλιακό στοιχείο (solar cell) που είναι ένας κατάλληλα επεξεργασμένος ημιαγωγός μικρού πάχους σε επίπεδη επιφάνεια. Η πρόσπτωση ηλιακής ακτινοβολίας δημιουργεί ηλεκτρική τάση και με την κατάλληλη σύνδεση σε φορτίο παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα. Τα στοιχεία ομαδοποιούνται κατάλληλα και συγκροτούν τα φωτοβολταϊκά πλαίσια ή γεννήτριες (module), τυπικής ισχύος από 20W έως 300W. Οι γεννήτριες συνδέονται ηλεκτρολογικά μεταξύ τους και δημιουργούνται οι φωτοβολταϊκές συστοιχίες (arrays).



Εικόνα 8 Τομή ενός ηλιακού πάνελ παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (fotovoltaika.gr/φωτοβολταϊκά-πάνελ/)

Το φωτοβολταϊκό στοιχείο είναι συνήθως τετράγωνο, με πλευρά 120-160mm. Δύο τύποι πυριτίου χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία φωτοβολταϊκών στοιχείων: το άμορφο και το κρυσταλλικό πυρίτιο, ενώ το κρυσταλλικό πυρίτιο διακρίνεται σε μονοκρυσταλλικό ή πολυκρυσταλλικό. Το άμορφο και το κρυσταλλικό πυρίτιο παρουσιάζουν τόσο πλεονεκτήματα, όσο και μειονεκτήματα, και κατά τη μελέτη του φωτοβολταϊκού συστήματος γίνεται η αξιολόγηση των ειδικών συνθηκών της εφαρμογής (κατεύθυνση και διάρκεια της ηλιοφάνειας, τυχόν σκιάσεις κλπ.) ώστε να επιλεγεί η κατάλληλη τεχνολογία.

1.2.3 Θερμικά ηλιακά συστήματα

Οικιακή χρήση:

Ο τρόπος λειτουργίας και η αρχιτεκτονική των οικιακών ηλιοθερμικών συστημάτων είναι αρκετά απλός. Αποτελούνται από έναν ηλιακό συλλέκτη, ένα ταμιευτήρα και ένα σύστημα σύνδεσης με το κεντρικό δίκτυο. Ο ηλιακός συλλέκτης απαρτίζεται από μία απορροφητική πλάκα, η οποία περιέχει αγωγούς από τους οποίους διέρχεται το προς θέρμανση ρευστό. Η απορροφητική πλάκα περιέχεται σε ένα αεροστεγές και αδιάβροχο πλαίσιο, το οποίο είναι καλυμμένο από την πλευρά του ηλίου με γυαλί ή διαφανές ανθεκτικό πλαστικό και από την άλλη με θερμομονωτικό υλικό. Η απορροφητική πλάκα για να απορροφά το μέγιστο της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας είναι μαύρη και ματ και τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή της προκύπτουν από ποικίλες τεχνικές (ηλεκτροχημικές κ.ά.), προκειμένου να αυξηθεί η απορροφητικότητα της πλάκας. Οι ηλιακοί συλλέκτες διακρίνονται σε επίπεδους συλλέκτες και σε συλλέκτες κενού.

Βιομηχανική χρήση:

Τα ηλιοθερμικά συστήματα που προορίζονται για κεντρικές μονάδες παραγωγής ενέργειας έχουν διαφορετική αρχιτεκτονική και κατασκευή. Αυτές οι μονάδες χρησιμοποιούνται για τη θέρμανση χώρων, αφαλάτωση, παραγωγή ζεστού νερού για τη βιομηχανία, την τηλεθέρμανση οικισμών, τον ηλιακό κλιματισμό και κυρίως για την ηλιοθερμική παραγωγή ηλεκτρισμού.

Αξιοποιούνται σε ξενοδοχεία, νοσοκομεία, σχολεία, αθλητικά κέντρα, συγκροτήματα κατοικιών, μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας αλλά όχι για οικιακή χρήση, καθώς οι απαιτήσεις σε χώρο και εξοπλισμό είναι πολύ μεγάλες. Για τη λειτουργία τους αξιοποιούν ένα σύστημα κεντρικού ελέγχου θερμικών ηλιακών συλλέκτες (ίδιους στη φιλοσοφία με τα οικιακά συστήματα, αλλά μεγαλύτερης έκτασης), ταμιευτήρες, καθώς και κυκλοφορητές του ρευστού.

Επίσης, επειδή λειτουργούν σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες από τα φωτοβολταϊκά, μπορούν να αποθηκεύσουν ενέργεια με μορφή θερμότητας για την αδιάλειπτη παροχή ενέργειας. Αυτό μπορεί να γίνει με τη χρήση αλάτων που λιώνουν όταν υπάρχει πλεόνασμα ενέργειας και αποδίδουν τη θερμική τους ενέργεια όταν υπάρχει ανάγκη.



Εικόνα 9 Ηλιακός συλλέκτης με κάτοπτρα στη Γαλλία. Ο συγκεκριμένος συλλέκτης μπορεί να φτάσει υψηλές θερμοκρασίες (μέχρι και 3.800 βαθμών Κελσίου). Εφαρμογή ηλιοθερμικών συστημάτων στη βιομηχανία (commons.wikimedia.org/wiki/File:Four-solaire-odeillo-02.jpg)

1.2.4 Χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας ανά το κόσμο.

Η προώθηση της χρήσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι σημαντική τόσο για τη μείωση της ενεργειακής εξάρτησης της Ευρωπαϊκής Ένωσης όσο και για την επίτευξη των στόχων για την καταπολέμηση της υπερθέρμανσης του πλανήτη. Η οδηγία που θεσπίστηκε το 2009 θέτει στόχους για κάθε μεμονωμένο κράτος μέλος λαμβάνοντας υπόψη τα διαφορετικά σημεία εκκίνησης και τις δυνατότητες του. Οι στόχοι για τη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας έως το 2020 μεταξύ των διαφόρων κρατών μελών κυμαίνονται από 10% έως 49%. Μέχρι το τέλος του 2019, 14 κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης είχαν ήδη επιτύχει τους εθνικούς τους στόχους για το 2020, ένα χρόνο νωρίτερα από το χρονοδιάγραμμα.

Στα κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης το μερίδιο των ανανεώσιμων πηγών στην ακαθάριστη τελική κατανάλωση ενέργειας έχει αυξηθεί από το 2004. Το 2019, η Σουηδία με πάνω από το ήμισυ (56,4%) της ενέργειας της να παράγεται από ανανεώσιμες πηγές ως προς την ακαθάριστη τελική κατανάλωση ενέργειας θεωρείται το ηγετικό κράτος και ακολουθούν η Φινλανδία (43,1%), η Λετονία (41,0%), η Δανία (37,2%) και η Αυστρία (33,6%).[1] Το χαμηλότερο ποσοστό ανανεώσιμων

πηγών ενέργειας το 2019 καταγράφηκε στο Λουξεμβούργο (7,0%), στη Μάλτα (8,5%), στην Ολλανδία (8,8%), και στο Βέλγιο (9,9%).

Αξιοσημείωτο είναι να αναφερθεί πως σύμφωνα με έκθεση της Εθνικής Υπηρεσίας Ενέργειας της Κίνας, την χρονιά που πέρασε η χώρα κατέρριψε το δικό της παγκόσμιο ρεκόρ όσον αφορά τις εγκαταστάσεις παραγωγής «καθαρής» ενέργειας. Εγκατέστησε περίπου 277 Giga Watt νέας ηλιακής ισχύος το 2024, από 217 GW που είχε εγκαταστήσει το 2023. Πρόκειται για αύξηση 28%. Επίσης η Κίνα εγκατέστησε πέρυσι 80 GW νέας αιολικής ισχύος, βελτιώνοντας επίσης την επίδοσή της και εδώ.

Η συνολική εγκατεστημένη ισχύς της χώρας σε ηλιακή ενέργεια φθάνει πλέον στα 887 GW και σε αιολική τα 521 GW, έχοντας ήδη ξεπεράσει κατά 15% τον στόχο των 1.200 GW συνολικά που είχε θέσει το 2020 ο κινέζος πρόεδρος Xi Jinping (Σι Τζινπίνγκ) με ορίζοντα χρόνου το 2030. Σύμφωνα με αναλυτές του Bloomberg, η Κίνα έχει δημιουργήσει περισσότερη ηλιακή και αιολική δυναμικότητα από όσο όλες οι υπόλοιπες χώρες του πλανήτη μαζί!

1.3 Κλιματική Αλλαγή

A) Υψηλές Θερμοκρασίες:

Δεδομένου της κλιματικής κρίσης έχει αυξηθεί η μέση θερμοκρασία του πλανήτη και οδηγεί σε συχνότερες ακραίες συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας, όπως οι καύσωνες. Οι υψηλότερες θερμοκρασίες μπορούν να προκαλέσουν αυξημένη θνησιμότητα, μειωμένη παραγωγικότητα και ζημιές στις υποδομές. Τα πλέον ευάλωτα μέλη του πληθυσμού, όπως οι ηλικιωμένοι και τα βρέφη, επηρεάζονται περισσότερο. Επιπλέον, ενδέχεται να μειωθούν η παραγωγή και η βιωσιμότητα της γεωργίας και της κτηνοτροφίας ή η ικανότητα των οικοσυστημάτων να παρέχουν σημαντικές υπηρεσίες και αγαθά (όπως η παροχή καθαρού νερού ή δροσερού και καθαρού αέρα).

B) Ξηρασία και δασικές πυρκαγιές:

Εξαιτίας του μεταβαλλόμενου κλίματος, σε πολλές ευρωπαϊκές περιφέρειες παρατηρείται ήδη αύξηση της συχνότητας, της έντασης και της διάρκειας των περιόδων ξηρασίας. Η ξηρασία είναι το ασυνήθιστο και προσωρινό έλλειμμα διαθεσιμότητας ύδατος, το οποίο οφείλεται στον συνδυασμό έλλειψης βροχοπτώσεων και αύξησης της εξάτμισης των υδάτων (λόγω των υψηλών

θερμοκρασιών). Οι ξηρασίες έχουν συχνά δευτερογενείς επιπτώσεις, για παράδειγμα στις υποδομές μεταφορών, στη γεωργία, στη δασοκομία, στα ύδατα και στη βιοποικιλότητα.

Μειώνουν τη στάθμη των ποταμών και των υπόγειων υδάτων, παρεμποδίζουν την ανάπτυξη δέντρων και καλλιεργειών, αυξάνουν τις προσβολές από επιβλαβείς οργανισμούς και τροφοδοτούν τις δασικές πυρκαγιές.

Γ) Άνοδος της στάθμης της θάλασσας:

Η στάθμη των θαλασσών - ωκεανών ανέβηκε κατά τη διάρκεια του περασμένου αιώνα, ενώ η τάση έχει επιταχυνθεί τις τελευταίες δεκαετίες. Η άνοδος οφείλεται κυρίως στη θερμική επέκταση των ωκεανών λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας. Ωστόσο, ο πάγος από την τήξη παγετώνων και του στρώματος πάγου της Ανταρκτικής συμβάλλουν επίσης στην άνοδο αυτή. Προβλέπεται ότι στην Ευρώπη θα σημειωθεί άνοδος της στάθμης της θάλασσας κατά μέσο όρο 60 έως 80 εκατοστών μέχρι το τέλος του αιώνα, κυρίως ανάλογα με τον ρυθμό με τον οποίο λιώνει το στρώμα πάγου της Ανταρκτικής.

Κατά μέσο όρο το ένα τρίτο του πληθυσμού της ΕΕ ζει σε απόσταση 50 χλμ. από τις ακτές, και οι περιοχές αυτές παράγουν πάνω από το 30 % του συνολικού ΑΕΠ της Ένωσης. Η οικονομική αξία των περιουσιακών στοιχείων που βρίσκονται σε απόσταση 500 μέτρων από τις θάλασσες της Ευρώπης κυμαίνεται μεταξύ 500 δισ. EUR και 1 000 δισ. EUR.

Δ) Πλημμυρικά φαινόμενα

Ανησυχητικά η κλιματική αλλαγή αναμένεται να οδηγήσει σε αύξηση των βροχοπτώσεων σε πολλές περιοχές. Η αύξηση των βροχοπτώσεων για παρατεταμένες περιόδους θα οδηγήσει κυρίως σε υπερχειλίση ποταμών, ενώ οι σύντομες, έντονες νεροποντές μπορούν να προκαλέσουν πλημμύρες κατάκλισης, κατά τις οποίες οι ακραίες βροχοπτώσεις προκαλούν πλημμύρες χωρίς υπερχειλίση υδατικού συστήματος.

Οι υπερχειλίσεις ποταμών αποτελούν συνήθη φυσική καταστροφή στην Ευρώπη, η οποία, μαζί με τις καταιγίδες, έχει προκαλέσει θανάτους, έχει πλήξει εκατομμύρια ανθρώπους και έχει επιφέρει τεράστιες οικονομικές ζημιές τις τελευταίες τρεις δεκαετίες. Η κλιματική αλλαγή είναι πιθανό να αυξήσει τη συχνότητα των πλημμυρών σε ολόκληρη την Ευρώπη κατά τα επόμενα έτη.

Οι διαδοχικά έντονες καταιγίδες προβλέπεται να γίνουν συχνότερες και εντονότερες εξαιτίας των υψηλότερων θερμοκρασιών, ενώ αναμένεται να αυξηθεί και η συχνότητα των αιφνίδιων πλημμυρών σε ολόκληρη την Ευρώπη.

ΣΤ) Κοινωνικές απειλές – Υγεία

Σύμφωνα με τις προβλέψεις, οι σημαντικότερες επιπτώσεις για την υγεία από τη μελλοντική κλιματική αλλαγή θα είναι:

1. Αύξηση της θνησιμότητας (θάνατοι) και της νοσηρότητας (ασθένειες) που συνδέονται με τον καύσωνα το καλοκαίρι.
2. Μείωση της θνησιμότητας (θάνατοι) και νοσηρότητας (ασθένειες) που συνδέονται με το ψύχος τον χειμώνα.
3. Αύξηση του κινδύνου ατυχημάτων και των επιπτώσεων στη γενικότερη ευημερία από ακραία καιρικά φαινόμενα (πλημμύρες, πυρκαγιές και καταιγίδες).
4. Αλλαγές στον αντίκτυπο νοσημάτων που μεταδίδονται με διαβιβαστές ή από τρωκτικά ή στον αντίκτυπο υδατογενών ή τροφιμογενών νοσημάτων.
5. Αλλαγές στην εποχική κατανομή ορισμένων αλλεργιογόνων ειδών γύρης, στο εύρος των ιών, στην κατανομή επιβλαβών οργανισμών και ασθενειών.
6. Αναδυόμενες και επανεμφανιζόμενες ασθένειες των ζώων που αυξάνουν τις προκλήσεις για την υγεία των ζώων και του ανθρώπου στην Ευρώπη, λόγω των ιογενών ζωνοδόσων και των νόσων που μεταδίδονται με διαβιβαστές.
7. Αναδυόμενοι και επανεμφανιζόμενοι επιβλαβείς για τα φυτά οργανισμοί (έντομα, παθογόνοι οργανισμοί και άλλοι επιβλαβείς οργανισμοί) και ασθένειες που επηρεάζουν τα δασικά συστήματα και τα συστήματα καλλιεργειών.
8. Κίνδυνοι σε σχέση με τη μεταβολή της ποιότητας του αέρα και το όζον.

Οφείλουμε προς καλό όλων μας και ιδίως των νεότερων γενεών να μη διαταράσσουμε το κλίμα διότι, τόσο μεγαλύτεροι είναι οι κίνδυνοι για την κοινωνία και το περιβάλλον μας. Αναφορικά αξίζει να σημειωθεί πως εδώ και καιρό δίνεται έμφαση στα διδακτικά μαθήματα που αφορούν το περιβάλλον, όπως (περιβαλλοντική εκπαίδευση).



Εικόνα 10 Επίδραση της κλιματικής αλλαγής ως προς τη φύση (pronews.gr/perivallon/1034217_ta-tria-senaria-gia-tis-epiptoseis-tis-klimatikis-allagis-stin-ellada/)

Οι κυριότερες πολιτικές για τη μετρίαση της κλιματικής αλλαγής συνίστανται στις ακόλουθες:

- A) Προώθηση πηγών ενέργειας με ουδέτερο αποτύπωμα άνθρακα (ανανεώσιμες και πυρηνικές),
- B) Ενίσχυση της ενεργειακής αποδοτικότητας,
- Γ) Μείωση των εκπομπών αερίων διοξειδίου του άνθρακα (CO₂),
- Δ) Αντισταθμιστικά μέτρα για τις παραγωγικές μονάδες.

Κεφάλαιο 2

Ηλεκτροχημεία – Ηλεκτροκατάλυση

Ηλεκτροχημικές Συσκευές Μετατροπής και Αποθήκευσης Ενέργειας

2.1 Ηλεκτροχημεία

Η Ηλεκτροχημεία είναι ο δυναμικός επιστημονικός κλάδος της Χημείας που σχετίζεται με τον ηλεκτρισμό. Για παράδειγμα το νερό που είναι μια χημική ένωση και αποτελείται από υδρογόνο και οξυγόνο, με κατάλληλη ηλεκτρολυτική συσκευή μπορεί να διαχωρισθεί στα συστατικά του. Η ηλεκτροχημεία είναι ένας πολύ δυναμικός κλάδος της χημείας με πολλές εφαρμογές, που περιλαμβάνει δύο ενότητες:

A. Ηλεκτρόλυση

Αν εμβαπτίσουμε δύο ηλεκτρόδια σ' ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα και εφαρμόσουμε μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων μια συνεχή τάση μερικών Volt θα παρατηρήσουμε στα ηλεκτρόδια και στην περιοχή γύρω απ' αυτά την τέλεση ηλεκτροχημικών δράσεων. Το φαινόμενο αυτό το ονομάζουμε ηλεκτρόλυση. Το ηλεκτρόδιο που συνδέεται με το θετικό πόλο της πηγής καλείται άνοδος, ενώ το ηλεκτρόδιο που συνδέεται με τον αρνητικό πόλο της πηγής καλείται κάθοδος. Με την εφαρμογή της τάσης στο σύστημά μας, τα εν διαστάσει ευρισκόμενα ιόντα που προϋπάρχουν ήδη στο διάλυμα, οδεύουν, ανάλογα με το φορτίο τους, προς τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια όπου και αποφορτίζονται. Έτσι τα κατιόντα οδεύουν προς την κάθοδο και τα ανιόντα στην άνοδο (ΚΚΑ = Κάθοδος, Κατιόντα, Αρνητικός πόλος, ΑΑΘ, Άνοδος, Ανιόντα, Θετικός πόλος). Η ηλεκτρόλυση βρίσκει πολλές εφαρμογές στη βιομηχανία, όπως για την παραγωγή πολλών ουσιών π.χ. Na, Ca, Al, Cl₂, NaOH, στην επιμετάλλωση, δηλαδή την κάλυψη της επιφάνειας «αγενέστερων» μετάλλων (π.χ. Fe, Zn) από «ευγενέστερα» (π.χ. Au, Ag).

B. Γαλβανικά στοιχεία (μπαταρίες)

Τα γαλβανικά στοιχεία είναι διατάξεις στις οποίες μετατρέπεται η χημική ενέργεια, που ελευθερώνεται από μια αυθόρμητη αντίδραση οξειδοαναγωγής, σε ηλεκτρική. Η παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος μέσω χημικών αντιδράσεων (μπαταρίες), εξελίσσεται συνεχώς τα τελευταία χρόνια.

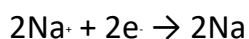
Ήδη, πέρα από τις γνωστές εφαρμογές, κατασκευάζονται μπαταρίες που κινούν αυτοκίνητα (ηλεκτρικό αυτοκίνητο), ώστε να μειωθεί η μόλυνση από την καύση της βενζίνης και ο θόρυβος από τις μηχανές εσωτερικής καύσης.

Οι αγωγοί ηλεκτρικού ρεύματος είναι δύο ειδών:

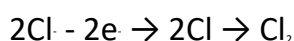
1. Οι μεταλλικοί αγωγοί είναι μέταλλα ή κράματα που οφείλουν την αγωγιμότητά τους στα ελεύθερα ηλεκτρόνια.
2. Οι ηλεκτρολυτικοί αγωγοί είναι τήγματα ιοντικών ενώσεων (π.χ. αλάτων και υδροξειδίων μετάλλων) ή υδατικά διαλύματα που περιέχουν ιόντα (π.χ. οξέων, βάσεων και αλάτων). Η ηλεκτρολυτική αγωγή οφείλεται στη κίνηση ιόντων και ολοκληρώνεται, όπως θα δούμε μέσω αντιδράσεων οξειδοαναγωγής.

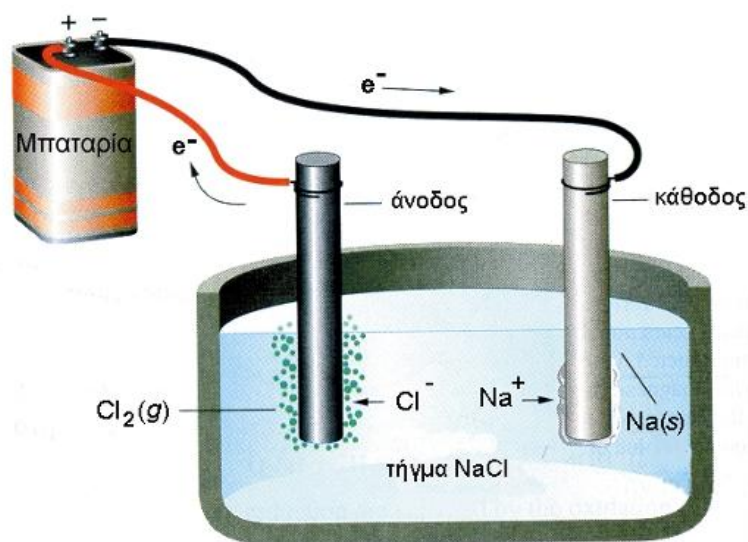
Ένα απλό πείραμα, που θα μας βοηθήσει να καταλάβουμε τι είναι ηλεκτρόλυση, περιγράφεται στο σχήμα 1.1. Μια ποσότητα NaCl θερμαίνεται και διατηρείται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από το σημείο τήξης του NaCl, ώστε να μείνει σε υγρή κατάσταση.

Δύο αδρανή ηλεκτρόδια εισάγονται στο τήγμα και μια πηγή συνεχούς ρεύματος συνδέεται με τα ηλεκτρόδια. Με την εφαρμογή κατάλληλης διαφοράς δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων λαμβάνουν χώρα οι ακόλουθες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Στην κάθοδο (αρνητικό ηλεκτρόδιο), όπου υπάρχει περίσσεια ηλεκτρονίων οδεύουν λόγω έλξης τα κατιόντα Na⁺. Φθάνοντας εκεί προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια (αναγωγή) και μεταπίπτουν σε ουδέτερα άτομα:



Στην άνοδο (θετικό ηλεκτρόδιο), όπου υπάρχει έλλειψη ηλεκτρονίων οδεύουν τα ανιόντα Cl⁻. Εκεί, αποβάλλουν ηλεκτρόνια (οξείδωση) οπότε μεταπίπτουν σε ουδέτερα ασταθή άτομα και στη συνέχεια συνδέονται ανά δύο σχηματίζοντας μόρια χλωρίου:





Εικόνα 11 Διαγραμματική απεικόνιση ηλεκτρόλυσης τήγματος NaCl. Στην κάθοδο γίνεται αναγωγή και σχηματίζεται νάτριο. Στην άνοδο γίνεται οξείδωση και ελευθερώνεται χλώριο
(ebooks.edu.gr/ebooks/v/html/8547/4708/Chimeia-Teuxos-A_G-Lykeiou-ThSp-SpYg_html-empl/index5_3.html)

Θα πρέπει να παρατηρήσουμε ότι μέσω του ηλεκτρολύτη δε ρέουν ηλεκτρόνια. Αυτά παράγονται από τη πηγή του συνεχούς ρεύματος, φτάνουν από τον εξωτερικό αγωγό στην κάθοδο και εκεί καταναλώνονται σε μια αναγωγική αντίδραση. Άλλα ηλεκτρόνια γεννιούνται στην άνοδο από μια οξειδωτική δράση και απομακρύνονται μέσω αυτής προς την πηγή.

2.1.1 Ηλεκτροκατάλυση – Φωτοκατάλυση

Ένας ηλεκτροκαταλύτης μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται για μια ηλεκτροχημική αντίδραση. Μερικοί ηλεκτροκαταλύτες αλλάζουν το δυναμικό στο οποίο συμβαίνουν οι διαδικασίες οξείδωσης και αναγωγής. Σε άλλες περιπτώσεις, ένας ηλεκτροκαταλύτης μπορεί να προσδώσει επιλεκτικότητα ευνοώντας την ειδική χημική αλληλεπίδραση σε μια επιφάνεια ηλεκτροδίου. Δεδομένου ότι οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις συμβαίνουν όταν τα ηλεκτρόνια περνούν από το ένα χημικό είδος στο άλλο, οι ευνοϊκές αλληλεπιδράσεις στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου αυξάνουν την πιθανότητα ηλεκτροχημικών μετασχηματισμών, μειώνοντας έτσι το δυναμικό που απαιτείται για την επίτευξη αυτών των μετασχηματισμών.

Οι ηλεκτροκαταλύτες μπορούν να αξιολογηθούν σύμφωνα με τη δραστηριότητα, τη σταθερότητα και την επιλεκτικότητα. Η δραστηριότητα των ηλεκτροκαταλυτών μπορεί να εκτιμηθεί ποσοτικά από την πυκνότητα του ρεύματος που παράγεται, και επομένως από το πόσο γρήγορα λαμβάνει

χώρα μια αντίδραση, για ένα δεδομένο εφαρμοσμένο δυναμικό. Αυτή η σχέση περιγράφεται με την εξίσωση Tafel.

Όταν μια ηλεκτροχημική αντίδραση λαμβάνει χώρα σε δύο μισές αντιδράσεις σε ξεχωριστά ηλεκτρόδια, η εξίσωση Tafel εφαρμόζεται σε κάθε ηλεκτρόδιο χωριστά. Σε ένα μόνο ηλεκτρόδιο η εξίσωση Tafel μπορεί να δηλωθεί ως:

$$\eta = \pm A \cdot \log_{10} \left(\frac{i}{i_0} \right)$$

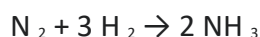
το σύμβολο + πριν το A αναφέρεται σε μια ανοδική αντίδραση, και ένα πρόσημο - σε μια καθοδική αντίδραση,

- η = Υπερδυναμικό, [V]
- A = Κλίση Τάφελ, [V]
- i = πυκνότητα ρεύματος, [A/m²]
- i_0 = πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής, [A/m²].

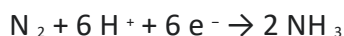
2.1.2 Ομοιογενείς ηλεκτροκαταλύτες

Ομοιογενής ηλεκτροκαταλύτης είναι αυτός που υπάρχει στην ίδια φάση της ύλης με τα αντιδρώντα, για παράδειγμα, ένα υδατοδιαλυτό σύμπλοκο συντονισμού που καταλύει μια ηλεκτροχημική μετατροπή σε διάλυμα. Αυτή η τεχνολογία δεν εφαρμόζεται εμπορικά, αλλά έχει ερευνητικό ενδιαφέρον. Υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον για την αντικατάσταση της παραδοσιακής χημικής κατάλυσης με την ηλεκτροκατάλυση. Σε ένα τέτοιο σχήμα τα ηλεκτρόνια που παρέχονται από ένα ηλεκτρόδιο είναι αντιδραστήρια. Ένα θέμα στον τομέα της πράσινης ενέργειας, επειδή τα ηλεκτρόνια μπορούν να προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Αρκετές μετατροπές που χρησιμοποιούν αέριο υδρογόνο θα μπορούσαν να μετατραπούν σε ηλεκτροχημικές διεργασίες που χρησιμοποιούν πρωτόνια. Αυτή η τεχνολογία παραμένει οικονομικά μη ανταγωνιστική.

Ένα άλλο παράδειγμα βρίσκεται στον τομέα της δέσμευσης αζώτου. Η παραδοσιακή διαδικασία Haber-Bosch παράγει αμμωνία με υδρογόνωση αερίου αζώτου:



Στην ηλεκτρισμένη εκδοχή, το υδρογόνο παρέχεται με τη μορφή πρωτονίων και ηλεκτρονίων:



2.1.3 Ετερογενείς ηλεκτροκαταλύτες

Ένας ετερογενής ηλεκτροκαταλύτης είναι αυτός που υπάρχει σε διαφορετική φάση της ύλης από τα αντιδρώντα, για παράδειγμα, μια στερεή επιφάνεια που καταλύει μια αντίδραση σε διάλυμα.

Δεδομένου ότι οι ετερογενείς ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις απαιτούν μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ του στερεού καταλύτη (συνήθως ενός μετάλλου) και του ηλεκτρολύτη, ο οποίος μπορεί να είναι ένα υγρό διάλυμα αλλά και ένα πολυμερές ή ένα κεραμικό ικανό για ιοντική αγωγή, η κινητική της αντίδρασης εξαρτάται τόσο από τον καταλύτη όσο και από τον ηλεκτρολύτη καθώς και στη διεπαφή μεταξύ τους.

2.1.4 Νανοσωματίδια

Μια ποικιλία υλικών νανοσωματιδίων έχει αποδειχθεί ότι προάγει διάφορες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, αν και κανένα δεν έχει διατεθεί στο εμπόριο. Αυτοί οι καταλύτες μπορούν να συντονιστούν σε σχέση με το μέγεθος και το σχήμα τους, καθώς και την επιφανειακή καταπόνηση.

Επίσης, υψηλότεροι ρυθμοί αντίδρασης μπορούν να επιτευχθούν ελέγχοντας με ακρίβεια τη διάταξη των επιφανειακών ατόμων. Πράγματι, στα νανομετρικά συστήματα, ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων αντίδρασης είναι καλύτερη παράμετρος από την εκτεθειμένη επιφάνεια προκειμένου να εκτιμηθεί η ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα. Το ενδιαφέρον για τη μείωση όσο το δυνατόν περισσότερο του κόστους του καταλύτη για ηλεκτροχημικές διεργασίες οδήγησε στη χρήση λεπτών σκονών καταλύτη αφού η ειδική επιφάνεια αυξάνεται καθώς μειώνεται το μέσο μέγεθος σωματιδίων. Για παράδειγμα, ο πιο συνηθισμένος σχεδιασμός κυψελών καυσίμου Proton Exchange Membrane και ηλεκτρολυτών βασίζεται σε μια πολυμερή μεμβράνη εμπλουτισμένη με νανοσωματίδια πλατίνας ως ηλεκτροκαταλύτης (το λεγόμενο μαύρο λευκόχρυσο).

2.1.5 Υλικά με βάση τον άνθρακα

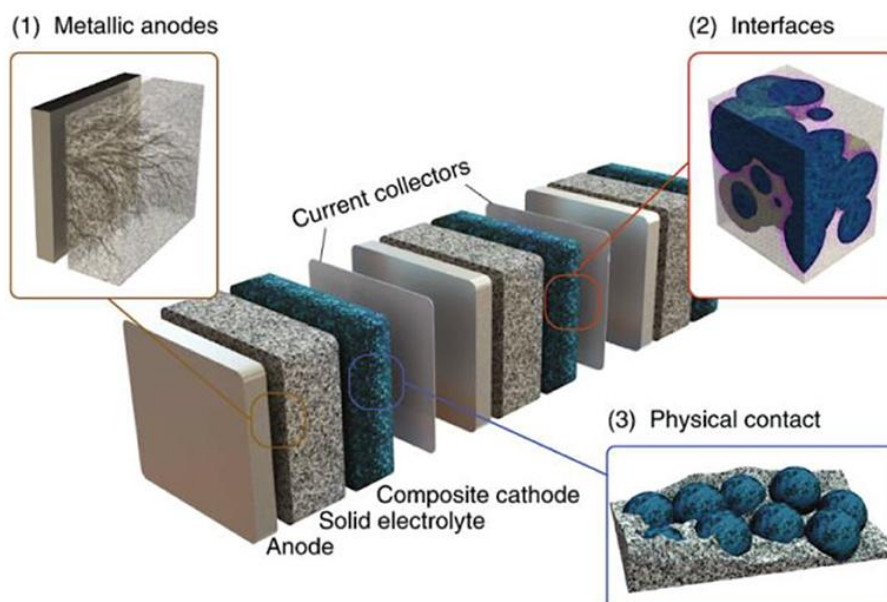
Οι νανοσωλήνες άνθρακα και τα υλικά με βάση το γραφένιο μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτροκαταλύτες. Οι επιφάνειες άνθρακα του γραφενίου και των νανοσωλήνων άνθρακα είναι κατάλληλες για την προσρόφηση πολλών χημικών ειδών, τα οποία μπορούν να προάγουν ορισμένες ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις. Επιπλέον, η αγωγιμότητά τους τα καθιστά καλά υλικά ηλεκτροδίων. Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν πολύ λεία επιφάνεια, μεγιστοποιώντας τις επιφανειακές θέσεις στις οποίες μπορούν να συμβούν ηλεκτροχημικοί μετασχηματισμοί. Το γραφένιο μπορεί επίσης να χρησιμεύσει ως πλατφόρμα για την κατασκευή σύνθετων υλικών, με είδη νανοϋλικών όπως καταλύτες ενός ατόμου. Λόγω της αγωγιμότητάς τους, τα υλικά με βάση τον άνθρακα μπορούν δυνητικά να αντικαταστήσουν τα μεταλλικά ηλεκτρόδια για την εκτέλεση ηλεκτροκατάλυσης χωρίς μέταλλα.

2.1.6 Ηλεκτρολύτες

Ο ηλεκτρολύτης μπαταρίας είναι ο φορέας μετάδοσης ιόντων στην μπαταρία. Παίζει το ρόλο των αγωγικών ιόντων μεταξύ των θετικών και αρνητικών ηλεκτροδίων της μπαταρίας, όπως ακριβώς ο «δεσμός αγάπης» μεταξύ των θετικών και αρνητικών ηλεκτροδίων. Ηλεκτρολύτες είναι καταρχάς τα τήγματα των ιοντικών ενώσεων, π.χ. το NaCl (με σημείο τήξης, σ.τ. 801°C), το PbBr₂ (σ.τ. 373°C), το NaOH (σ.τ. 318.4°C). Για να εξηγήσουμε αυτή τη δράση των παραπάνω ενώσεων, δεχόμαστε ότι ενώσεις αυτές αποτελούνται από ιόντα (π.χ. το NaCl από Na⁺ και Cl⁻), τα οποία στην υγρή κατάσταση του τήγματος είναι ευκίνητα και μπορούν επομένως να μεταφέρουν το ηλεκτρικό ρεύμα μέσα στο υγρό. Πειράματα μελέτης της δομής των κρυστάλλων με ακτίνες Χ έχουν δείξει ότι τα ιόντα αυτά δεν σχηματίζονται κατά την τήξη, αλλά προϋπάρχουν στο κρυσταλλικό πλέγμα του στερεού (της ιοντικής ένωσης). Όμως σε στερεή κατάσταση δεν υπάρχει κινητικότητα των ιόντων και η ιοντική ένωση δεν δρα ως ηλεκτρολύτης.

Ηλεκτρολύτες είναι ακόμη τα υδατικά διαλύματα των ιοντικών ενώσεων: των αλάτων (π.χ. NaCl, KBr, CaCl₂), των οξειδίων μετάλλων (π.χ. Na₂O) και των υδροξειδίων μετάλλων (π.χ. NaOH). Σε αυτά, η στερεή ιοντική ένωση διαλύεται και διίσταται μέσα στον διαλύτη, οπότε τα προϋπάρχοντα ιόντα εγκαταλείπουν το κρυσταλλικό πλέγμα και εισέρχονται στον διαλύτη (το νερό), οπότε περιβαλλόμενα εξωτερικά από μόρια του διαλύτη μετακινούνται ελεύθερα μέσα στο διάλυμα κι έτσι μπορούν να μεταφέρουν το ηλεκτρικό ρεύμα μέσα στο διάλυμα.

Οι ηλεκτρολύτες στερεάς κατάστασης αναμένεται να προσφέρουν την επόμενη ώθηση για τις μπαταρίες Li-ion που θα υπερβούν το πρακτικό ανώτατο όριο των 800 Wh/litre ή 300 Wh/kg που επιβάλλεται στις διαθέσιμες επί του παρόντος χημικές ουσίες καθόδου και ανόδου. Η αναμενόμενη αύξηση της ενεργειακής πυκνότητας για τις μπαταρίες στερεάς κατάστασης προέρχεται από διάφορες συνεισφορές, όλες στοχεύοντας στην αύξηση του ποσοστού όγκου του ενεργού υλικού στην κυψέλη. Το πιο δημοσιευμένο είναι η εισαγωγή του μετάλλου λιθίου για την αντικατάσταση του γραφίτη και του γραφίτη/πυριτίου ως άνοδος. Το καθαρό μέταλλο λιθίου έχει την υψηλότερη δυνατή ενεργειακή πυκνότητα και επομένως θα απαιτούσε τον λιγότερο χώρο. Ωστόσο, πολλά ζητήματα πρέπει ακόμη να επιλυθούν, όπως η μη αναστρέψιμη αντίδραση (και συνεπώς η κατανάλωση) του μετάλλου λιθίου, ο σχηματισμός δενδρίτη, η αύξηση της πραγματικής πυκνότητας ρεύματος για επίπεδα φύλλα λιθίου σε σύγκριση με τα ηλεκτρόδια πορώδους γραφίτη (πυριτίου) και, τελευταίο αλλά εξίσου σημαντικό, η «εξαφάνιση» του λιθίου κατά την εκφόρτιση (ξεφλούδισμα) και συνεπώς η απώλεια επαφής με τον στερεό ηλεκτρολύτη. Η μηχανικά άκαμπτη φύση των κεραμικών στερεών ηλεκτρολυτών έχει πράγματι μηδενική συμμόρφωση και πρέπει να εφαρμόζονται ακραίες πιέσεις για να πιέσουν σταθερά το λίθιο πάνω στο συστατικό του στερεού ηλεκτρολύτη. Τα διακριτά σημεία πίεσης μειώνουν ακόμη περισσότερο την αποτελεσματική επιφάνεια, οδηγώντας σε τοπικό σχηματισμό δενδρίτη (τύπος πετρώματος) και σπογγώδεις εναποθέσεις. Οι ηλεκτρολύτες πολυμερών είναι πιο συμβατοί από μηχανική άποψη, αλλά δεν παρουσιάζουν ακόμη αρκετά υψηλή ιοντική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου.



Εικόνα 12 Σχηματική αναπαράσταση μπαταριών στερεάς κατάστασης. Οι τρεις κύριες προκλήσεις που αντιμετωπίζουν τα SSE μεγεθύνονται και επισημαίνονται στα τρία ένθετα: (1) σχηματίζονται δένδριτες λιθίου όταν χρησιμοποιείται μέταλλο λίθιο ως άνοδος, (2) υπάρχει καθυστέρηση στο σχηματισμό διεπαφής και (3) η επαφή μεταξύ των σωματιδίων διασπάται κατά τη διάρκεια του ηλεκτροχημικού κύκλου. (frontiersin.org/journals/materials/articles/10.3389/fmats.2020.00111/full)

2.1.7 Παραγωγή Υδρογόνου με τη μέθοδο ηλεκτρόλυσης.

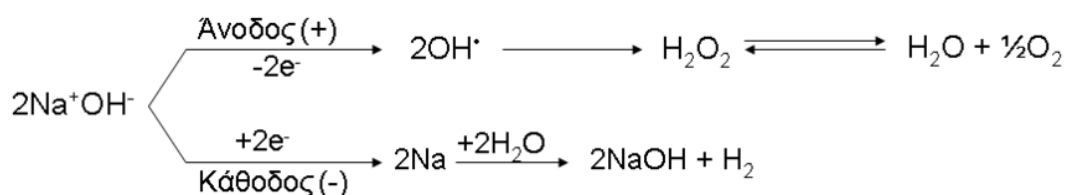
Εργαστηριακή Μέθοδος: Η ηλεκτρόλυση νερού είναι μια άλλη απλή μέθοδος παραγωγής υδρογόνου. Ένα ηλεκτρικό ρεύμα χαμηλής τάσης περνά μέσω αραιού διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου, οπότε αέριο οξυγόνο εκλύεται στην άνοδο και αέριο υδρογόνο σχηματίζεται στην κάθοδο.

Τυπικά ως κάθοδος χρησιμοποιείται λευκόχρυσος (ή κάποιο άλλο ευγενές μέταλλο), όταν παράγεται υδρογόνο για αποθήκευση. Αν όμως το αέριο υδρογόνο παράγεται για να καεί επιτόπου, το οξυγόνο είναι επίσης επιθυμητό για να βοηθήσει την καύση, οπότε θα πρέπει και τα δυο ηλεκτρόδια να είναι φτιαγμένα από ευγενή μέταλλα, γιατί αν για παράδειγμα χρησιμοποιηθεί σίδηρος στην άνοδο θα οξειδωθεί και θα μειώσει την ποσότητα διαθέσιμου οξυγόνου που δίνεται από την ηλεκτρόλυση.

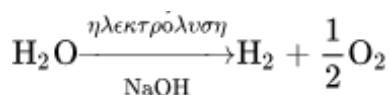


Εικόνα 13 Απεικόνιση παραγωγής υδρογόνου με τη μέθοδο ηλεκτρόλυσης (kifisia-life.gr/index.php/green-life/item/59588-gallia-germania-symmaxia-gia-to-prasino-ydrogono)

Η θεωρητική μέγιστη απόδοση της ηλεκτρόλυσης (δηλαδή ηλεκτρική αξία του υδρογόνου που παράχθηκε προς ηλεκτρική ενέργεια που καταναλώθηκε για την παραγωγή του) κυμαίνεται στο εύρος 80-94%:



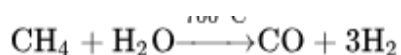
Η συνολική στοιχειομετρική εξίσωση της αντίδρασης εκφράζεται ως ακολούθως:



Βιομηχανική Μέθοδος:

Η βιομηχανική μέθοδος αποτελεί οικονομικά τη πιο σημαντική διεργασία περιλαμβάνει αφαίρεση υδρογόνου από υδρογονάνθρακες.

Το βιομηχανικό υδρογόνο συνήθως παράγεται με αναμόρφωση με ατμό σε φυσικό αέριο. Σε υψηλές θερμοκρασίες (700 - 1000°C), ατμός αντιδρά με το μεθάνιο (CH₄, κύριο συστατικό του φυσικού αερίου) και δίνει μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και υδρογόνο:



Αυτή η αντίδραση ευνοείται σε χαμηλές πιέσεις λόγω των υψηλών θερμοκρασιών, αλλά παρόλα αυτά διεξάγεται σε πιέσεις της τάξης των 20 atm. Αυτό συμβαίνει διότι το υψηλής πίεσης υδρογόνο είναι πιο αξιοποιήσιμο εμπορικά προϊόν, είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό ορισμένων ειδών αερίων από ένα μείγμα αερίων (συνήθως αέρα) υπό πίεση σύμφωνα με τα μοριακά χαρακτηριστικά και τη συγγένεια του είδους για ένα προσροφητικό υλικό, (Pressure Swing Adsorption). Το παραγόμενο μείγμα μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου ονομάζεται αέριο σύνθεσης, γιατί χρησιμοποιείται συχνά απευθείας για την παραγωγή μεθανόλης, αιθανόλης και άλλων σχετικών ενώσεων. Άλλοι υδρογονάνθρακες εκτός του μεθανίου μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή συνθετικού αερίου, αλλά (πιθανώς) με διαφορετικές αναλογίες προϊόντων.

2.1.8 Παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα

Η παραγωγή βιο-υδρογόνου είναι μια μέθοδος λήψης υδρογόνου μέσω χημικών ή βιολογικών μεθόδων που περιλαμβάνουν την απορρόφηση και τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας από τους ζωντανούς οργανισμούς. Η πρώτη ύλη για την παραγωγή βιο-υδρογόνου θα μπορούσε να ληφθεί από ένα ευρύ φάσμα πηγών, π.χ. ενεργειακές καλλιέργειες, γεωργικά υπολείμματα, δασικά απόβλητα και υπολείμματα, βιομηχανικά και αστικά απόβλητα,

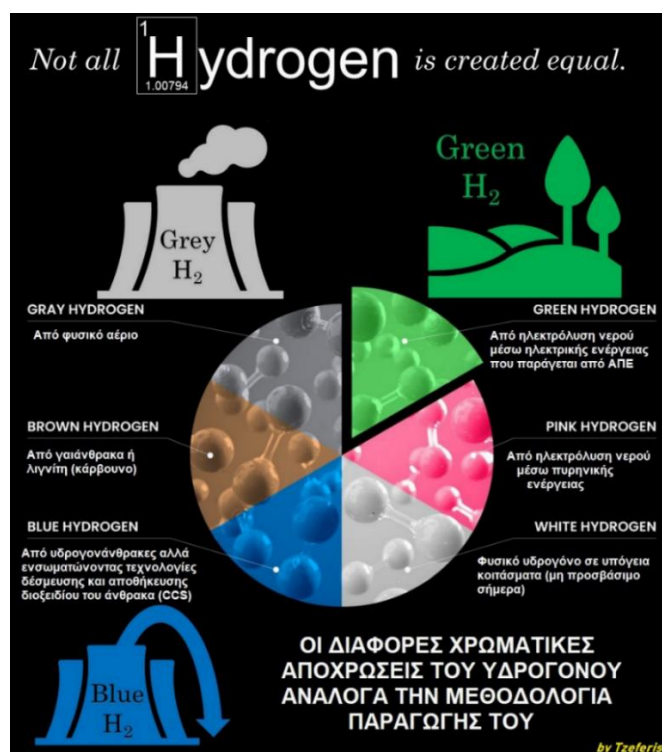
τα οποία προμηθεύονται βιώσιμα από τη φύση. Οι πρώτες ύλες βιομάζας αποτελούνται γενικά από 5 κατηγορίες, οι οποίες συνοψίζονται ως εξής. Η πρώτη κατηγορία είναι τα φυτικά άχυρα, όπως το άχυρο ρυζιού, το καλαμπόκι, το φυλλοβόλο δέντρο και το ενεργειακό χόρτο. Η δεύτερη κατηγορία είναι τα περιττώματα ζώων, συμπεριλαμβανομένων της κοπριάς αγελάδων, χοίρων και κοτόπουλου. Η τρίτη κατηγορία είναι τα υπολείμματα που παράγονται από τη βιομηχανία τροφίμων, όπως ο πυρήνας μήλου, οι οινολάσπες, το κέικ κράμβης και τα κέικ με βαμβακόσπορο. Η τέταρτη κατηγορία είναι τα σκουπίδια, συμπεριλαμβανομένων των στραγγισμάτων υγειονομικής ταφής και των απορριμμάτων κουζίνας. Η πέμπτη κατηγορία περιέχει άλλα υλικά, συμπεριλαμβανομένου του πολτού βιοαερίου, της ιλύος λυμάτων & των ιζημάτων.

2.2 Οικονομία Του Υδρογόνου – Διαφορές Μεταξύ Αποχρώσεων Μπλε & Πράσινου

Μεγάλες ποσότητες υδρογόνου χρειάζονται στις πετροχημικές και χημικές βιομηχανίες. Η μεγαλύτερη (σε κατανάλωση) εφαρμογή του υδρογόνου είναι στην επεξεργασία (αναβάθμιση, upgrading) των ορυκτών καυσίμων και στην παραγωγή αμμωνίας. Οι κυριότεροι καταναλωτές υδρογόνου είναι στις πετροχημικές μονάδες που περιλαμβάνουν διεργασίες όπως αλκυλίωση, αποθείωση και υδροπυρόλυση. Επίσης χρησιμοποιείται ως ένα μέσο υδρογόνωσης, ειδικότερα για την αύξηση του επιπέδου κορεσμού των ακόρεστων λιπών και ελαίων, παράγοντας προϊόντα τύπου μαργαρίνης. Επιπρόσθετα εμπλέκεται στην παραγωγή της μεθανόλης και του υδροχλωρικού οξέος. Ακόμη χρησιμοποιείται ως ένα αναγωγικό μέσο για μεταλλιούχα ορυκτά.

Το υδρογόνο στην πράξη είναι άχρωμο, ωστόσο του αποδίδουμε διαφορετικά χρώματα σε μια προσπάθεια να κωδικοποιήσουμε το ανθρακικό του αποτύπωμα, με βάση τον τρόπο παραγωγής / εξαγωγής του.

Το πράσινο υδρογόνο είναι αυτό που εξάγεται με ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως ο άνεμος ή η ηλιακή ενέργεια και δεν εκπέμπει σχεδόν καθόλου ρύπους, αν και μπορεί να προκύψουν εκπομπές κατά την κατασκευή των εγκαταστάσεων.



Εικόνα 14 Διαχωρισμός υδρογόνου αναλόγως της παραγωγής του (oryktosploutos.net/2023/04/η-οικονομία-του-υδρογόνου-και-το-φυσικ/)

Το μπλε υδρογόνο, όπως και το γκρι, βασίζεται στο φυσικό αέριο και ο λόγος που χαρακτηρίζεται κλιματικά ουδέτερος είναι επειδή το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) δεν εισέρχεται κατευθείαν στην ατμόσφαιρα κατά την παραγωγή του, αλλά αποθηκεύεται «υπόγεια». Ωστόσο, ο χαρακτηρισμός είναι αμφιλεγόμενος, καθώς η χρήση φυσικού αερίου προκαλεί πρόσθετες εκπομπές.

2.2.1 Περί της υδρογονοκίνησης

Το υδρογόνο παρέχει πολύ πιο “πυκνή” ενέργεια από τη βενζίνη. Πέντε μόλις κιλά υδρογόνου παρέχουν αυτονομία περίπου 550 χιλιομέτρων σε ένα οικογενειακό αυτοκίνητο, περίπου διπλάσια από αυτή της ισοδύναμης ποσότητας βενζίνης. Οι κυψέλες καυσίμου υδρογόνου χρησιμοποιούνται ήδη ως υποκατάστατα των μπαταριών και των γεννητριών αερίου. Επιγραμματικά ένα αυτοκίνητο υδρογόνου μπορεί με 5,6 κιλά υδρογόνου στις δίδυμες δεξαμενές του να διανύσει απόσταση 640 χιλιομέτρων με μέση κατανάλωση υδρογόνου τα 0,79kg/ 100km/h.

Η αντίδραση ανάμεσα στο υδρογόνο και το οξυγόνο που παράγει ηλεκτρισμό παράγει επίσης νερό. Το νερό εκπέμπεται ως ατμός από την εξάτμιση και απελευθερώνεται περιοδικά από τις δεξαμενές καυσίμου. Μπορεί επίσης να απελευθερωθεί κατ’ επιλογή του οδηγού πριν τη στάθμευση για να μην παγώσει όταν επικρατούν πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Το καύσιμο υδρογόνο κοστίζει περίπου 10 δολάρια ανά κιλό στη Κίνα και την Αμερική. Ο συνδυασμός αυτονομίας & κατανάλωσης καθιστά το υδρογόνο την καλύτερη δυνατή λύση στις μετακινήσεις.

2.2.2 Τεχνολογίες Αποθήκευσης Ενέργειας

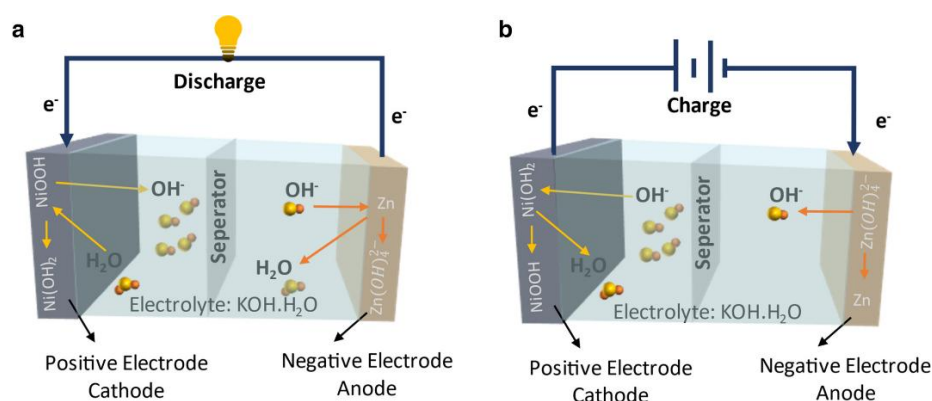
Ο συσσωρευτής (κοινώς μπαταρία) στην ηλεκτρολογία είναι χημική πηγή ρεύματος, ικανή να αποθηκεύσει ηλεκτρική ενέργεια (αφού τη μετατρέψει σε χημική) και όταν χρειαστεί, να την αποδώσει σε εξωτερικό κύκλωμα. Αποτελείται από δοχείο κατασκευασμένο από μονωτικό υλικό (εβονίτη, πλαστικό, γυαλί) με ηλεκτρολύτη (οξύ ή αλκάλιο), στο οποίο βυθίζονται τα ηλεκτρόδια. Η σύνδεσή τους σε εξωτερικό κύκλωμα προκαλεί σε αυτό διέλευση ρεύματος (εκφόρτιση του ηλεκτρικού συσσωρευτή). Έτσι, στον ηλεκτρικό συσσωρευτή γίνονται χημικές διεργασίες, που έχουν σχέση με τη μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική.

Μπαταρία Μολύβδου – Οξέως

Ως η πρώτη εμπορική μπαταρία, η μπαταρία μολύβδου-οξέος κυριαρχεί στην αγορά για περισσότερο από έναν αιώνα, χάρη στα πλεονεκτήματα της ώριμης τεχνολογίας και του χαμηλού κόστους. Συνήθως, η μπαταρία μολύβδου-οξέος με ρυθμιζόμενη βαλβίδα (VRLA) έχει επιτύχει σημαντικές προόδους όσον αφορά την ειδική ενέργεια, την καθορισμένη ισχύ και την ταχύτητα επαναφόρτισης, η οποία είναι πιο κατάλληλη για εφαρμογές οχημάτων. Επιπλέον, διαθέτει ορισμένα βασικά πλεονεκτήματα των καλών επιδόσεων τόσο σε χαμηλές όσο και σε υψηλές θερμοκρασίες, υψηλή ενεργειακή απόδοση και ευέλικτη επιλογή μεγέθους. Η διπολική μπαταρία VRLA και το UltraBattery™ μπορούν να θεωρηθούν ως οι πιο υποσχόμενοι υποψήφιοι μολύβδου-οξέος.

Μπαταρίες με βάση το νικέλιο

Χρησιμοποιώντας το οξυυδροξείδιο του νικελίου ως υλικό καθόδου, αναπτύχθηκαν διάφοροι τύποι μπαταριών, όπως νικέλιο-σίδηρος (Ni-Fe), νικέλιο-κάδμιο (Ni-Co), νικέλιο-ψευδάργυρος (Ni-Zn), υδρίδιο μετάλλου νικελίου (Ni-MH) και νικέλιο-υδρογόνο (Ni-H). Συνήθως, η μπαταρία Ni-Zn έχει την υψηλότερη τάση κυψέλης 1,6 V ονομαστικά στην οικογένεια με βάση το νικέλιο. Ανώτερη από τη μπαταρία Ni-Co, επιτυγχάνει υψηλότερη ειδική ενέργεια και πιο φιλική προς το περιβάλλον λόγω μη τοξικότητας. Επίσης, έχει καλή ανοχή σε υπερφόρτιση και υπερφόρτιση, υψηλές επιδόσεις φόρτισης και εκφόρτισης και ευρεία θερμοκρασία λειτουργίας. Ωστόσο, λόγω της μερικής διαλυτότητας των ειδών ψευδαργύρου στον ηλεκτρολύτη, η μπαταρία Ni-Zn υποφέρει κυρίως από μικρή διάρκεια ζωής περίπου 300 κύκλων μόνο που περιορίζει σοβαρά την εμπορευματοποίησή της. Μέχρι τώρα, εξακολουθεί να είναι ένα ερευνητικό θέμα στη χημεία των μπαταριών. Επιπλέον, η μπαταρία Ni-MH έχει υιοθετηθεί καλά από τις αγορές ηλεκτρικών οχημάτων από το 1992, κάτι που θα πρέπει να οφείλεται στην αποδεδειγμένη τεχνολογία της. Η ονομαστική τάση του στοιχείου είναι 1,32 V και η ειδική ενέργεια είναι σχετικά υψηλότερη από την μπαταρία μολύβδου-οξέος. Το υδρογόνο που απορροφάτε στο υδρίδιο μετάλλου χρησιμοποιείται ως υλικό ανόδου.



Εικόνα 15 Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας μιας μπαταρίας Ni-Zn. (α) Διαδικασία εκφόρτισης (β) Διαδικασία φόρτισης (onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/eom2.12505)

Μέχρι τώρα, εξακολουθεί να είναι ένα ερευνητικό θέμα στη χημεία των μπαταριών. Επιπλέον, η μπαταρία Ni-MH έχει υιοθετηθεί καλά από τις αγορές ηλεκτρικών οχημάτων από το 1992, κάτι που θα πρέπει να οφείλεται στην αποδεδειγμένη τεχνολογία της. Η ονομαστική τάση του στοιχείου είναι 1,32 V και η ειδική ενέργεια είναι σχετικά υψηλότερη από την μπαταρία μολύβδου-οξέος. Το υδρογόνο που απορροφάτε στο υδρίδιο μετάλλου χρησιμοποιείται ως υλικό ανόδου.

Μπαταρίες με βάση το Λίθιο – Ιόντων Λιθίου

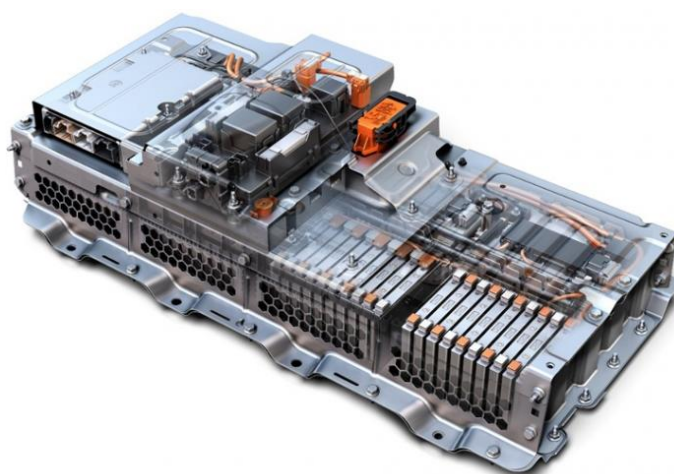
Επί του παρόντος, μεταξύ όλων των μπαταριών, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου (LIB) δεν κυριαρχούν μόνο στην αγορά μπαταριών των φορητών ηλεκτρονικών ειδών, αλλά έχουν επίσης ευρεία εφαρμογή στην ακμάζουσα αγορά της αποθήκευσης ενέργειας αυτοκινήτων και σταθερής ενέργειας. Ο λόγος είναι ότι οι τεχνολογίες μπαταριών πριν από το λίθιο (π.χ. μπαταρίες μολύβδου-οξέος ή νικελίου) και οι τεχνολογίες μπαταριών πέρα από το λίθιο, οι αποκαλούμενες τεχνολογίες «μετα-λιθίου», όπως οι μπαταρίες ιόντων νατρίου (SIB), υποφέρουν κυρίως από χαμηλότερη ενεργειακή πυκνότητα και ειδική ενέργεια σε σύγκριση με τα υπερσύγχρονα LIB.

Τα τρία πρωτογενή λειτουργικά συστατικά μιας μπαταρίας ιόντων λιθίου είναι το θετικό, το αρνητικό ηλεκτρόδιο και ο ηλεκτρολύτης. Γενικά, το αρνητικό ηλεκτρόδιο ενός συμβατικού στοιχείου ιόντων λιθίου αποτελείται από άνθρακα. Το θετικό ηλεκτρόδιο είναι μεταλλικό οξείδιο και ο ηλεκτρολύτης είναι άλας λιθίου σε έναν οργανικό διαλύτη. Οι ηλεκτροχημικοί ρόλοι των ηλεκτροδίων αντιστρέφονται μεταξύ ανόδου και καθόδου, ανάλογα με την κατεύθυνση της ροής του ρεύματος μέσω του στοιχείου. Το πιο δημοφιλές εμπορικά αρνητικό ηλεκτρόδιο είναι ο γραφίτης. Το θετικό ηλεκτρόδιο είναι γενικά ένα από τρία υλικά: ένα οξείδιο σε στοιβάδα (όπως το

οξειδίο κοβαλτίου-λιθίου), ένα πολυανιόν (όπως ο φωσφορικός σίδηρος-λίθιο (lithium iron phosphate) ή σπινέλιος (όπως οξειδίο μαγνησίου-λίθιο). Πρόσφατα, έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρόδια για μπαταρίες λιθίου, ηλεκτρόδια γραφενίου (με βάση τις δισδιάστατες και τρισδιάστατες δομές του γραφενίου).

Ο ηλεκτρολύτης είναι συνήθως μείγμα ανθρακικών οργανικών όπως ανθρακικό αιθυλένιο (ethylene carbonate) ή ανθρακικό διαιθύλιο (diethyl carbonate) που περιέχουν σύμπλοκα ιόντων λιθίου. Αυτοί οι μη υδατικοί ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούν γενικά άλατα ανιόντων μη συναρμογής (non-coordinating anion salts) όπως το εξαφθοροφωσφορικό λίθιο (LiPF_6), μονοένυδρο εξαφθοροαρσενικό λίθιο (LiAsF_6), υπερχλωρικό λίθιο (LiClO_4), τετραφθοροβορικό λίθιο (LiBF_4) και τριφθορομεθανοσουλφονικό λίθιο (lithium triflate) (LiCF_3SO_3).

Η χημεία, η απόδοση, το κόστος και η ασφάλεια διαφέρουν πολύ στους διάφορους τύπους LIB. Τα ηλεκτρονικά χειρός χρησιμοποιούν συνήθως LIB με βάση το οξειδίο κοβαλτίου λιθίου (LiCoO_2), που προσφέρει υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, αλλά παρουσιάζει κινδύνους ασφαλείας, ειδικά όταν καταστραφεί. Οι μπαταρίες φωσφορικού σιδήρου-λιθίου (LiFePO_4), οξειδίου μαγγανίου ιόντων λιθίου (LiMn_2O_4 , Li_2MnO_3 , ή οξειδίου μαγνησίου ιόντων λιθίου (lithium ion manganese oxide battery ή LMO) και οξειδίου κοβαλτίου μαγνησίου νικελίου λιθίου (lithium nickel manganese cobalt oxide) (LiNiMnCoO_2 ή NMC) δίνουν χαμηλότερη ενεργειακή πυκνότητα, αλλά μεγαλύτερη ζωή και εσωτερική ασφάλεια.

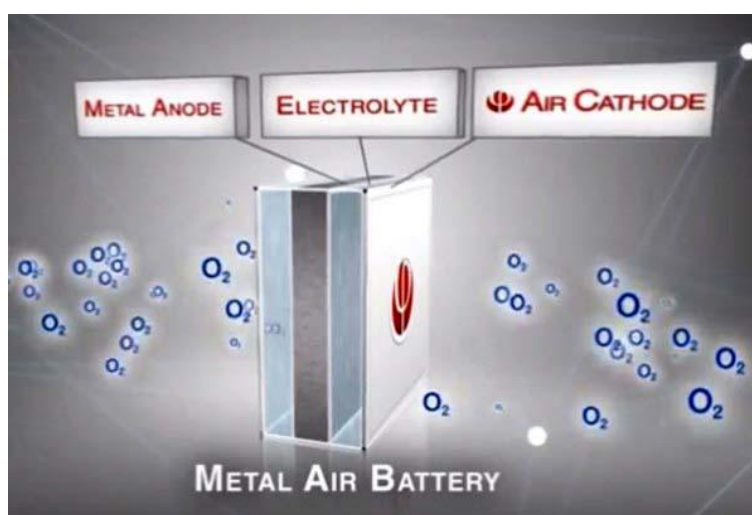


Εικόνα 16 Μπαταρία ιόντων – λιθίου (συστοιχία) υβριδικού οχήματος της εταιρίας Hitachi (future-mobility.gr/services/batteries/hitachi-batteries/)

Τέτοιες μπαταρίες χρησιμοποιούνται πλατιά για ηλεκτρικά εργαλεία, ιατρικό εξοπλισμό και άλλες χρήσεις. Ειδικά η NMC είναι κορυφαία υποψήφια μπαταρία για αυτοκινητιστικές εφαρμογές. Το οξειδίο αργιλίου κοβαλτίου νικελίου λιθίου (Lithium nickel cobalt aluminum oxide) (LiNiCoAlO_2 ή NCA) και το τιτανικό λίθιο (lithium titanate) ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ or LTO) έχουν εξειδικευμένη σχεδίαση που αποσκοπεί σε ειδικούς ρόλους. Οι νεότερες μπαταρίες θείου-λιθίου υπόσχονται υψηλότερο λόγο απόδοσης προς βάρος.

Μπαταρίες Μετάλλου – Αέρα

Οι μπαταρίες μετάλλου/αέρα χρησιμοποιούν τη μεταλλική άνοδο και την κάθοδο αέρα και οι ενεργειακές τους χωρητικότητες περιορίζονται από τη χωρητικότητα της ανόδου και τη διαδικασία χειρισμού. Ωστόσο, μπορούν να προσφέρουν πολύ υψηλή ειδική ενέργεια και πυκνότητα ενέργειας έως και 600 Wh kg^{-1} και 400 Wh L^{-1} , αντίστοιχα. Με διαφορετικές μεταλλικές ανόδους, οι μπαταρίες μετάλλου/αέρα περιλαμβάνουν ψευδάργυρο/αέρα, αλουμίνιο/αέρα, τύπο σιδήρου/αέρα, μαγνησίου/αέρα και ασβεστίου/αέρα εκτός από το αντίστοιχο λίθιο/αέρα. Μπορούν να κατασκευαστούν σε πρωτεύουσες, ηλεκτρικά επαναφορτιζόμενες και μηχανικά επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, όπου οι μηχανικά επαναφορτιζόμενες μπαταρίες είναι βολικές για ανεφοδιασμό και ανακύκλωση. Ωστόσο, αυτές οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες υποφέρουν από τα κύρια μειονεκτήματα της χαμηλής ειδικής ισχύος και της ενανθράκωσης των αλκαλικών ηλεκτρολυτών.



Εικόνα 17 Τομή μπαταρίας μετάλλου – αέρα (tovima.gr/print/finance/ora-miden-gia-tin-apothikeysi-energeias/)

2.2.3 Θερμική αποθήκευση - Μετατροπή μονάδων καύσης λιγνίτη ή λιθάνθρακα

Η μέθοδος της θερμικής αποθήκευσης χρησιμοποιείται για πολλά χρόνια σε ηλιοθερμικά συστήματα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, αλλά πλέον χρησιμοποιείται και για τη μετατροπή παλαιών μονάδων καύσης λιγνίτη ή λιθάνθρακα σε πράσινες μονάδες αποθήκευσης ενέργειας. Το μεγάλο πλεονέκτημα μετατροπών λιγνιτικών μονάδων σε μονάδες θερμικής αποθήκευσης είναι η αξιοποίηση των υπό απόσυρση μονάδων και των εκτεταμένων συνοδευτικών υποδομών τους διατηρώντας τις θέσεις εργασίας στη λιγνιτική βιομηχανία. Επιπλέον, το μέσο θερμικής αποθήκευσης (τηγμένα άλατα ή ηφαιστειακές πέτρες) είναι χαμηλού κόστους και υψηλής ανθεκτικότητας, ενώ οι χρόνοι εγκατάστασης είναι της τάξης των 18 μηνών. Ωστόσο, ο συνδυασμός των τεχνολογιών θερμικής αποθήκευσης με λιγνιτικές μονάδες είναι καινούργιος, γεγονός που συνοδεύεται από διάφορες τεχνικές προκλήσεις, και ο συνολικός βαθμός απόδοσης τέτοιων συστημάτων είναι της τάξης του 40-45%, σαφώς χαμηλότερος αυτού της αντλησιοταμίευσης και των μπαταριών.

2.2.4 Αντλησιοταμίευση

Οι Αντλησοταμιευτικοί Σταθμοί (ΑΤΣ) είναι φυσικές μπαταρίες μαζικής αποθήκευσης ενέργειας. Αποτελούνται από τουλάχιστον δύο ταμιευτήρες με υψομετρική απόσταση. Η διαφορά τους από τα συμβατικά υδροηλεκτρικά έργα είναι ότι το νερό που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας κατευθυνόμενο από τον πάνω ταμιευτήρα προς τον κάτω μπορεί με τη βοήθεια στροβιλοαντλιών να "αντληθεί" εκ νέου στον πάνω ταμιευτήρα. Η άντληση γίνεται με χρήση αιολικής ενέργειας, η οποία αποθηκεύεται ως υδροηλεκτρικό "απόθεμα" στον πάνω ταμιευτήρα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί όποτε κρίνεται αναγκαίο με βάση τη ζήτηση. Με την τεχνολογία που έχουμε στη διάθεσή μας σήμερα, η αντλησιοταμίευση είναι ο μόνος τρόπος αξιόπιστης, στρατηγικής αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας, που επιτρέπει την ενσωμάτωση ολοένα και μεγαλύτερου ποσοστού ενέργειας από ΑΠΕ, απαντώντας πειστικά σε προβληματισμούς για την ευστάθεια τάσης και συχνότητας του συστήματος εξαιτίας της διαλείπουσας και απρόβλεπτης φύσης της ηλιακής και αιολικής ενέργειας.



Εικόνα 18 Ενεργό σύστημα αντλησιοταμίευσης (gr.gnscomponent.com/info/supercapacitor-structure-83765555.html)

Για να λειτουργήσει απαιτούνται δύο ταμιευτήρες με σημαντική υψομετρική διαφορά, οι οποίοι μπορεί να είναι φυσικοί (λίμνη ή ποτάμι) ή τεχνητοί, όπως μία λίμνη που δημιουργεί ένα υδροηλεκτρικό φράγμα. Απαιτείται δηλαδή γεωμορφολογικό ανάγλυφο που η Ελλάδα διαθέτει εν αφθονία. Όταν υπάρχει πλεονάζουσα ηλεκτρική ενέργεια στο ηλεκτρικό σύστημα (π.χ. τα βράδια όταν η ζήτηση είναι χαμηλή αλλά τα αιολικά δουλεύουν στο... φουλ) η περίσσεια ρεύματος που διαφορετικά θα πήγαινε χαμένη χρησιμοποιείται για να στείλει το νερό από τον κάτω στον πάνω ταμιευτήρα. Όταν αντίθετα υπάρχει υψηλή ζήτηση και όχι αρκετή προσφορά ρεύματος, το νερό αφήνεται να πέσει από ψηλά στον κάτω ταμιευτήρα παράγοντας υδροηλεκτρική ενέργεια. Έτσι λειτουργεί ως μια επαναφορτιζόμενη «μπαταρία της φύσης».

2.2.5 Υπερπυκνωτές (Supercapacitors)

Από τις αρχές τις δεκαετίας του '50, οι ερευνητές άρχισαν να πειραματίζονται με τους υπερπυκνωτές, κατασκευάζοντας διάφορες παραλλαγές αυτών. Οι σημαντικότερες και επικρατέστερες παραλλαγές κατασκευής υπερπυκνωτών είναι τρεις και διαφέρουν στον τρόπο κατασκευής των ηλεκτροδίων τους.

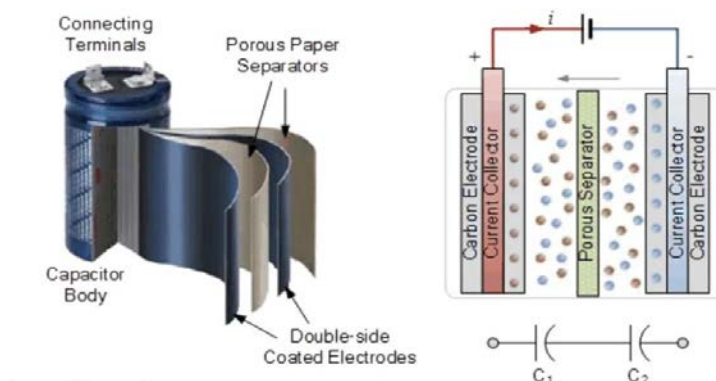
- Υπερπυκνωτές διπλού στρώματος με ηλεκτρόδια από ενεργό άνθρακα ή παραγώγων του άνθρακα τοποθετημένα σε ηλεκτρολύτη
- Ψευδοπυκνωτές με ηλεκτρόδια οξειδίων του μετάλλου πάνω σε φορέα ενεργού άνθρακα τοποθετημένα σε ηλεκτρολύτη

- Υβριδικοί υπερπυκνωτές με ένα ηλεκτρόδιο από ενεργό άνθρακα και ένα από ηλεκτρόδιο από οξείδια του μετάλλου τοποθετημένα σε ηλεκτρολύτη. Αυτή η παραλλαγή αποτελεί συνδυασμό των δυο προαναφερθέντων.

Οι υπερπυκνωτές είναι ο συνδετικός κρίκος των απλών πυκνωτών και των μπαταριών, καθώς παρουσιάζουν μεγάλες χωρητικότητες, οι οποίες μπορούν να τους καταστήσουν επάξιους αντικαταστάτες των μπαταριών σε συστήματα εφεδρικής λειτουργίας, όπου απαιτείται άμεση και αδιάκοπη τροφοδοσία. Πιο συγκεκριμένα, οι χωρητικότητες των υπερπυκνωτών φτάνουν μέχρι και τα 10000 Farads, με τάσεις λειτουργίας όμοιες με αυτές των αντίστοιχων στοιχείων των κοινών μπαταριών. Έτσι, συνδυάζοντας πολλούς υπερπυκνωτές σε σειρά, μπορούμε να πετύχουμε ονομαστικές τάσεις λειτουργίας ίδιες με αυτές των τάσεων που συναντάμε στις μπαταρίες αυτοκινήτων ή σε μπαταρίες άλλων συσκευών.

Ο πυκνωτής είναι ένα σύστημα δυο γειτονικών αγωγών, ανάμεσα στους οποίους παρεμβάλλεται ένα μονωτικό υλικό, το οποίο ονομάζεται διηλεκτρικό του πυκνωτή. Οι δυο γειτονικοί αγωγοί ονομάζονται οπλισμοί του πυκνωτή. Έχει την ιδιότητα να αποθηκεύει φορτίο, οπότε είναι φορτισμένος οι οπλισμοί του έχουν αντίθετα ηλεκτρικά φορτία με αποτέλεσμα μεταξύ των οπλισμών του να αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού, η οποία μπορεί να αποδοθεί σε ένα ηλεκτρικό κύκλωμα.

Σε έναν υπερπυκνωτή διπλού στρώματος οι οπλισμοί του αποτελούνται από μια πορώδη επιφάνεια με μεγάλη εσωτερική ενεργό επιφάνεια, ώστε να βοηθάει στην απορρόφηση ιόντων, παρέχοντας έτσι μεγάλη πυκνότητα φορτίων. Οι οπλισμοί βρίσκονται βυθισμένοι σε υγρό ηλεκτρολύτη, ο οποίος περιέχει ελεύθερα φορτία στη μορφή ιόντων.



Εικόνα 19 Τομή ενός σύγχρονου υπερπυκνωτή (gr.gnscomponent.com/info/supercapacitor-structure-83765555.html)

Ανάμεσά τους παρεμβάλλεται μια πολύ λεπτή πορώδης διαχωριστική μεμβράνη, η οποία εμποδίζει την επαφή των οπλισμών αφήνοντας όμως τα ιόντα να την διαπερνούν. Κατά τη φόρτισή του, τα ηλεκτρόδια φορτίζονται με αντίθετα φορτία, προκαλώντας ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο συγκρατεί στον πυκνωτή το συγκεντρωμένο φορτίο. Τα ηλεκτρόνια που είναι συγκεντρωμένα στο ένα ηλεκτρόδιο, έλκουν τα θετικά ιόντα του ηλεκτρολύτη και τα θετικά φορτία στο άλλο ηλεκτρόδιο έλκουν τα αρνητικά ιόντα του ηλεκτρολύτη. Με τον τρόπο αυτό δημιουργείται μια χωρητικότητα μεταξύ των ιόντων και της επιφάνειας του οπλισμού.

Το κυριότερο πλεονέκτημα των υπερπυκνωτών είναι ο χρόνος φόρτισης, ο οποίος παραδείγματος χάρη ανέρχεται στη μια ώρα για συγκεκριμένο φωτιστικό με ρεύμα φόρτισης 250mA, ενώ ο απαιτούμενος χρόνος φόρτισης μια κοινής μπαταρίας Ni-MH χωρητικότητας 1500mAh για το συγκεκριμένο φωτιστικό με το ίδιο ρεύμα φόρτισης ανέρχεται στις 10 ώρες. Ο λιγότερος χρόνος φόρτισης έχει ως συνέπεια καταρχάς τη λιγότερη κατανάλωση από το δίκτυο και κατά δεύτερον ένα φωτιστικό ασφαλείας το οποίο θα είναι έτοιμο για πλήρη αυτονομία σε περιπτώσεις έκτακτης ανάγκης 10 φορές πιο γρήγορα, από αυτό με τις κοινές μπαταρίες. Ένα άλλο μεγάλο πλεονέκτημα των υπερπυκνωτών είναι ο μεγάλος κύκλος φορτίσεων – εκφορτίσεων, όπου στις κοινές μπαταρίες ανέρχεται σε περίπου 600, ενώ στους υπερπυκνωτές περίπου στο ένα εκατομμύριο, ανάλογα με τον κατασκευαστή και τις περιβαλλοντικές συνθήκες, στις οποίες είναι εκτεθειμένος ο υπερπυκνωτής. Ο χρόνος ζωής των μπαταριών σε ένα φωτιστικό ασφαλείας με συχνές διακοπές ανέρχεται στα 3 χρόνια περίπου, ενώ στους υπερπυκνωτές σε πάνω από 10 χρόνια. Ένα ακόμη πλεονέκτημα των υπερπυκνωτών είναι ότι μπορούν να εκφορτιστούν πλήρως, εφόσον βέβαια υπάρχουν τα κατάλληλα κυκλώματα για να εκμεταλλευτούν την ιδιότητα αυτή και να αξιοποιήσουν μέχρι και το τελευταίο volt του υπερπυκνωτή αποδίδοντας με τον τρόπο αυτό περισσότερη αυτονομία σε ένα σύστημα εφεδρικού φωτισμού.

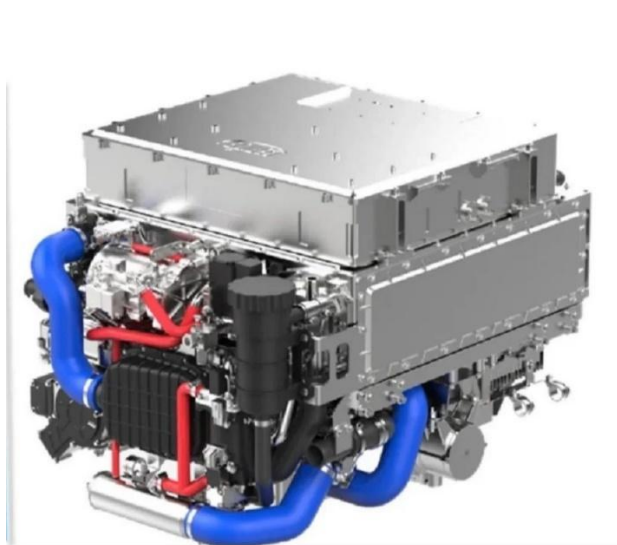
Κεφάλαιο 3

Proton-exchange membrane fuel cells (PEMFC)

3.1 Γενική Περιγραφή

Οι κυψέλες καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFCs) πέρασαν πρόσφατα τη φάση δοκιμής ή επίδειξης και έχουν φτάσει εν μέρει στο στάδιο της εμπορευματοποίησης λόγω της εντυπωσιακής παγκόσμιας ερευνητικής προσπάθειας.

Η μελέτη των κυψελών καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFCs) έχει λάβει έντονη προσοχή, επίσης, λόγω των ευρειών και ποικίλων εφαρμογών τους σε χημικούς αισθητήρες, ηλεκτροχημικές συσκευές, μπαταρίες, υπερπυκνωτές και παραγωγή ενέργειας, γεγονός που οδήγησε στο σχεδιασμό συγκροτημάτων μεμβρανών-ηλεκτροδίων (MEAs) που λειτουργούν σε διαφορετικούς τύπους κυψελών καυσίμου. Οι κυψέλες καυσίμου που βασίζονται σε μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων (PEMs) είναι από τις πιο υποσχόμενες συσκευές παραγωγής ηλεκτροχημικών λόγω της υψηλής απόδοσης, της υψηλής πυκνότητας ισχύος, των χαμηλών εκπομπών και της παροχής ενέργειας. Σε ένα τυπικό PEMFC, η μεμβράνη του πολυμερούς ηλεκτρολύτη είναι υπεύθυνη για την αγωγιμότητα του πρωτονίου που επιτρέπει τη μεταφορά πρωτονίων από την άνοδο στην κάθοδο, αποτελώντας το βασικό συστατικό της ηλεκτροχημικής συσκευής.



Εικόνα 20 Τυπική μονάδα κυψέλης καυσίμου PEMFC παρέχοντας μέγιστη ισχύ 60 kW (indiamart.com/proddetail/hydrogen-pem-fuel-cell-60-kw-2853373889491.html)

3.1.1 Διεργασία - Συγκρότηση Κυψέλης Καυσίμου

Δύο ηλεκτρόδια διαχωρίζονται από μία μεμβράνη, η οποία έχει το ρόλο του ηλεκτρολύτη. Το υδρογόνο τροφοδοτεί το αρνητικό ηλεκτρόδιο (την άνοδο της κυψέλης), και ερχόμενο σε επαφή με τον καταλύτη διαχωρίζεται σε θετικά φορτισμένα ιόντα υδρογόνου και ηλεκτρόνια. Το ηλεκτρόδιο και ο καταλύτης είναι τέτοιας κατασκευής ώστε η διάχυση των ατόμων του υδρογόνου να γίνεται με ομοιόμορφο τρόπο. Τα ηλεκτρόνια τα οποία απελευθερώθηκαν μεταφέρονται μέσω εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος προς την κάθοδο (θετικό ηλεκτρόδιο) παράγοντας ηλεκτρισμό αφού η μεμβράνη αποτρέπει τη διέλευση τους μέσω αυτής. Τα θετικά φορτισμένα ιόντα του υδρογόνου (πρωτόνια) διαπερνούν τη μεμβράνη και ενώνονται με το οξυγόνο το οποίο τροφοδοτείται στην κάθοδο και παράγεται νερό. Όπως και πριν, την ομοιόμορφη διάχυση του οξυγόνου στον καταλύτη εξασφαλίζει η κατασκευή του ηλεκτροδίου. Τα τελικά προϊόντα όλων των ηλεκτροχημικών διεργασιών στο εσωτερικό της κυψέλης είναι: η ηλεκτρική ενέργεια, το νερό και η εκπεμπόμενη θερμότητα. Το παραγόμενο νερό, στη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης βρίσκεται ταυτόχρονα σε αέρια και υγρή κατάσταση, ωστόσο απομακρύνεται από το εσωτερικό της κυψέλης με τη βοήθεια του ρεύματος αέρα που εισέρχεται από την κάθοδο. Η παραγωγή θερμότητας ωστόσο, στην περιοχή της καθόδου δημιουργεί ορισμένα προβλήματα στη λειτουργία της κυψέλης αφού τείνει να αυξήσει τη θερμοκρασία της όλης διάταξης, κάτι το οποίο θα μπορούσε να λειτουργήσει αρνητικά όσον αφορά την απόδοση. Επομένως είναι απαραίτητο ένα σύστημα ψύξης της κυψέλης το οποίο θα είναι σε θέση να διατηρεί τη θερμοκρασία της διάταξης σταθερή στους 80°C.

Οι χημικές αντιδράσεις οι οποίες χαρακτηρίζουν τα παραπάνω βήματα, συνοψίζονται παρακάτω:

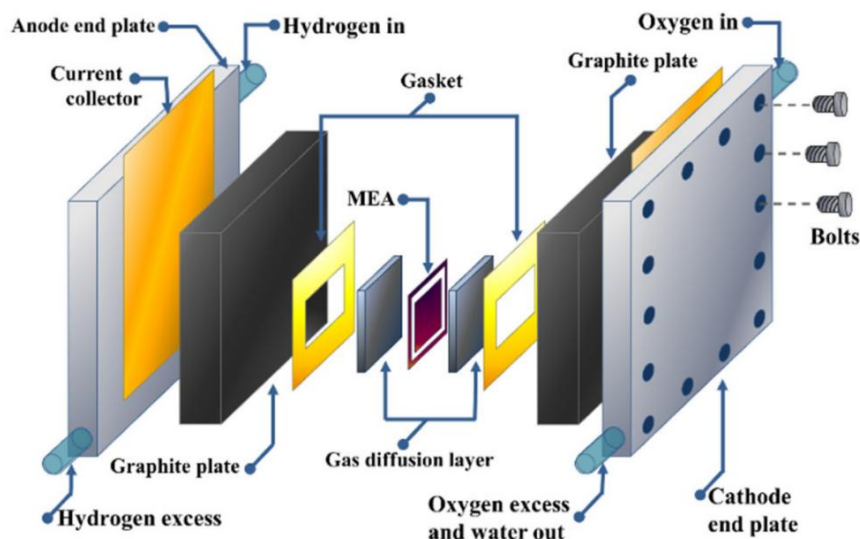
Στην άνοδο: $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

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

Ολική αντίδραση στην κυψέλη: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Οι παραπάνω αντιδράσεις σε μία απλή κυψέλη καυσίμου παράγει περίπου στα 0,7 Volt.

Προκειμένου να παραχθούν μεγαλύτερες (και πρακτικά αξιοποιήσιμες) τάσεις, χρησιμοποιούνται περισσότερες κυψέλες σε σειρά (fuel cell stack).



Εικόνα 21 Σχηματικό διάγραμμα που δείχνει τα στοιχεία ενός μόνο PEMFC: διπολικές πλάκες, παρεμβύσματα, στρώματα διάχυσης αερίου και το MEA. Αυτή η διάταξη επαναλαμβάνεται σε μια στοίβα κυψελών καυσίμου (

Ο πυρήνας ενός PEMFC είναι το MEA, που σχηματίζεται από δύο καταλυτικά υλικά που λειτουργούν ως ανοδικά και καθοδικά ηλεκτρόδια, που διαχωρίζονται από ένα PEM. Η μετατροπή ενέργειας πραγματοποιείται με δύο ημι-αντιδράσεις: την αντίδραση οξείδωσης υδρογόνου (HOR) και την αντίδραση αναγωγής οξυγόνου (ORR). Συνήθως, οι νανοκαταλύτες πλατίνας και τα κράματά τους παρουσιάζουν υψηλή καταλυτική δράση, σταθερότητα, ανθεκτικότητα και επιλεκτικότητα για την καθοδική αντίδραση σε αυτές τις συσκευές μετατροπής ενέργειας.

3.1.2 Κατασκευαστικά στοιχεία

Όταν αναφερόμαστε στις κυψέλες PEM ως ολοκληρωμένα συστήματα, εννοούμε τις διατάξεις αυτές που περιέχουν την ηλεκτρολυτική μεμβράνη, την άνοδο, την κάθοδο (την καρδιά της όλης διάταξης) και τα λοιπά εξαρτήματα που συγκρατούν και στηρίζουν τα επιμέρους τμήματα της κυψέλης. Έτσι λοιπόν γενικά μία κυψέλη PEM περιλαμβάνει επίσης τα τεμάχια στήριξης της μεμβράνης καθώς και τα εξωτερικά κελύφη. Παρά το γεγονός πως αυτά τα τελευταία στοιχεία δεν φαίνεται να παίζουν ουσιαστικό ρόλο στη λειτουργία της κυψέλης, εν τούτοις η σωστή και προσεκτική μηχανουργική τους κατεργασία και η ακριβής τους συναρμολόγηση είναι απολύτως απαραίτητες προϋποθέσεις για τη διασφάλιση της σωστής και αποδοτικής λειτουργίας της διάταξης.

Η εξέλιξη του πυρήνα της κυψέλης, του τμήματος δηλαδή μεμβράνης ηλεκτροδίων πέρασε από αρκετά στάδια, κατά τα οποία αναπτύχθηκαν αρκετές “γενιές” μεμβρανών-ηλεκτροδίων. Οι αρχικές διατάξεις κατασκευάστηκαν κατά τη δεκαετία του ’60 με σκοπό να τοποθετηθούν στις

διαστημικές αποστολές του προγράμματος Gemini. Οι κυψέλες που 54 κατασκευάστηκαν τότε περιείχαν 4mg πλατίνας (Pt) ανά τετραγωνικό εκατοστό της επιφάνειας της μεμβράνης. Η σημερινή τεχνολογία διαφέρει από κατασκευαστή σε κατασκευαστή, αλλά γενικότερα κατασκευάζονται κυψέλες που περιέχουν περίπου 0.5mg Pt/cm² διατηρώντας ακέραια τα λειτουργικά στοιχεία των κυψελών. Σε εργαστηριακό δε επίπεδο κατασκευάζονται διατάξεις μεμβράνης-ηλεκτροδίων οι οποίες χρησιμοποιούν ποσότητες καταλύτη της τάξης του 0.15mg Pt/cm².

Το σύστημα μεμβράνης-ηλεκτροδίων παρουσιάζει μεταβολές στο πάχος του ανάλογα με την εταιρεία κατασκευής και τη μέθοδο που χρησιμοποιεί. Γενικά πάντως το πάχος του καταλυτικού στρώματος εξαρτάται άμεσα από την ποσότητα πλατίνας που χρησιμοποιείται κατά την κατασκευή. Για επιφάνειες ηλεκτροδίων με περιεκτικότητα καταλύτη της τάξης του 0.15 mg Pt/cm² το πάχος της επιφάνειας είναι περίπου 10μm. Το συνολικό πάχος της ηλεκτρολυτικής μεμβράνης μαζί με το στρώμα της ανόδου και της καθόδου είναι περίπου 200μm (ή 0.2mm) και είναι πραγματικά αξιοθαύμαστο το ότι είναι σε θέση να παράγει περισσότερο από 0.5 A/cm², με μία διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου περίπου 0.7Volt.

Η κατασκευή της κυψέλης ολοκληρώνεται με την τοποθέτηση των υποστηρικτικών στρωμάτων της μεμβράνης. Πρόκειται ουσιαστικά για πορώδη γραφιτούχα φύλλα πάχους 100 – 300 μm τα οποία καλύπτουν τις δυο πλευρές της μεμβράνης. Τα φύλλα αυτά επιτελούν σημαντικές λειτουργίες, αφού προστατεύουν τα ευαίσθητα επιχρίσματα των καταλυτών, επιτρέπουν τη διέλευση των αερίων και του νερού από την πορώδη μάζα τους ενώ λόγω της καλής ηλεκτρικής τους αγωγιμότητας λειτουργούν και ως βάσεις για τους ακροδέκτες.

3.1.3 Απόδοση, Ισχύς και Αποδιδόμενη Ενέργεια των κυψελών PEM

Η σχέση που περιγράφει γενικότερα την ισορροπία ενέργειας στις κυψέλες είναι:

Χημική Ενέργεια Καυσίμου = Ηλεκτρική Ενέργεια + Θερμική Ενέργεια Θεωρητικά, η ιδανική κυψέλη καυσίμου η οποία χρησιμοποιεί ως καύσιμο καθαρό υδρογόνο H₂ το οποίο οξειδώνεται με το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα, μπορεί να εμφανίσει τάση στους πόλους της ίση με 1.16 Volt (η μέτρηση γίνεται χωρίς την ύπαρξη συνδεδεμένου κυκλώματος λειτουργίας «ανοιχτό κύκλωμα»). Η κανονική θερμοκρασία λειτουργίας στην οποία εμφανίζεται η παραπάνω τιμή τάσης είναι 80ο C και η πίεση εισόδου των αερίων, 1atm.

Μια συνηθισμένη μέτρηση που πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια της αξιολόγησης των κυψελών καυσίμου είναι και ο πραγματικός βαθμός απόδοσης. Ο λόγος δηλαδή της τιμής της τάσης που

παράγει μια κυψέλη καυσίμου προς τη θεωρητική τιμή της τάσης (1.16 Volt). Έτσι λοιπόν, μια κυψέλη η οποία αποδίδει 0.7Volt παρουσιάζει πραγματικό βαθμό απόδοσης περίπου 0,6 ή (60%). Σήμερα, και σε επίπεδο εργαστηρίου ή περιορισμένης παραγωγής πρωτοτύπων, έχει επιτευχθεί η παραγωγή κυψελών με Πραγματικό Βαθμό Απόδοσης λίγο πάνω από 77% και παραγόμενη τάση της τάξης του 0.9Volt. Το 77% δηλαδή της ενέργειας του καυσίμου γίνεται ωφέλιμη ηλεκτρική ενέργεια ενώ το 23% “χάνεται” με τη μορφή θερμότητας.

Η παραγόμενη ισχύς των κυψελών καυσίμου μετράται σε Watt και άλλοτε εκφράζει το γινόμενο του παραγόμενου ηλεκτρικού ρεύματος επί τη διαφορά δυναμικού στους πόλους της κυψέλης ($P=I * V$), και άλλοτε το ρυθμό παραγωγής ενέργειας (P (ισχύς) = E (ενέργεια) / t (χρόνος)). Ωστόσο για την περιγραφή των βασικών χαρακτηριστικών των κυψελών καυσίμου χρησιμοποιούνται και ορισμένες καθιερωμένες μονάδες ενέργειας όπως είναι η οι κιλοβατώρες ($E=P * t$) οι οποίες εκφράζουν την παραγόμενη ισχύ η οποία είναι διαθέσιμη ανά ώρα.

Υπάρχουν βέβαια και ορισμένα φυσικά μεγέθη τα οποία χαρακτηρίζουν τις κυψέλες υδρογόνου όπως είναι το βάρος και ο όγκος τους. Για την περιγραφή λοιπόν και αυτών των μεγεθών ορίζονται ορισμένοι επιπλέον δείκτες όπως ο “δείκτης ειδικής ισχύος” και ο “δείκτης πυκνότητας ισχύος”. Ως “δείκτης ειδικής ισχύος” ορίζεται ο λόγος της παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος προς τη μάζα της κυψέλης, ενώ ο “δείκτης πυκνότητας ισχύος” είναι ο λόγος της παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος προς τον όγκο της κυψέλης. Οι παραπάνω δείκτες που συνδέουν τα χαρακτηριστικά απόδοσης των κυψελών με τα φυσικά τους χαρακτηριστικά είναι πολύ σημαντικοί για ορισμένες ειδικές εφαρμογές όπως η χρήση των κυψελών σε οχήματα ή αεροσκάφη, όπου τόσο το βάρος όσο και ο όγκος παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο.

3.1.4 Καταλύτες Αναγωγής Οξυγόνου (Κάθοδος)

Η πλατίνα είναι ο πιο ενεργός μεταλλικός καταλύτης για το ORR (Oxygen Reduction Reaction) ολόκληρου του περιοδικού πίνακα. Ωστόσο, χρήση του έχει αντικατασταθεί από τη μορφή νανοσωματιδίων που υποστηρίζονται από άνθρακα, τα οποία αντιμετωπίζουν, μεταξύ άλλων προβλημάτων, σημαντικές προκλήσεις όσον αφορά τη σταθερότητα και την ανθεκτικότητα. Υπάρχουν διαφορετικές προτάσεις για τη μείωση της αστάθειας του δεσμού Pt/C, μία από τις πρώτες είναι να αλλάξει η χρήση της αιθάλης ως υποστηρικτικού υλικού σε μια άλλη με καλά καθορισμένη δομή όπως CNT, άζωτο ντοπαρισμένο με θείο CNT, ή η χρήση γραφενίου-TiO₂ με N-ντοπαρισμένο, αυτές οι αλλαγές θα επέτρεπαν την αποφυγή προβλημάτων που σχετίζονται με τη

διάβρωση του υποστηρίγματος άνθρακα. Από την άλλη, ερευνητές προτείνουν τη χρήση νανοσωματιδίων Pt που καλύπτονται από ένα στρώμα άνθρακα με πρόσμιξη S για να επιτευχθεί ένας ανθεκτικός και ενεργός καταλύτης σε σύγκριση με το Pt/C. Ωστόσο, οι καταλύτες κράματος με βάση το Pt εμφανίζουν ανώτερη δραστηριότητα σε σύγκριση με το Pt μόνο, που αποδίδεται σε αλλαγές στην απόσταση του δεσμού Pt-Pt, στην ηλεκτραρνητικότητα Pt, στην πυκνότητα ηλεκτρονίων στη ζώνη 5d Pt και στις επιφανειακές στιβάδες οξειδίου.

Μια άλλη στρατηγική για την αύξηση της σταθερότητας στηρίξεως είναι η ενσωμάτωση μεταλλικού οξειδίου ως υποστηρίξεων καταλύτη. Για το λόγο αυτό, έχει διερευνηθεί μια μεγάλη ποικιλία επιλογών για νέο Pt που υποστηρίζεται με οξείδια μετάλλων, όπως NbOx, In₂O₃ και TiO₂. Ωστόσο, αυτά τα είδη υλικών οξειδίου μετάλλου έχουν κακή αγωγιμότητα, γεγονός που καθιστά απαραίτητη την ανάπτυξη διαφορετικών στρατηγικών για την αύξηση της αγωγιμότητας, όπως:

- Προσθήκη υλικών με βάση τον άνθρακα όπως CNT, C ή νανοκορδέλες γραφενίου.
- Κραματοποίηση της πλατίνας (Pt) με άλλα μέταλλα, όπως το In.
- Ενσωματώνοντας ορισμένες ενώσεις νιτριδίου, όπως το TiN.

Οι παραπάνω στρατηγικές καταλήγουν σε αγωγίμους, σταθερούς και ενεργούς καταλύτες σε πειράματα μισών κυττάρων και σε δοκιμές κυψελών καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων.

Ένα από τα πρώτα βήματα στην ανάπτυξη πιο ενεργών καταλυτών ήταν ο σχηματισμός κραμάτων με βάση Pt, τύπου Pt-M (M = μέταλλο μετάπτωσης, π.χ., Pt-Au, Pt-Fe, Pt-Ni) ή Pt-MN (M ≠ N π.χ., Pt₂CuNi ή PtNiMo). Έχουν πραγματοποιηθεί αναφορές για την παραγωγή νανοσωματιδίων από κράμα Pt-Au, τα οποία όχι μόνο πέτυχαν πιο ενεργό καταλύτη από το Pt/C, αλλά εξήγησαν επίσης την επίδραση που έχει η θερμική επεξεργασία στη δομή των νανοσωματιδίων και πώς αυτή η επεξεργασία αυξάνει σημαντικά την καταλυτική δραστηριότητα του διμεταλλικό υλικό. ο Pt-Ni ενισχυμένο με μολυβδαίνιο (Mo) είναι ένας από τους πιο ενεργούς και σταθερούς καταλύτες, σύμφωνα με ερευνητές, εξήγησαν ότι το μολυβδαίνιο είναι το κρίσιμο στοιχείο της δραστηριότητας και της σταθερότητας του καταλύτη Pt-Ni αφού το Mo εμποδίζει τον διαχωρισμό του Ni. Ωστόσο, ένα περαιτέρω βήμα είναι η σύνθεση κραμάτων με καλά καθορισμένες γεωμετρικές δομές που επιτρέπουν την αύξηση της καταλυτικής δραστηριότητας βελτιστοποιώντας τη χρήση της πλατίνας στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Αυτή είναι μια κατάσταση που παρατηρείται στις δομές πυρήνα-κέλυφος, π.χ., τύπου Pd – M – Pt (M = Fe, Ni και Co). Η επίδραση της αύξησης στην καταλυτική δραστηριότητα των κραμάτων Pt είναι καλά μελετημένη και αποδίδεται σε μείωση της ενέργειας προσρόφησης οξυγόνου στην επιφάνεια σε μια περιοχή 0,2 eV.

Υπάρχει μια νέα ποικιλία καταλυτών με βάση τον άνθρακα (τύπου M–N–C) που έχουν μεταλλικό άτομο (Mg, Ca, Al, Fe, Co, Cu, Zn, Ru και Ir) συντονίζονται με διαφορετικούς αριθμούς ατόμων αζώτου πυριδίνης που περιορίζονται σε μια μήτρα γραφενίου. Η δομή είναι εμπνευσμένη από συμπράγοντες που παρουσιάζονται σε ένζυμα, τα οποία είναι συνήθως βιοχημικά ενεργά.



Εικόνα 22 Μετάλλευμα πλατίνας – μορφή εξόρυξης (el.geologyscience.com/μεταλλεύματα-ορυκτών/μετάλλευμα-πλατίνας/)

Μερικά από τα εξαιρετικά χαρακτηριστικά του είναι η υψηλή επιφάνεια της δομής βάσης άνθρακα που του επιτρέπει να διανέμει και να εκθέτει αποτελεσματικά τις ενεργές περιοχές, καλό μέγεθος πόρων του στηρίγματος, το οποίο επιτρέπει την καλή μεταφορά μάζας, γραφιτική δομή με καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και καλή κατανομή των καταλυτικών θέσεων. Ωστόσο, αυτά τα είδη καταλυτών αντιμετωπίζουν ορισμένες προκλήσεις, όπως η χαμηλή σταθερότητα και η ελάχιστη αντοχή τους. Η ποσότητα των καταλυτών που απαιτείται για ένα στοιχείο PEM είναι πολύ υψηλότερη από ό,τι για τους μεταλλικούς καταλύτες, γεγονός που θα μπορούσε να προκαλέσει δυσκολία στο χειρισμό των στοιχείων και οι καταλυτικές τους δραστηριότητες δεν είναι τόσο καλές όσο εκείνες των κραμάτων πλατίνας. Αυτά τα υλικά πρέπει να βελτιωθούν καταλυτικά προκειμένου να αντιπροσωπεύουν μια εναλλακτική λύση για την εξάλειψη των καταλυτών που βασίζονται σε Pt που χρησιμοποιούνται στην καθοδική θέση μιας κυψέλης καυσίμου PEM.

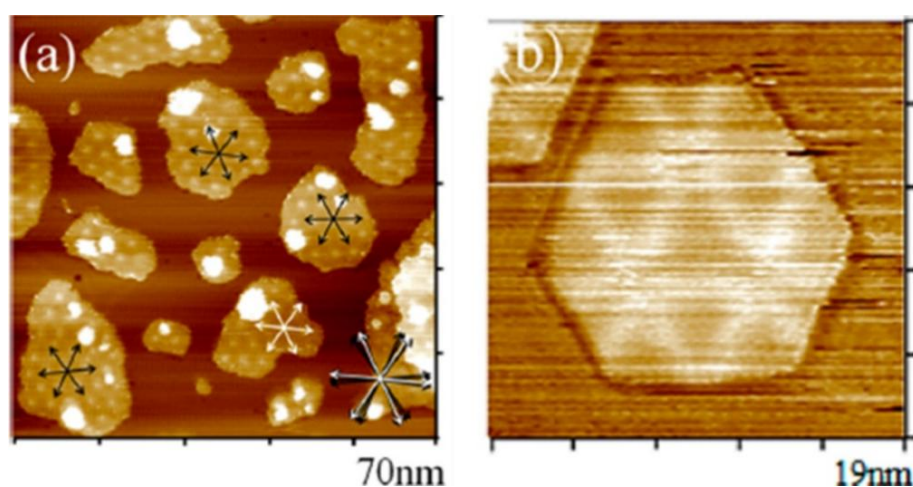
3.1.5 Καταλύτες Οξείδωσης Υδρογόνου (Ανοδος).

Η αντίδραση οξείδωσης του υδρογόνου (HOR = Hydrogen Oxidation Redaction) σε έναν καταλύτη με βάση Pt (πλατίνα) σε ένα PEMFC είναι μια γρήγορη διαδικασία (δύο τάξεων μεγέθους σε σύγκριση με το αλκαλικό μέσο, σε μια αλκαλική κυψέλη καυσίμου), στην οποία το αέριο υδρογόνο προσροφάτε στην καταλυτική επιφάνεια. με το σπάσιμο του δεσμού H-H και τελικά εκροφάται από την επιφάνεια σαν πρωτόνιο (που είναι το βήμα περιορισμού του ρυθμού). Η ταχύτητα της διεργασίας αποδίδεται κυρίως στην πολύ γρήγορη μεταφορά του H^+ στο νερό και στην ασθενή ενέργεια δεσμού σε ένυδρα πρωτόνια (H_2O-H^+) που εμπλέκονται στην αντίδραση.

Παρά το γεγονός ότι είναι μια αντίδραση με γρήγορη κινητική, υπάρχει ενδιαφέρον για τον μηχανισμό της αντίδρασης και εάν τροποποιείται με το pH. Υπό αυτή την έννοια, έχουν βρεθεί σημαντικές τάσεις, όπως το γεγονός ότι με αύξηση της τιμής του pH (αύξηση της ενέργειας δέσμευσης υδρογόνου), εμφανίζεται μείωση της καταλυτικής δραστηριότητας. Ως εκ τούτου, η ιδέα της χρήσης ενέργειας δέσμευσης υδρογόνου ως ο μόνος περιγραφέας της καταλυτικής δραστηριότητας για το HOR στη λειτουργική θεωρία πυκνότητας (DFT) ήταν καλά αποδεκτή μόνο σε ορισμένες περιπτώσεις. Ωστόσο, πρόσφατα, αξιολογήθηκε η επίδραση του διεπιφανειακού νερού στην κινητική του HOR σε διαφορετικές τιμές pH. Σε αντίθεση με τη συμπεριφορά του μεγέθους των σωματιδίων για το ORR, για το HOR όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των σωματιδίων, τόσο μεγαλύτερη είναι η καταλυτική δραστηριότητα. Αυτός ο ισχυρισμός συμφωνεί με ό,τι συζητήθηκε προηγουμένως για τις μελέτες ενός μόνο κρυστάλλου Pt (110), καθώς αυτά τα επίπεδα συνδέονται άμεσα με άκρες και κυριαρχούν στα νανοσωματίδια όταν το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται κοντά στα 1,8 nm. Επιπλέον, είναι επίσης δυνατό να παρατηρηθεί η τάση ότι όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των σωματιδίων, τόσο χαμηλότερη είναι η ενέργεια του δεσμού υδρογόνου και, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, τόσο μεγαλύτερη είναι η καταλυτική δραστηριότητα. Αντίθετα, σε μεγάλα κυβοκταεδρικά νανοσωματίδια (~10 nm), όπου οι πτυχές Pt (111) είναι τέσσερις φορές πιο συχνές από το Pt (100) και οι ακμές αντιπροσωπεύουν μόνο το 10% της επιφάνειας, η καταλυτική δραστηριότητα για το HOR είναι ελάχιστη.

Αυτή η δήλωση εξηγεί επίσης γιατί τα νανοσωματίδια πλατίνας είναι λιγότερο ενεργά σε ένα αλκαλικό μέσο, καθώς οι άκρες έχουν μεγαλύτερη συγγένεια να προσροφούν ανιόντα και να μπλοκάρουν τις ενεργές θέσεις του καταλύτη από τις όψεις. Επιπλέον, βρήκαν δύο σχετικές δομές,

καλά καθορισμένα εξάγωνα (φάση R) και δομές Moire (φάση M) (Εικόνα 3.3). Από αυτές τις δύο δομές, οι καλά καθορισμένες εξαγωνικές δομές ήταν πιο ενεργές και απέδωσαν τη βελτίωση της δραστηριότητας σε έναν πιο σημαντικό αριθμό εγγενών ενεργών θέσεων της δομής. Δυστυχώς, η συσχέτιση της καταλυτικής δραστηριότητας μόνο με αυτήν μπορεί να είναι δύσκολη, καθώς, σε αυτή τη μελέτη, αρχικά υπέθεσαν ότι το υπόστρωμα Au (111) δεν συμμετείχε στην αντίδραση και αυτό δεν είναι απαραίτητα αλήθεια. Ωστόσο, αργότερα ανέφεραν μια τροποποίηση στην απόσταση Pt-Pt (5,5% μεγαλύτερη στη φάση R) που τροποποιεί την ενέργεια απορρόφησης του H και, ως εκ τούτου, προκαλεί αντίκτυπο στην καταλυτική δραστηριότητα που θα μπορούσε να προκληθεί από το φαινόμενο «υπεροχής», που προκαλείται από το υπόστρωμα.



Εικόνα 23 (α) Δομή Moire (φάση M) του Pt πάνω από το Au (111), (β) Pt με καθορισμένη εξαγωνική δομή (φάση R). (mdpi.com/2073-4360/13/18/3064)

Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται ευρέως όπως μια άνοδος είναι η πλατίνα και δεν έχει αναφερθεί σημαντική υπερδυναμική όταν χρησιμοποιούνται χαμηλά φορτία Pt/C (0,03–0,05 mg cm⁻²). Για το λόγο αυτό, υπάρχει μια πολύ λιγότερο έντονη τάση για διερεύνηση νέων καταλυτών με βάση την πλατίνα για την οξείδωση υδρογόνου (άνοδος).

3.1.6 Μεμβράνες Ανταλλαγής Πρωτονίων (PEM)

Τις τελευταίες δεκαετίες, ο αριθμός των μελετών που αφιερώθηκαν στην ανάπτυξη νέων αγώγιμων μεμβρανών για εφαρμογές PEMFC γνώρισε εκθετική αύξηση. Η ανάγκη μείωσης της συγκέντρωσης CO₂ στην ατμόσφαιρα σε συνδυασμό με το ενδιαφέρον για την ανάπτυξη νέων φιλικών προς το περιβάλλον εναλλακτικών λύσεων στα συμβατικά ορυκτά καύσιμα έχει παρακινήσει τους ερευνητές να συνθέσουν πολυμερή με υψηλή αγωγιμότητα πρωτονίων που είναι χημικά και θερμικά σταθερά και ικανά να λειτουργούν σε ένα ευρύ φάσμα διαφορετικές θερμοκρασίες

διατηρώντας αυτές τις ιδιότητες κατά τη διάρκεια μακροχρόνιων κύκλων λειτουργίας. Η κύρια και ευρέως χρήσης μεμβράνη είναι αυτή που βασίζεται σε πολυμερή τύπου (υπερφθοροσουλφονικού οξέος). Μεταξύ αυτών των πολυμερών που περιέχουν φθόριο, το Nafion είναι το πιο χρησιμοποιούμενο και μελετημένο πολυμερές και αποτελεί το σημείο αναφοράς στη βιομηχανία κυψελών καυσίμου.

Η χρήση του έχει επεκταθεί σε μεγάλη ποικιλία εφαρμογών, συμπεριλαμβανομένων μικροβιακών κυψελών καυσίμου σε τεχνολογίες επεξεργασίας χλωρίου-αλκαλίου, μεταξύ άλλων, και εμπορικές μεμβράνες Nafion με διαφορετικά πάχη μπορούν να αγοραστούν από διάφορες εταιρείες. Το πάχος των μεμβρανών Nafion έχει ισχυρή επίδραση στις φυσικές και χημικές ιδιότητες αυτού του πολυμερούς που περιέχει φθόριο, όπως αποδεικνύεται στην απόδοση της μπαταρίας ροής οξειδοαναγωγής σιδήρου-χρωμίου (ICRFB), όπου οι λεπτότερες μεμβράνες ήταν πιο κατάλληλες για τη λειτουργία ανακύκλωσης (ICRFB). Έχει επιδείξει υψηλές χημικές, μηχανικές ιδιότητες και εξαιρετική αγωγιμότητα σε θερμοκρασίες κάτω των 90 °C και σε συνθήκες υψηλής σχετικής υγρασίας. Υπό αυτές τις συνθήκες λειτουργίας, η αγωγιμότητα πρωτονίων μιας μεμβράνης Nafion μπορεί να φτάσει τιμές έως 0,1–0,2 S/cm (ηλεκτρική αγωγιμότητα) ανάλογα με τη θερμοκρασία και τη σχετική υγρασία. Ωστόσο, αυτή η τιμή μειώνεται δραματικά σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 90 °C, κυρίως λόγω της απώλειας μορίων νερού από το Nafion.



Εικόνα 24 Μεμβράνη Nafion™ NR-212 (thesixtech.com/products/nafion™-212)

Παρόλα αυτά, υπάρχουν οφέλη από τη λειτουργία σε υψηλότερες θερμοκρασίες, όπως η μείωση της δηλητηρίασης από καταλύτες, η ταχύτερη κινητική των ηλεκτροδίων και η ευκολία που σχετίζεται με τη διαχείριση του νερού και της θερμότητας. Κατά συνέπεια, οι περισσότερες προσπάθειες έχουν αποκλίνει προς την ανάπτυξη νέων τύπων μεμβρανών High Temperature που μπορούν να χρησιμοποιηθούν υπό άνυδρες συνθήκες, όπως οι PEMFCs μέσης θερμοκρασίας (IT-PEMFCs) και οι PEMFCs υψηλής θερμοκρασίας (HT-PEMFCs), που λειτουργούν στο διαστήματα 90–120 °C και 140 °C έως 200 °C, αντίστοιχα. Αυτός ο περιορισμός περιορίζει τη χρήση μεμβρανών Nafion που είναι κατάλληλες μόνο για PEMFC χαμηλής θερμοκρασίας (LT-PEMFC), που λειτουργούν περίπου στους 50–90 °C.

3.1.7 Εφαρμογές χρήσης κυψελών καυσίμου

Βασικά, οι κυψέλες καυσίμου έχουν διερευνηθεί ως ένα καινοτόμο σύστημα που μπορεί να ενσωματωθεί σε παραδοσιακούς σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας ή να παρέχει ηλεκτρική ενέργεια ως επιτόπια γεννήτρια. Ωστόσο, σύμφωνα με την ανάπτυξη της βιομηχανικής και κοινωνικής δομής, οι ποικίλες εφαρμογές των κυψελών καυσίμου αποτέλεσαν την κύρια εστίαση. Ενώ υπάρχουν διάφοροι τύποι κυψελών καυσίμου με χαρακτηριστικά που εφαρμόζονται σε ορισμένους τομείς, οι PEMFC είναι το πιο υποσχόμενο σύστημα από άποψη ενεργειακής απόδοσης και συμπαγούς μεγέθους. Ως εκ τούτου, τα τελευταία χρόνια, έχουν γίνει παγκοσμίως πολλές μελέτες σχετικά με την τεχνολογία των PEMFC και την εφαρμογή της.

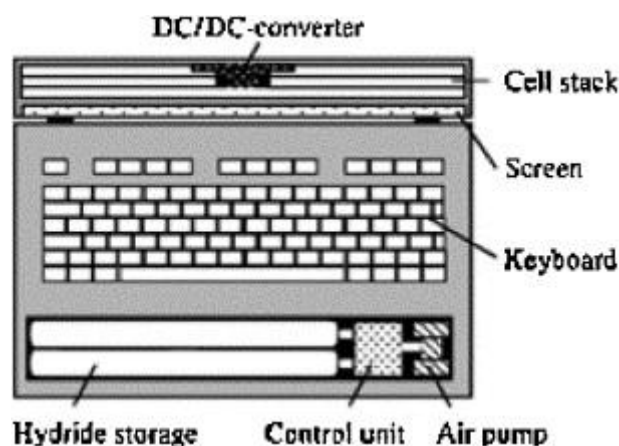
Γενικά, υπάρχουν τρία κύρια πεδία εφαρμογής για ένα σύστημα PEMFC, όπως οι μεταφορές, οι σταθερές και οι φορητές εφαρμογές. Η κατεύθυνση ανάπτυξης των PEMFC σε κάθε χώρα συνδέεται με το κοινωνικό και βιομηχανικό περιβάλλον της, καθώς και με τη δομή της προσφοράς και της ζήτησης ενέργειας. Ως εκ τούτου, οι ΗΠΑ και η Ιαπωνία έχουν επικεντρωθεί στο πεδίο εφαρμογής των αυτοκινήτων, ενώ η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει στρέψει την προσοχή της στα λεωφορεία και τα τρένα.

Η ανάπτυξη ενός μέσου μεταφοράς κυψελών καυσίμου απαιτεί την ενσωμάτωση επί του οχήματος, συστήματος κυψελών καυσίμου, συσκευών αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας, κατάλληλο σύστημα διαχείρισης ενέργειας. Προκειμένου να καλυφθούν οι μελλοντικές ανάγκες των μεταφορών, οι περισσότερες μεγάλες αυτοκινητοβιομηχανίες στον κόσμο ασχολούνται ενεργά με την ανάπτυξη πρωτοτύπων και την αξιολόγηση των επιδόσεών τους. Προκειμένου να αξιολογηθεί

το σύνολο των συστημάτων επί του οχήματος, είναι σημαντικό η δοκιμή οδήγησής του να διεξάγεται σύμφωνα με έναν τυποποιημένο κύκλο λειτουργίας, ο οποίος περιλαμβάνει επαναλήψεις όπως εκκίνηση, στάση, επιτάχυνση, πέδηση και πορεία.

Σύμφωνα με τους συγγραφείς, υπάρχουν περισσότεροι από 25.000 σταθμοί βάσης που κατασκευάστηκαν από έξι τοπικές εταιρείες τηλεπικοινωνιών στην Ταϊβάν. Οι διακοπές της παροχής ηλεκτρικής ενέργειας λόγω τυφώνων, σεισμών και πλημμυρών, οι οποίες συμβαίνουν συχνά στην Ταϊβάν, αποτελούν σοβαρή απειλή για την αδιάλειπτη εξυπηρέτηση των κινητών τηλεφώνων. Οι εταιρείες τηλεπικοινωνιών χρησιμοποιούν συνήθως μπαταρίες μολύβδου-οξέος για να παρατείνουν το χρόνο εξυπηρέτησης κατά τη διάρκεια περιόδων διακοπής ρεύματος. Ωστόσο, αυτά τα συστήματα μπαταριών καθιστούν ανέφικτη την επέκταση του χρόνου εξυπηρέτησης μέσω UPS από τις τρέχουσες 2-4 σε 8 h. Ως εκ τούτου, επιχείρησαν να εφαρμόσουν μία κυψέλη καυσίμου ως σύστημα UPS που τροφοδοτείται με καύσιμο μεθανόλης. Αξιολόγησαν την απόδοση του συστήματός, συγκρίνοντας το κόστος της συσκευής, το βάρος της μονάδας, τον όγκο της μονάδας και την ενεργειακή δαπάνη τόσο της μπαταρίας όσο και του συστήματος της κυψέλης. Σύμφωνα με την διεργασία, η διαφορά στο συνολικό κόστος των δύο συστημάτων εξαρτιόταν σε μεγάλο βαθμό από τον χρόνο λειτουργίας. Αυτό σημαίνει ότι το μοντέλο κυψέλης καυσίμου ήταν ακριβότερο από ένα μοντέλο μπαταρίας εντός 2 με 8 ωρών λειτουργίας. Ωστόσο, υποστήριξαν ότι αν ο χρόνος λειτουργίας ήταν 24 ώρες ή και περισσότερο, τότε το συνολικό κόστος της συσκευής κυψέλης καυσίμου γίνεται οικονομικότερο.

Το 2002, μία ομάδα επιστημών αξιολόγησε ένα σύστημα κυψέλης καυσίμου για φορητό υπολογιστή, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.5. Τα συστήματα αποτελούνταν από μία κυψέλη καυσίμου τεσσάρων συστοιχιών, έναν εξαφασικό μετατροπέα συνεχούς ρεύματος, μια αντλία αέρα, δύο κυλινδρικές δεξαμενές αποθήκευσης μεταλλικού υδρογονούχο, μια βαλβίδα με έναν αισθητήρα πίεσης για τη ρύθμιση της ροής υδρογόνου και μια μονάδα ελέγχου για τη διαχείριση ολόκληρου του συστήματος.



Εικόνα 25 Απεικόνιση συστήματος φορητού υπολογιστή με τροφοδοσία κυψέλης καυσίμου
([sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032106000281](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032106000281))

Το σύστημα λειτούργησε χρησιμοποιώντας αέρα περιβάλλοντος, ξηρό υδρογόνο που παρέχεται από δεξαμενές αποθήκευσης μεταλλικών υδρογονούχων και δεν υπήρχε ενεργή ψύξη. Μια μονάδα ελέγχου ρύθμιζε τον ρυθμό ροής του αέρα και την πίεση του υδρογόνου κατά τη λειτουργία και πραγματοποιούσε ελεγχόμενη εκκίνηση και τερματισμό της κυψέλης καυσίμου. Η αντλία αέρα που τροφοδοτεί την κάθοδο με αέρα μπορούσε να παρέχει ρυθμό ροής αερίου έως και 5000 ml/min ανάλογα με την εφαρμοζόμενη τάση (0-12 V). Τα δύο κυλινδρικά συστήματα αποθήκευσης είχαν συνολική χωρητικότητα 46 τυποποιημένων λίτρων υδρογόνου, όπου αντιστοιχούσε σε ηλεκτρική ενέργεια παραγωγής περίπου 70 Wh (υποθέτοντας απόδοση του συστήματος 50%). Σε σύγκριση με την αρχική μονάδα μπαταρίας ιόντων λιθίου, αυτό θα οδηγούσε σε αύξηση του χρόνου λειτουργίας κατά 50%.

3.2 Κυψέλη καυσίμου αλκαλικής μεμβράνης ανταλλαγής ανιόντων.

3.2.1 Γενική Περιγραφή – Ιστορική Αναδρομή.

Οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC) που χρησιμοποιούν διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (KOH) ως υγρό ηλεκτρολύτη έχουν παρουσιάσει μεγάλη επιτυχία από τη δεκαετία του 1960, ιδιαίτερα λειτουργώντας ως συσκευές παροχής ενέργειας που τροφοδοτούν το διαστημόπλοιο Gemini και Apollo, λόγω του γεγονότος ότι η ηλεκτροχημική κινητική του Η αντίδραση μείωσης οξυγόνου (ORR) είναι πολύ ενισχυμένη λόγω του αλκαλικού περιβάλλοντος, επιτρέποντας την απουσία ακριβών ευγενών μετάλλων στην προετοιμασία του ηλεκτροκαταλύτη και έτσι μειώνεται το κόστος του συστήματος κυψελών καυσίμου. Παρά τα επιτακτικά πλεονεκτήματά της, ωστόσο, αυτή η τεχνολογία κυψελών καυσίμου δεν έχει σημειώσει ακόμη επαρκή πρόοδο στην παρουσία της στην

αγορά. Ένας σημαντικός παράγοντας που εμποδίζει την ευρεία εμπορευματοποίηση είναι η χρήση του αλκαλικού υγρού ηλεκτρολύτη, ο οποίος μπορεί να προκαλέσει δύο προβλήματα.

A) Το ανθρακικό, το προϊόν της παράπλευρης αντίδρασης μεταξύ ιόντων υδροξειδίου στον υγρό ηλεκτρολύτη και διοξειδίου του άνθρακα στον αέρα, μειώνοντας τη συγκέντρωση των ιόντων υδροξειδίου και δυνητικά μπλοκάροντας τους πόρους του πορώδους ηλεκτροδίου μέσω της καθίζησης του ανθρακικού μετάλλου.

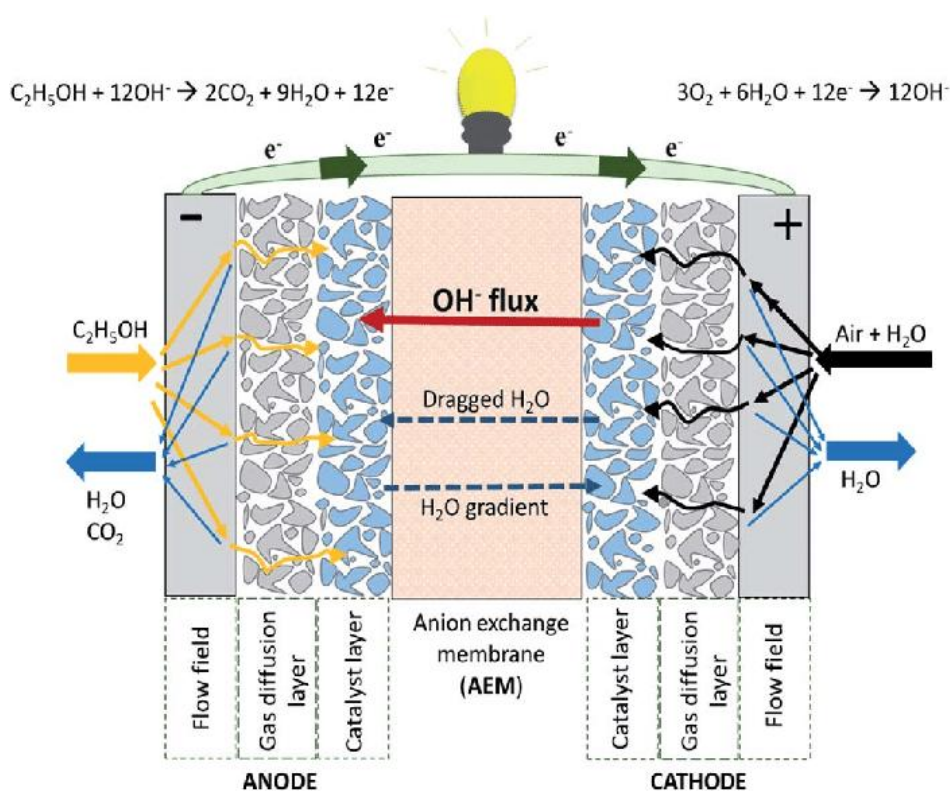
B) Τα προβλήματα πλημμύρας και ξήρανσης ηλεκτροδίων, τα οποία είναι πιο πιθανό να προκύψουν εάν ο υγρός ηλεκτρολύτης δεν ελέγχεται σωστά.

Για την αντιμετώπιση των προβλημάτων που προκαλούνται από τη συμμετοχή του υγρού ηλεκτρολύτη, οι κυψέλες καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων που χρησιμοποιούν στερεό ηλεκτρολύτη έχουν λάβει ολοένα αυξανόμενη προσοχή. Η χρήση μεμβρανών στερεών ηλεκτρολυτών σε κυψέλες καυσίμου μπορεί να εξαλείψει το πρόβλημα των ανθρακικών και να αποφύγει τη διαχείριση υγρών ηλεκτρολυτών. Ως εκ τούτου, εκτεταμένες προσπάθειες έχουν αφιερωθεί στην ανάπτυξη αλκαλικών AAEMFC και έχουν σημειωθεί αξιοσημείωτα επιτεύγματα. Επιπλέον, πολλά άλλα πλεονεκτήματα των AAEMFC συνοψίζονται ως εξής: 1) ταχύτερη ηλεκτροχημική κινητική στην αναγωγή οξυγόνου σε αλκαλικά μέσα, 2) απουσία ηλεκτροκαταλυτών ευγενών μετάλλων, 3) ελαχιστοποιήθηκαν τα προβλήματα διάβρωσης στο αλκαλικό περιβάλλον και 4) η συμπαραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και πολύτιμες χημικές ουσίες.

Επί του παρόντος, το συμπιεσμένο υδρογόνο και η υγρή αλκοόλη είναι τα πιο κοινά καύσιμα που χρησιμοποιούνται στα AAEMFC.

3.2.2 Συγκρότηση - Διεργασία Κυψέλης Καυσίμου

Όπως και άλλες κυψέλες καυσίμου, μία μεμονωμένη κυψέλη καυσίμου αλκαλικής μεμβράνης ανταλλαγής ανιόντων αποτελείται από τρία κύρια στοιχεία, δηλαδή μια άνοδο, μια κάθοδο και την αλκαλική μεμβράνη ανταλλαγής ανιόντων, το λεγόμενο συγκρότημα ηλεκτροδίων μεμβράνης (MEA), όπως φαίνεται στην εικόνα 3.6.

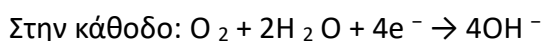


Εικόνα 26 Σχηματική απεικόνιση μιας τυπικής κυψέλης καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής αλκαλικών ανιόντων (AAEMFC) (researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-an-alkaline-anion-exchange-membrane-fuel-cell-AAEMFC_fig2_346791339)

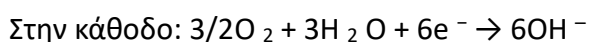
Συγκεκριμένα, η ενσωματωμένη πολυστρωματική πορώδης δομή αποτελείται διαδοχικά από ένα στρώμα διάχυσης αερίου ανόδου (GDL), ένα στρώμα καταλύτη ανόδου (CL), την αλκαλική μεμβράνη ανταλλαγής ανιόντων, μια κάθοδο CL και μια κάθοδο GDL. Τα GDL στην άνοδο και την κάθοδο που αποτελούνται και τα δύο από δύο στρώματα, ένα στρώμα υποστήριξης (BL) που βασίζεται σε χαρτί άνθρακα ή ύφασμα άνθρακα και ένα στρώμα μικροπορώδους (MPL) που αποτελείται από σκόνη άνθρακα αναμεμειγμένες με υδρόφοβο πολυμερές (συνήθως PTFE). Τα CL κατασκευάζονται συνήθως από ηλεκτροκαταλύτες αναμεμειγμένους με ιοντομερές, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ορίων τριπλής φάσης (TPBs) για τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, π.χ. αντίδραση οξείδωσης υδρογόνου (HOR) και αντίδρασης αναγωγής οξυγόνου (ORR). Συγκεκριμένα, το GDL παρέχει την υποστήριξη για το αντίστοιχο CL, κατανέμει τα αντιδρώντα ομοιόμορφα και μεταφέρει ηλεκτρόνια στον συλλέκτη ρεύματος. Πρόσφατα, ερευνητές πρότειναν ένα ηλεκτρόδιο με βάση μεταλλικό αφρό που ενσωματώνει το πεδίο ροής, BL, MPL και CL σε ένα σύνολο, το οποίο διευκολύνει τη μεταφορά μάζας και φορτίου και επεκτείνει τα TPB. Η άνοδος και η κάθοδος χωρίζονται από μία αλκαλική μεμβράνη ανταλλαγής ανιόντων, αποτρέποντας τη διασταύρωση υδρογόνου στην κάθοδο, η οποία προκαλεί την απώλεια καυσίμου και το μικτό δυναμικό. Εν τω

μεταξύ, δημιουργείται η οδός για την αγωγή ιόντων υδροξειδίου. Το εξωτερικό κύκλωμα παρέχει το κανάλι για τα ηλεκτρόνια να σχηματίσουν τον βρόχο.

Σε μία κυψέλη καυσίμου αλκαλικής μεμβράνης ανταλλαγής ανιόντων, το καύσιμο, το υδρογόνο ή η μεθανόλη, παρέχεται στην άνοδο και το οξυγόνο μέσω του αέρα και το νερό παρέχεται στην κάθοδο. Το καύσιμο οξειδώνεται στην άνοδο και το οξυγόνο μειώνεται στην κάθοδο. Στην κάθοδο, η αναγωγή του οξυγόνου παράγει ιόντα υδροξειδίων (OH^-) που μεταναστεύουν μέσω του ηλεκτρολύτη προς την άνοδο. Στην άνοδο, τα ιόντα υδροξειδίου αντιδρούν με το καύσιμο για να παράγουν νερό και ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια περνούν μέσα από το κύκλωμα παράγοντας ρεύμα. Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις όταν το υδρογόνο είναι το καύσιμο:



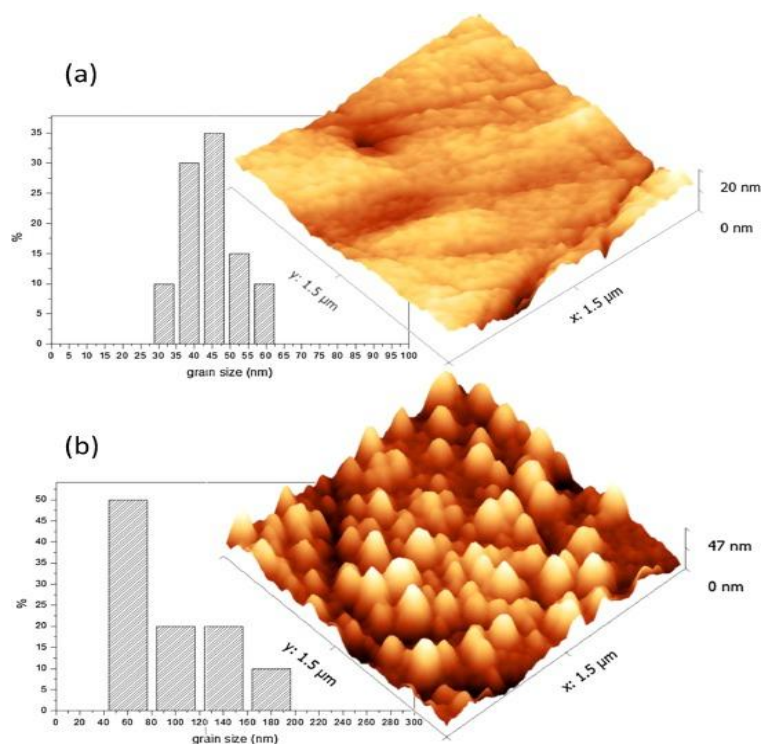
Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις όταν η μεθανόλη είναι το καύσιμο:



3.2.3 Αντίδραση Οξείδωσης Υδρογόνου σε Αλκαλικά Μέσα

Η πλατίνα (Pt) χρησιμοποιείται γενικά ως ηλεκτροκαταλύτης για την οξείδωση του υδρογόνου σε κυψέλη καυσίμου αλκαλικής μεμβράνης ανταλλαγής ανιόντων (AAEMFC), γεγονός που αναιρεί ένα κύριο πλεονέκτημα των αλκαλικών κυψελών καυσίμου, οι οποίες είναι δυνητικά απαλλαγμένες από ηλεκτροκαταλύτες με βάση Pt. Συγκεκριμένα, η αντίδραση οξείδωσης υδρογόνου (HOR) στα μέταλλα της ομάδας πλατίνας (PGM) μειώνεται με την αύξηση της τιμής του pH. Αναφέρεται ότι η ηλεκτροχημική κινητική του HOR ήταν τουλάχιστον δύο τάξεις μεγέθους πιο αργή στα αλκαλικά μέσα από ότι στα όξινα μέσα. Έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για την αύξηση της δραστηριότητας του ηλεκτροκαταλύτη μετάλλου με στόχο τη μείωση της ποσότητας του Pt, αντικαθιστώντας ακόμη και το Pt. Δεδομένου ότι το παλλάδιο (Pd) είναι παρόμοιο με το Pt στις ηλεκτρονικές ιδιότητες, το HOR στην επιφάνεια του Pd μπορεί να ακολουθεί τον ίδιο μηχανισμό. Επιπλέον, τα Pd/C και Pt/C εμφάνισαν συγκρίσιμη δραστηριότητα HOR που εξετάστηκε από το ηλεκτρόδιο περιστρεφόμενου δίσκου λεπτής μεμβράνης σε όξινο περιβάλλον. Ως εκ τούτου, έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για τη βελτίωση της ηλεκτροκαταλυτικής δραστηριότητας του Pd. Στο παρακάτω γράφημα απεικονίζει

την κατανομή επιφάνειας και μεγέθους του Pd/Ni. Φάνηκε ότι το 17% ενός φιλμ Ni που καλύπτεται από ένα στρώμα Pd πάχους περίπου 1,5 nm παρουσίασε την υψηλότερη δραστηριότητα HOR από άλλες καλύψεις Pd. Για την κάλυψη Pd μικρότερη από 17%, η πυκνότητα ρεύματος αυξήθηκε γραμμικά με την κάλυψη και στη συνέχεια έφτασε σε ένα επίπεδο μετά την περαιτέρω αύξηση, η οποία αποδίδεται στο όριο διάχυσης για τη διαδικασία HOR.



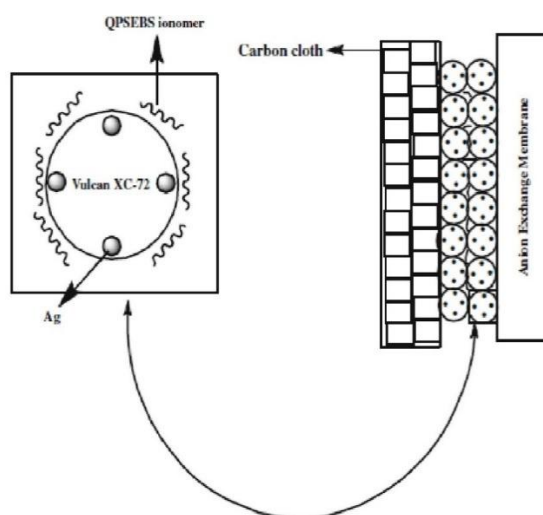
Εικόνα 27 Atomic Force Microscopy των επιφανειών Pd/Ni και κατανομή μεγέθους των κόκκων που παρατηρήθηκαν για (a) κάλυψη 17% Pd και (b) 35% κάλυψη Pd (onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/ssstr.20220028)

3.2.4 Αντίδραση Αναγωγής Οξυγόνου σε Αλκαλικά Μέσα

Αναμφίβολα, το Pt/C εξακολουθεί να είναι ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος ηλεκτροκαταλύτης, που αποτελεί και το κριτήριο απόδοσης των υλικών που αναπτύχθηκαν πρόσφατα. Ωστόσο, το υψηλό κόστος και η σπανιότητα παρεμπόδισαν τη χρήση του Pt σε κυψέλες καυσίμου, με αποτέλεσμα πολυάριθμες ερευνητικές προσπάθειες που οδήγησαν στην ανάπτυξη ηλεκτροκαταλυτών ευγενών μετάλλων χωρίς Pt με υψηλή δραστηριότητα για AAEMFC. Ευτυχώς, οι ηλεκτροκαταλύτες με βάση το Ag και το Pd, πιο άφθονα ευγενή μέταλλα από το Pt, έχουν επιδείξει πολλά υποσχόμενη δραστηριότητα ORR μέσω διαφόρων μεθόδων τροποποίησης, συμπεριλαμβανομένης της ομοιόμορφης διασποράς νανοσωματιδίων σε λειτουργική υποστήριξη, της δημιουργίας δομής

πυρήνα-κελύφους και εισαγωγή άλλων στοιχείων όπως, συνθετικό ασήμι με υποστήριξη άνθρακα (Ag/C) με διαφορετικές φορτίσεις μετάλλων μέσω μεθόδου υγρού εμποτισμού. Η σχηματική αναπαράσταση της καθόδου απεικονίστηκε σχήμα 2. Τα χαρακτηριστικά των ηλεκτροκαταλυτών διερευνήθηκαν με XRD , θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA), φάσματα διάχυτης ανάκλασης ορατού UV (DRS-UV) και φασματοσκοπία Raman .

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα σωματίδια Ag σε ένα εύρος 5-11 nm ήταν καλά κατανεμημένα και σταθερά στους 800°C καθώς και η μέγιστη τάση και πυκνότητα ισχύος κυψέλης 0,69 V και 109 mW cm⁻² λήφθηκαν με μέταλλο 10% ηλεκτροκαταλύτες, αντίστοιχα. Η υψηλότερη δραστηριότητα ORR αποδόθηκε στη μεγαλύτερη επιφάνεια, τις ενισχυμένες ηλεκτρικές αγωγιμότητες και τις υψηλές πυκνότητες επιφανειακών ελαττωμάτων.



Εικόνα 28 Σχηματική πλευρά της καθόδου στο MEA χρησιμοποιώντας Ag/C ως καταλύτη
(link.springer.com/article/10.1007/s10853-011-5863-3)

3.3. Πλεονεκτήματα επιλογής

Η απλή δομή των κυψελών καυσίμου υδρογόνου-οξυγόνου επέτρεψε το σχεδιασμό, την κατασκευή και τη δημιουργία μιας ταχείας ανάπτυξης συσκευών χαμηλής και υψηλής ισχύος. Αυτές οι ηλεκτροχημικές συσκευές παρέχουν αδιάλειπτη ηλεκτρική ενέργεια για τις περισσότερες εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένων φορητών, εξορυκτικών και αγροτικών αναγκών, καθώς και για γεννήτριες ενέργειας έκτακτης ανάγκης. Τα PEMFC έχουν επίσης άλλα αξιοσημείωτα πλεονεκτήματα όπως: χαμηλές θερμοκρασίες εργασίας, υψηλή απόδοση, ελάχιστη συντήρηση, μεγάλη διάρκεια ζωής και συμπαγή. Επιπλέον, η έλλειψη κινητών μερών σε ένα PEMFC επιτρέπει την αθόρυβη λειτουργία.

Μερικά σημαντικά πλεονέκτημα είναι:

- a) Τα συστήματα κυψέλης καυσίμου επιτυγχάνουν διάρκεια ζωής 10.000 ωρών λειτουργίας, μειώνοντας δραστικά τα έξοδα στο σύνολό τους. Επιπλέον, χάρη στην παρατεταμένη διάρκεια ζωής εξοικονομούνται φυσικοί πόροι. Στο τέλος της ωφέλιμης διάρκειας ζωής των μηχανημάτων, οι συστοιχίες της κυψέλης είναι πλήρως ανακυκλώσιμες.
- b) Όπως ισχύει για τα συμβατικά μοντέλα εσωτερικής καύσης, τα υδρογονοκίνητα μηχανήματα ανεφοδιάζονται "άμεσα". Μόλις σε τρία έως πέντε λεπτά, το κινητήριο σύνολο έχει ανεφοδιαστεί και είναι έτοιμο για χρήση, αυξάνοντας έτσι σημαντικά τον συνολικό βαθμό διαθεσιμότητάς του.
- c) Αντίθετα με τις μπαταρίες μολύβδου-οξέος, οι κυψέλες καυσίμου δεν απαιτούν αντικατάσταση. Έτσι εξαλείφεται ο κίνδυνος σύγκρουσης ή τραυματισμού λόγω επαφής με δυνητικά επικίνδυνα οξέα.

Κεφάλαιο 4

Direct Ethanol Proton Exchange Membrane Fuel Cell

4.1 Γενική Περιγραφή – Τρόπος Λειτουργίας

Οι κυψέλες καυσίμου άμεσης αιθανόλης (DEFCs) έχουν αναδειχθεί ως πολλά υποσχόμενα και προηγμένα συστήματα ισχύος που μπορούν να μειώσουν σημαντικά την εξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα, και έτσι έχουν προσελκύσει την παγκόσμια προσοχή. Οι κυψέλες καυσίμου απευθείας αιθανόλης, σε αντίθεση με τους παραδοσιακούς τρόπους χρήσης αιθανόλης, επιτρέπουν την απευθείας έκχυση αιθανόλης και χρήση για καύσιμο που μπορεί να μετατραπεί απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια με υψηλή απόδοση. Η πηγή ενέργειας με βάση το αλκοόλ θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την τροφοδοσία οχημάτων και τη δημιουργία γεννητριών ηλεκτρικής ενέργειας σχεδόν χωρίς θόρυβο, οι οποίες θα μπορούσαν να ωφελήσουν τόσο την άμυνα όσο και την οικιακή χρήση. Η αιθανόλη μπορεί να παραχθεί από καλλιέργειες τροφίμων (π.χ. ζαχαροκάλαμο, καλαμπόκι, παντζάρια, κ.λπ.), μη βρώσιμα μέρη των φυτών τροφίμων ή άλλες πηγές βιομάζας, όπως χόρτο, λεύκες και υπολείμματα δασών. Η αιθανόλη μπορεί να παραχθεί με τρεις κύριες μεθόδους: ζύμωση αμύλου και ζάχαρης από καλαμπόκι, ζαχαροκάλαμο, καλαμπόκι, ρύζι κ.λπ., χρησιμοποιώντας μαγιά. Επεξεργασία απορριμμάτων βιομάζας (αραβοσίτου, ζαχαροκάλαμου, βαγάσας, δασικά υπολείμματα, κ.λπ.) με χρήση βακτηρίων. και με αντίδραση αιθενίου (που παράγεται από τη διάσπαση του λαδιού) με ατμό πάνω από έναν καταλύτη. Η πλειονότητα της αιθανόλης (πάνω από 95%) παράγεται με τη διαδικασία ζύμωσης χρησιμοποιώντας ζαχαροκάλαμο και καλαμπόκι ως ακατέργαστη πρώτη ύλη.

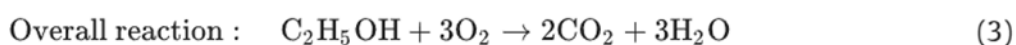
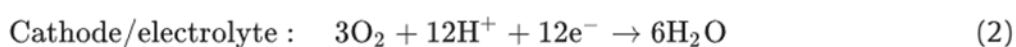


Εικόνα 29 Αντλία ανεφοδιασμού αιθανόλης E-85 (nationalspeedinc.com/what-is-e85-benefits-and-drawbacks-explained/)

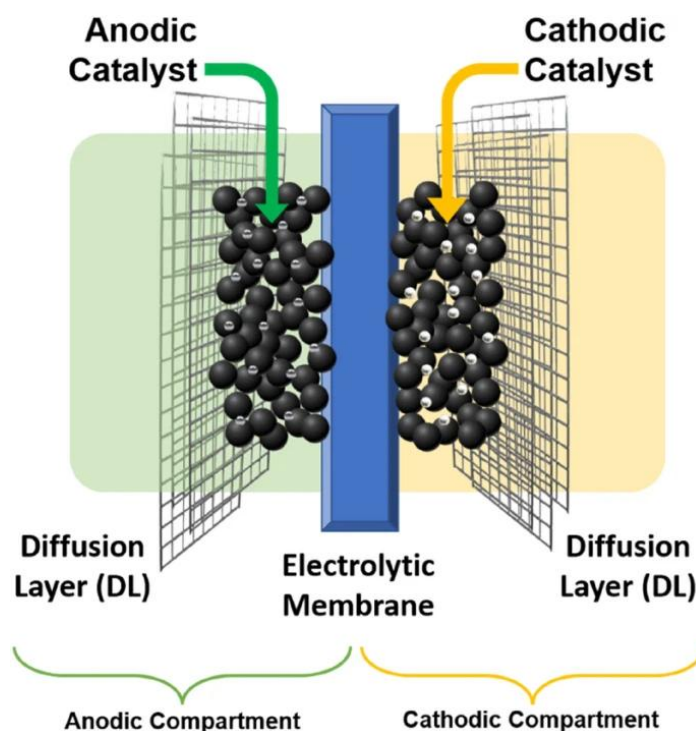
Για την εκμετάλλευση της αιθανόλης ως πηγή ενέργειας κυψελών καυσίμου, η ανάπτυξη διεργασιών και οι έρευνες βρίσκονται σε εξέλιξη.

Η ενέργεια που παράγεται από μια κυψέλη καυσίμου άμεσης αιθανόλης (DEFC) είναι θεωρητικά υψηλότερη από την πρωτοποριακή κυψέλη καυσίμου άμεσης μεθανόλης (DMFC). Η πλήρης οξείδωση της αιθανόλης παρήγαγε 8,0 kWh/kg καυσίμου σε σύγκριση με την πλήρη οξείδωση της μεθανόλης που παράγει μόνο 6,1 kWh/ kg. Αυτό δείχνει ότι για την ίδια ποσότητα μεθανόλης, περισσότερη ενέργεια μπορεί να αξιοποιηθεί από την αιθανόλη, μειώνοντας έτσι την κατανάλωση καυσίμου. Επιπλέον, η αιθανόλη προτιμάται έναντι της μεθανόλης λόγω της χαμηλής τοξικότητάς της. Οι ειδικοί στον τομέα της υγείας διαπίστωσαν ότι η κατάποση μεθανόλης μπορεί να βλάψει το κεντρικό νευρικό σύστημα, οδηγώντας πιθανώς σε τύφλωση. Προσθέτως, η αιθανόλη παράγεται σε μεγάλες ποσότητες στον αγροτικό τομέα, επιτρέποντας συνεχή διαθεσιμότητα και χαμηλότερο κόστος πόρων. Λόγω των ομοιοτήτων τους διευκολύνεται η ανάπτυξη για την εφαρμογή αιθανόλης ως καυσίμου στην ανάπτυξη κυψελών καυσίμου.

Στις κυψέλες καυσίμου απευθείας αιθανόλης (Direct Ethanol Fuel Cell), η αιθανόλη άνυδρη ή αραιωμένη, είτε σε υγρή είτε σε ατμοποιημένη μορφή, τροφοδοτείται απευθείας στον θάλαμο ανόδου της κυψέλης καυσίμου και ο αέρας παρέχεται στον θάλαμο καθόδου της κυψέλης. Η αιθανόλη στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου – ηλεκτρολύτη οξειδώνεται για να σχηματίσει πρωτόνια (για παράδειγμα στην περίπτωση DEFC που βασίζεται σε ηλεκτρολύτη αγώγοντας πρωτόνια), διοξείδιο του άνθρακα και ηλεκτρόνια. Τα πρωτόνια μεταφέρονται μέσω της μεμβράνης και τα ηλεκτρόνια ρέουν μέσω του ηλεκτρικού κυκλώματος (φορτίο). Τα μεταφερόμενα πρωτόνια αντιδρούν με το οξυγόνο του αέρα που είναι διαθέσιμο στη διεπιφάνεια καθόδου-ηλεκτρολύτη και σχηματίζουν νερό. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στις διεπιφάνειες ανόδου/ηλεκτρολύτη και καθόδου/ηλεκτρολύτη λαμβάνοντας υπόψη την πλήρη οξείδωση της αιθανόλης σε αυτή την περίπτωση μπορούν να γραφτούν ως εξής:



Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται η σχηματική διάταξη της αρχής λειτουργίας ενός DEFC που βασίζεται σε μεμβράνη ηλεκτρολύτη αγωγίμου πρωτονίου με τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που εμπλέκονται και τα προϊόντα που σχηματίζονται.



Εικόνα 30 Σχηματική διάταξη κυψέλης καυσίμου λειτουργίας άμεσης αιθανόλης
(link.springer.com/article/10.1007/s41918-023-00189-3)

4.1.1 Ενεργειακή πυκνότητα και χωρητικότητα αιθανόλης

Οι ειδικές και ογκομετρικές ενεργειακές πυκνότητες για την αιθανόλη με βάση τη χαμηλή θερμοκή τιμή (LHV) μπορούν να υπολογιστούν όπως δίνεται παρακάτω:

$$\text{Energy density (kW h/kg)} = -\Delta G^{\circ} / (3600 \times M_m)$$

$$\text{Energy density (kW h/L)} = -\Delta G^{\circ} \times \rho / (3600 \times M_m)$$

όπου ΔG° (−1325 kJ/mol) είναι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs της αντίδρασης (σε τυπική θερμοκρασία και πίεση). M_m είναι η μοριακή μάζα της αιθανόλης (0,046 kg/mol) και ρ είναι η πυκνότητα της αιθανόλης (0,79 kg/l). Οι υπολογισμοί δείχνουν ότι οι ενεργειακές πυκνότητες της αιθανόλης είναι 8,0 kW h/kg και 6,32 kW h/l.

Η ενέργεια που αποθηκεύεται σε αιθανόλη εκφρασμένη σε Ah/kg ή Ah/L υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{Energy stored (Ah/kg)} = nF / (3600 \times M_m)$$

$$\text{Energy stored (Ah/L)} = nF \times \rho / (3600 \times M_m)$$

4.1.2 Θερμοδυναμική και αποδόσεις οξείδωσης αιθανόλης.

Επεξήγηση στοιχείων επί των μαθηματικών τύπων:

E°_{cell} : Αναστρέψιμη τάση κυψέλης.

$\varepsilon_{\text{cell}}^{\text{rev}}$: Θεωρητική ηλεκτρική απόδοση (ή αναστρέψιμη απόδοση κυψέλης).

ε_f : Τρέχουσα απόδοση.

E_v : Απόδοση τάσης του στοιχείου.

$\varepsilon_{\text{στοιχείου}}$: Η συνολική απόδοση του στοιχείου.

$n_{\text{πραγματικός}}$: Πραγματικός αριθμός ηλεκτρονίων που εμπλέκονται στην αντίδραση οξείδωσης.

n_{theo} : Θεωρητικός αριθμός ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην πλήρη αντίδραση οξείδωσης του καυσίμου.

A: Σε περίπτωση που συμβεί πλήρης ηλεκτροχημική αντίδραση με τη συμμετοχή όλων των ηλεκτρονίων.

B: Υποθέτοντας ότι η τάση λειτουργίας του στοιχείου είναι 0,7 V για το υδρογόνο και 0,5 V για τις αλκοόλες.

Η αναστρέψιμη τάση (E_r°) της άμεσης αντίδρασης κυψελών καυσίμου αιθανόλης, μπορεί να υπολογιστεί σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$E_r^{\circ} = -\Delta G^{\circ} / nF$$

n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που εμπλέκονται στην οξείδωση της αιθανόλης και F είναι η σταθερά Faraday (96.487 coulombs/ισοδύναμο). Υποθέτοντας πλήρη οξείδωση της αιθανόλης που περιλαμβάνει 12 ηλεκτρόνια, η αναστρέψιμη τάση κυψέλης έχει υπολογιστεί ότι είναι 1,14 V.

Η θεωρητική ηλεκτρική απόδοση (ή η αναστρέψιμη απόδοση) μιας κυψέλης καυσίμου ορίζεται ως ο λόγος της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, ΔG° , προς την αλλαγή ενθαλπίας, ΔH° , της συνολικής αντίδρασης οξείδωσης καυσίμου και μπορεί να δοθεί ως εξής:

$$\varepsilon_{\text{cell}}^{\text{rev}} (\%) = -(\Delta G^{\circ} / \Delta H^{\circ}) \times 100$$

Οι υπολογισμοί δείχνουν ότι η κυψέλη καυσίμου αιθανόλης έχει θεωρητική ηλεκτρική απόδοση 97%.

Οι υπολογισμοί δείχνουν ότι η απόδοση Faradic της οξείδωσης με αιθανόλη μπορεί να ποικίλλει από 33% έως 100% αντίστοιχα για 4 ηλεκτρονίων (μερική οξείδωση σε οξικό οξύ) και 12 ηλεκτρονίων (πλήρης οξείδωση σε CO²).

Η απόδοση τάσης ενός στοιχείου ορίζεται ως ο λόγος της τάσης λειτουργίας του στοιχείου υπό φορτίο προς την αναστρέψιμη τάση του στοιχείου και μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$\varepsilon_v (\%) = (E_{op}/E_r^o) \times 100$$

Η πτώση της τάσης του στοιχείου από την αναστρέψιμη τάση στην τάση λειτουργίας είναι αποτέλεσμα των απωλειών πόλωσης στα ηλεκτρόδια (δραστηριοποίηση και πόλωση συγκέντρωσης) και των απωλειών αντίστασης που συμβαίνουν στα διάφορα εξαρτήματα του στοιχείου όπως ο ηλεκτρολύτης, οι διασυνδέσεις και οι αντιστάσεις επαφής. Υποθέτοντας μια τάση λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου αιθανόλης 0,5 V, η απόδοση τάσης του DEFC μπορεί να υπολογιστεί ότι είναι 44%.

Η συνολική απόδοση της κυψέλης είναι αποτέλεσμα του γινόμενου της απόδοσης αναστρέψιμης κυψέλης, της απόδοσης Faradic και της απόδοσης τάσης όπως δίνεται παρακάτω:

$$\varepsilon_{cell} (\%) = \varepsilon_{cell}^{rev} \times \varepsilon_f \times \varepsilon_v \times 10^{-4}$$

Η συνολική απόδοση του DEFC που υπολογίζεται από την παραπάνω εξίσωση είναι 43% για την πλήρη οξείδωση της αιθανόλης σε CO².

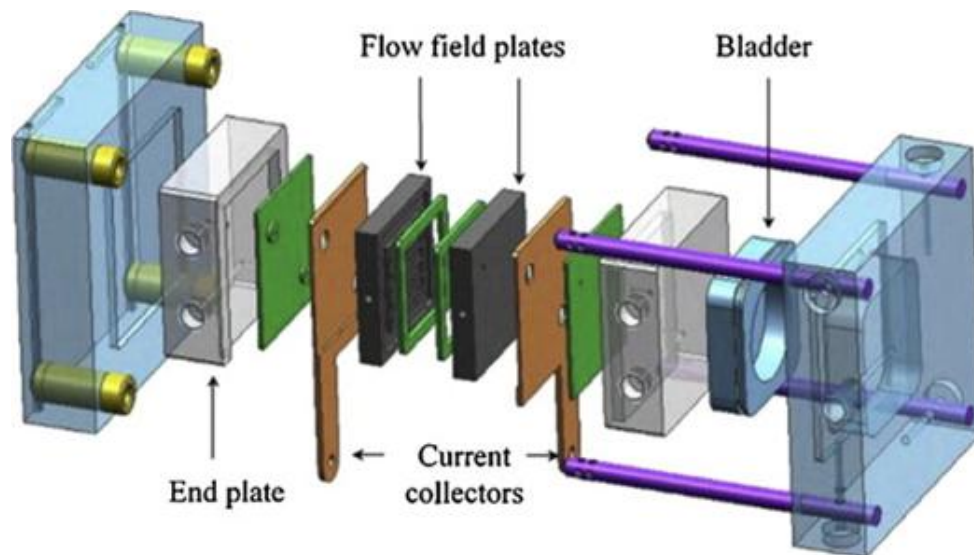
Ο παρακάτω πίνακας συγκρίνει τις ενεργειακές πυκνότητες και τις αποδόσεις μετατροπής της αιθανόλης με το υδρογόνο και άλλες αλκοόλες που θεωρούνται καύσιμα για κυψέλες καυσίμου. Διακρίνεται ότι στην περίπτωση της πλήρους οξείδωσης της αιθανόλης, η συνολική απόδοση κυψέλης του DEFC είναι οριακά υψηλότερη σε σύγκριση με άλλα καύσιμα που αναφέρονται στον πίνακα 1.

Ιδιότητα	Υδρογόνο	Μεθανόλη	Αιθανόλη	Αιθυλενογλυκόλη
Τύπος	H ₂	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	(CH ₂ OH) ₂
-ΔG° (kJ/mol)	237	702	1325	1180
-ΔH (kJ/mol)	286	726	1367	1192
Ενεργειακή πυκνότητα, LHV (kW h/kg)	33	6.09	8.00	5.29
Ενεργειακή πυκνότητα, LHV (kW h/L)	2,96 × 10 ⁻³	4,80	6.32	5,80
E ^o _{cell} (V)	1.23	1.21	1.14	1.22
n _{exp}	2	4	4	8
n	2	6	12	10
Αποθηκευμένη ενέργεια (Ah/kg/Ah/L)	26.802/2,40	3350/2653	2330/1841	3458/3855
ε _{cell} ^{rev}	83	97	97	99
ε _f	100	67	33	88
^b ε _V	57	41	44	41
ε _{cell} (ε _{cell} ^{rev} × ε _f × ε _V)	54	27	14	36
		40 ^a	43 ^a	41 ^a

Πίνακας 1 Ιδιότητες και αποδόσεις διαφορετικών αλκοολών που θεωρούνται καύσιμα για κυψέλες καυσίμου και σύγκρισή τους με το υδρογόνο. ([sciencedirect.com/science/article/pii/S030626191500094X](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030626191500094X))

4.1.3 Μεμβράνες – Καταλύτες & Ιδιότητες κυψελών καυσίμου τελευταίας τεχνολογίας.

Διαφορετικά από τα όξινα DEFC (direct ethanol fuel cell), τα DEFC αλκαλικού τύπου εφαρμόζουν υψηλή τιμή pH για το περιβάλλον αντίδρασης, περίπου 8 έως μέγιστη τιμή pH 12. Τεχνικά, λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης H⁺ σε περιβάλλον υψηλού pH, η PEM (μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων) είναι ακατάλληλη ως μεμβράνη για αυτόν τον τύπο DEFC λόγω της χαμηλής κινητικής διάχυσης. Έτσι, παρουσιάστηκε η μεμβράνη ανταλλαγής ανιόντων (AEM). Οι μεμβράνες είναι η καρδιά των κυψελών καυσίμου. Παίζουν εξέχοντα ρόλο στις ιδιότητες μεταφοράς εντός των κυψελών καυσίμου μέσω των ακόλουθων παραγόντων: (i) τριβή από τα τοιχώματα των πόρων, (ii) την ενέργεια της διαδικασίας διόγκωσης της μεμβράνης, (iii) πλήρης παρεμπόδιση της μεταφοράς με ανεπαρκή πρόσληψη νερού, iv) υδρόφοβες/υδρόφιλες αλληλεπιδράσεις με δίπολα νερού και κελύφη διαλυτοποίησης, (v) φαινόμενα διπλής στρώσης και (vi) επιφάνεια διάχυση (δηλαδή, διεργασίες επιφανειακής αναπήδησης κατά μήκος των πλευρικών αλυσίδων σε AEM).



Εικόνα 31 Μέρη δόμησης κυψελών καυσίμου άμεσης αιθανόλης
([sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319912016369](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319912016369))

Τα AEM είναι συνήθως στερεοί ηλεκτρολύτες πολυμερών, οι οποίοι αποτελούνται από μια υδρόφοβη πολυμερή ραχοκοκαλιά με συνδεδεμένα λειτουργικά θετικά φορτισμένα ενυδατωμένα ιόντα και περιβάλλοντα μόρια νερού. Η κύρια λειτουργία των αλκαλικών AEM είναι να μεταφέρουν ανιόντα OH^- από την κάθοδο στην άνοδο και, ταυτόχρονα, να εμποδίζουν τη διασταύρωση ηλεκτρονίων και καυσίμου σε υψηλές αλκαλικές συνθήκες. Το ιδανικό πολυμερές για AEM πρέπει να έχει εξαιρετική αγωγιμότητα OH^- , χημική και θερμική σταθερότητα, αντοχή, ευκαμψία, χαμηλή διαπερατότητα αερίων, χαμηλή αντίσταση νερού, χαμηλό κόστος και καλή διαθεσιμότητα.

Η ιοντική αγωγιμότητα στα AEM είναι μια σημαντική παράμετρος στα AAEMFC και το ίδιο εξαρτάται από τη συγκέντρωση και την κινητικότητα των ανιόντων OH^- μέσω της μεμβράνης και σχετίζεται επίσης με τις μεταφορικές ιδιότητες της μεμβράνης. Η υψηλή αγωγιμότητα ανιόντων έχει θετική επίδραση στην πυκνότητα ισχύος και είναι υπεύθυνη για χαμηλότερες απώλειες ισχύος. Οι ιοντικές αγωγιμότητες των AEM είναι γενικά χαμηλότερες από αυτές των PEM. Ο λόγος για αυτό έγκειται κυρίως στη χαμηλότερη κινητικότητα του ιόντος υδροξειδίου σε σύγκριση με το πρωτόνιο αλλά και στην ανεπαρκή διάσταση και διάλυση του ιόντος υδροξειδίου. Οι περισσότερες μεμβράνες AEM βασίζονται σε λειτουργικές ομάδες τεταρτοταγούς αμμωνίου ως φορείς θετικού φορτίου. Αυτές οι λειτουργικές ομάδες είναι λιγότερο διαχωρισμένες από την ομάδα σουλφονικού οξέος, η οποία είναι η κύρια λειτουργική ομάδα που φέρει αρνητικό φορτίο στα PEM.

4.1.4 Εφαρμογές Κυψελών Καυσίμου με τροφοδοσία Αιθανόλης

Η έρευνα και η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου έχουν προχωρήσει σημαντικά τα τελευταία 10 χρόνια, ειδικά σε ορισμένες βιομηχανίες που τις χρησιμοποιούν, όπως οι μεταφορές και οι αξιόπιστες πηγές ενέργειας. Εφαρμογές που απαιτούν υψηλή αξιοπιστία ισχύος (τηλεπικοινωνίες, βιομηχανικές εγκαταστάσεις υψηλής τεχνολογίας, κέντρα δεδομένων και τηλεφωνικά κέντρα) και μπορούν να μειώσουν ή να εξαλείψουν τις εκπομπές (αστικές περιοχές, βιομηχανικές εγκαταστάσεις, αεροδρόμια και οχήματα) για απομακρυσμένες και φορητές περιοχές με μικρή πρόσβαση στο δίκτυο κοινής ωφέλειας. Τον Μάιο του 2007, ερευνητές του Πανεπιστημίου του Offenburg στη Γερμανία απέδειξαν ότι η τεχνολογία των FC μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ενέργειας χωρητικότητα και μεγαλύτερη διάρκεια. Τα προϊόντα αυτού του κλάδου πρέπει να είναι πιο συμπαγή, οικονομικότερα, ελαφρύτερα και εξοπλισμένα με όλο και περισσότερα χαρακτηριστικά, υπάρχει συνεχής ανταγωνισμός μεταξύ των διαφόρων τεχνολογιών. Εξάλλου, απαιτείται ηλεκτρική τροφοδοσία που να είναι απολύτως αξιόπιστη, διότι οι τομείς των τηλεπικοινωνιών, των υπολογιστών, του διαδικτύου και των κοινωνικών δικτύων έχουν καταστεί απαραίτητοι για τους ανθρώπους. Οι φορητές εφαρμογές απευθύνονται κυρίως σε δύο αγορές: η πρώτη αφορά τις κινητές γεννήτριες ενέργειας που προορίζονται για περιστασιακή προσωπική - οικιακή χρήση σε εξωτερικούς χώρους. Τα ηλεκτρονικά είδη ευρείας κατανάλωσης (συμπεριλαμβανομένων των υπολογιστών, των κινητών τηλεφώνων, των τρανζίστορ, των βιντεοκάμερων, των i-rod και ουσιαστικά κάθε άλλου ηλεκτρονικού μικροσυσκευή που συνήθως λειτουργεί με μπαταρία) αποτελούν τη δεύτερη αγορά.

4.1.5 Διαφορές Αλκαλικής – Όξινης συνθήκης λειτουργίας

Μεταξύ αυτών, πρέπει να αναφερθεί ότι, κατά την οξείδωση των αλκοολών, τα αλκαλικά συστήματα παρέχουν μείγματα προϊόντων με τη μορφή διαλυμένων κατιόντων (π.χ. οξικά άλατα για την οξείδωση με αιθανόλη). Αυτό σημαίνει ότι τα αλκαλικά DAFC απαιτούν στοιχειομετρικές ποσότητες αλκαλίων στο καύσιμο. Πράγματι, σύμφωνα με το πλήρες σχήμα αντίδρασης του κυττάρου, τα υδροξείδια (OH^-) καταναλώνονται για να εξισορροπηθεί το φορτίο που σχηματίζεται από την οξείδωση του ουδέτερου μορίου μιας αλκοόλης σε ένα αρνητικά φορτισμένο ιόν.

Επιπλέον, η οξείδωση της αλκοόλης σε όξινες συνθήκες έχει πιο απαιτητική κινητική από ό,τι σε αλκαλικές, ενώ η χρήση αλκαλικών ηλεκτρολυτών αυξάνει τη διάρκεια ζωής των εξαρτημάτων των

κυψελών καυσίμου. Στην πραγματικότητα, είναι ευκολότερο να προσαρμόζονται οι αλκαλικές συγκεντρώσεις καυσίμου ώστε να ελαχιστοποιείται η υποβάθμιση της διπολικής πλάκας, η διάλυση του φορέα άνθρακα ή η μετατόπιση του ανοδικού καταλύτη. Οι αλκαλικές κυψέλες έχουν επίσης ένα κρίσιμο πλεονέκτημα που σχετίζεται με την καθοδική αντίδραση, το χάσμα στην ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα της αντίδρασης αναγωγής οξυγόνου (ORR) μεταξύ των ηλεκτροκαταλυτών μετάλλων της ομάδας του λευκόχρυσου (PGM) και των ηλεκτροκαταλυτών χωρίς μέταλλα (PGM-free), μειώνεται σημαντικά σε σύγκριση με τα όξινα συστήματα, επιτρέποντας τη χρήση ηλεκτροκαταλυτών χωρίς PGM στην κάθοδο. Η χρήση καθόδων χωρίς PGM οδήγησε σε σημαντικά πλεονεκτήματα, καθώς οι ηλεκτροκαταλύτες δεν είναι ενεργοί προς την οξείδωση των αλκοολών και αποφεύγουν τις πτώσεις δυναμικού λόγω της μετάβασης αλκοόλης από την άνοδο στην κάθοδο.

4.1.6 Οξείδωση αιθανόλης σε αλκαλικά μέσα (Ethanol Oxidation Reaction EOR)

Έχουν διεξαχθεί αρκετές μελέτες σχετικά με την οξείδωση της αιθανόλης σε αλκαλικά μέσα λόγω πιθανής χρήσης αυτής της αλκοόλης ως καυσίμου σε αλκαλικές κυψέλες καυσίμου. Πρέπει ωστόσο να επισημανθεί αμέσως ότι καμία από αυτές τις μελέτες δεν έχει πραγματοποιηθεί σε κυψέλη καυσίμου. Η πλατίνα και το παλλάδιο χρησιμοποιούνται γενικά ως ηλεκτροκαταλύτες σε αλκαλικό περιβάλλον. Για να βελτιωθεί η ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα αυτών των μετάλλων, η οξείδωση με αιθανόλη διαφορετικών διμεταλλικών και προωθούμενων, από οξείδια ηλεκτροκαταλυτών με βάση Pt και Pd έχει διερευνηθεί σε αλκαλικά μέσα. Ορισμένες μελέτες έχουν επικεντρωθεί στην επίδραση της υποστήριξης στη δραστηριότητα σε αλκαλικά μέσα καταλυτών Pt και Pd. Ερευνήθηκε η επίδραση διαφόρων υποστηρικτών άνθρακα (νανοσωλήνα άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων, αιθάλης και ενεργού άνθρακα) των ηλεκτροκαταλυτών Pd. Το Pd που υποστηρίζεται σε νανοσωλήνα άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων έδειξε την καλύτερη απόδοση για την οξείδωση με αιθανόλη σε αλκαλικά μέσα.

4.1.7 Ανοδικοί Καταλύτες

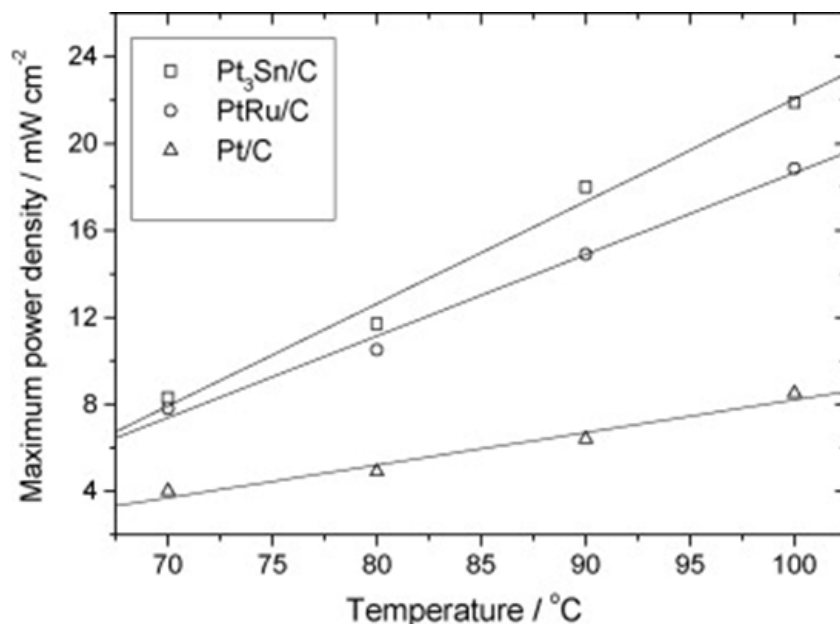
Τα υλικά ανόδου που έχουν διερευνηθεί εκτενέστερα για τα DEFC είναι τα δυαδικά Pt–Ru (Πλατίνα – Ρουθήνιο) και Pt–Sn (Πλατίνα – Κασσίτερος) και οι συσχετισμένοι τριαδικοί καταλύτες με βάση Pt–Ru και Pt–Sn. Όπως και στην περίπτωση της οξείδωσης μεθανόλης, η ανώτερη απόδοση αυτών των δυαδικών και τριμερών ηλεκτροκαταλυτών για την οξείδωση με αιθανόλη, μόνο σε σχέση με το Pt αποδόθηκε στη διλειτουργική επίδραση (προωθούμενος μηχανισμός) και στην ηλεκτρονική αλληλεπίδραση μεταξύ Pt και κράματα μετάλλων (εγγενής μηχανισμός). Σύμφωνα με τον προωθούμενο μηχανισμό, η οξείδωση των ισχυρά προσροφημένων ειδών που περιέχουν οξυγόνο διευκολύνεται παρουσία οξειδίων Ru(Sn) παρέχοντας άτομα οξυγόνου σε μια γειτονική θέση σε χαμηλότερο δυναμικό από αυτό που επιτυγχάνεται από καθαρό Pt. Ο εγγενής μηχανισμός υποστηρίζει ότι η παρουσία του Ru(Sn) τροποποιεί την ηλεκτρονική δομή του Pt και, κατά συνέπεια, την προσρόφηση ειδών που περιέχουν οξυγόνο.

4.1.8 Δυαδικοί καταλύτες Pt–Ru/C (Πλατίνα – Ρουθήνιο / Άνθρακα)

Η ποσότητα Ru στους καταλύτες Pt–Ru είναι μια σημαντική παράμετρος που επηρεάζει την οξείδωση της αιθανόλης. Παρατηρήθηκε μια κακή δραστηριότητα του Pt–Ru (ατομική αναλογία Pt:Ru = 4:1) για την οξείδωση της αιθανόλης σε θερμοκρασία δωματίου.

Σε ορισμένες δοκιμές διαπιστώθηκε ότι υπάρχει ένα σχετικά στενό εύρος συνθέσεων Pt–Ru, που έχουν υψηλό ρυθμό οξείδωσης αιθανόλης: για περιεκτικότητα σε Ru μικρότερη από 20 %, δεν υπάρχουν αρκετές θέσεις Ru για να βοηθήσουν αποτελεσματικά την οξείδωση των προσροφημένων υπολειμμάτων και το ρεύμα οξείδωσης παραμένει σχεδόν στα επίπεδα που λαμβάνονται για καθαρό Pt. Με μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας, διαπιστώθηκε ότι η δραστηριότητα για την οξείδωση με αιθανόλη του Pt–Ru/C αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε ρουθηνίου στους καταλύτες (εύρος που διερευνήθηκε μέχρι Pt:Ru 1:3). Δοκιμές σε κυψέλες καυσίμου απευθείας αιθανόλης έδειξαν ότι οι κυψέλες με Pt–Ru/C ως υλικό ανόδου έχουν καλύτερη απόδοση από εκείνες με Pt/C. Το παρακάτω σχήμα δείχνει την εξάρτηση της μέγιστης πυκνότητας ισχύος (MPD) μεμονωμένων DEFC με Pt/C, Pt–Ru/C (1:1) και Pt–Sn/C (3:1) ως υλικό ανόδου από τη θερμοκρασία του κυττάρου στο εύρος 70–100°C. Για όλες τις θερμοκρασίες

που διερευνήθηκαν το MPD του στοιχείου με Pt–Ru/C ήταν σημαντικά υψηλότερο από αυτό του στοιχείου με Pt/C ως καταλύτη ανόδου.



Εικόνα 32 Εξάρτηση της μέγιστης πυκνότητας ισχύος των DEFC με Pt/C, Pt–Ru (1:1) και Pt–Sn/C (3:1) ως καταλύτες ανόδου από τη θερμοκρασία του κυττάρου
([sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775307007161](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775307007161))

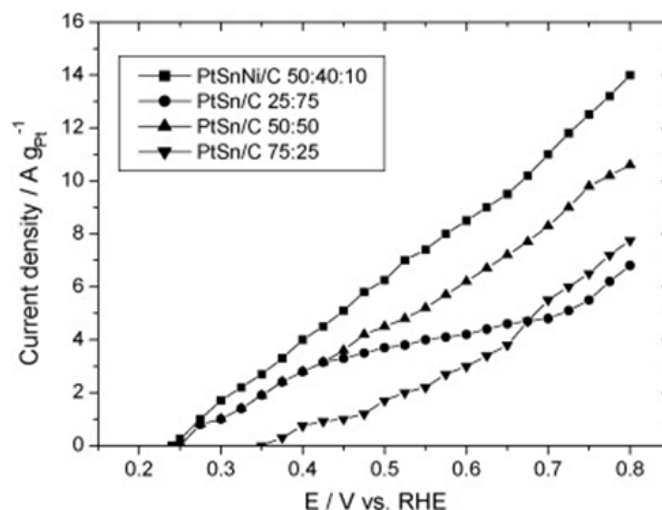
4.1.9 Δυσαιδικοί καταλύτες Pt–Sn/C (Πλατίνα – Κασσίτερου / Άνθρακα)

Οι καταλύτες Pt–Sn που υποστηρίζονται από άνθρακα παρασκευάζονται συνήθως απουσία θερμικής επεξεργασίας, κατά συνέπεια, σχηματίζονται από ένα κράμα fcc Pt–Sn και οξείδια Sn και Pt. Η σχετική ποσότητα κράματος Pt–Sn και Sn O₂ επηρεάζει την ηλεκτροχημική δραστηριότητα αυτών των καταλυτών. Αντίθετα με τα DMFC, τα DEFC με Pt–Sn/C ως υλικό ανόδου αποκτούν αυξημένη απόδοση σε σχέση με τα Pt–Ru/C, όπως φαίνεται και στον παρακάτω πίνακα, όπου συγκρίνονται οι επιδόσεις των κυψελών των κυψελών καυσίμου απευθείας αιθανόλης, με διάφορους καταλύτες Pt–Sn/C (1:1) και Pt–Ru/C (1:1) ως υλικά ανόδου.

Καταλύτης	Τάση ανοιχτού κυκλώματος (mV)	Τάση στα 30 mA cm ⁻² (mV)	Τάση στα 60 mA cm ⁻² (mV)	Μέγιστη πυκνότητα ισχύος (mW cm ⁻²)
Pt	547	275	177	10,85
Pt–Ru (1:1)	677	461	368	28,54
Pt–Sn (1:1)	811	662	576	52,22
Pt–Ru–W (1:1:1)	698	503	425	38,54
Pt–Ru–Mo (1:1:1)	720	486	389	31,19

Πίνακας 2 Σύνοψη της απόδοσης δοκιμών μεμονωμένων κυψελών καυσίμου απευθείας με αιθανόλη που υιοθετούν διαφορετικούς καταλύτες ανόδου (90 °C). ([sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775307007161](https://doi.org/10.1016/j.sci.2016.07.007))

Η δραστηριότητα για την οξείδωση με αιθανόλη ηλεκτροκαταλυτών Pt–Sn/C με διαφορετική περιεκτικότητα σε Sn, που παρασκευάστηκε με τη διαδικασία αναγωγής αλκοόλης χρησιμοποιώντας αιθυλενογλυκόλη ως διαλύτη και αναγωγικό παράγοντα, διερευνήθηκε χρησιμοποιώντας κυκλική βολταμετρία. Η ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης ξεκινά από χαμηλά δυναμικά (–0.25 V) για ηλεκτροκαταλύτες Pt–Sn/C με μοριακές αναλογίες Pt:Sn 50:50 και 25:75, εμφανίζοντας παρόμοιες τιμές ρεύματος στην περιοχή 0,25–0,40 V. Πάνω 0,4 V οι ηλεκτροκαταλύτες με μοριακή αναλογία Pt:Sn 50:50 έδειξαν ανώτερη απόδοση. Για τον ηλεκτροκαταλύτη με μοριακή αναλογία Pt:Sn 75:25 η οξείδωση ξεκινά μόνο στα 0,35V περίπου και οι τιμές των ρευμάτων ήταν χαμηλότερες από αυτές που παρατηρήθηκαν για τους ηλεκτροκαταλύτες με περισσότερη περιεκτικότητα σε κασσίτερο.



Εικόνα 33 Αποτελέσματα των μετρήσεων κυκλικής βολταμετρίας ηλεκτροκαταλυτών Pt–Sn/C και Pt–Sn–Ni/C ([sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775307007161](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775307007161))

4.1.10 Παλλάδιο (Pd)

Οι ερευνητές επί του παρόντος σκοντάφτουν πάνω σε ένα σημαντικό πρόβλημα στην εμπορευματοποίηση κυψελών καυσίμου. η υψηλή τιμή για τους καταλύτες, ειδικά την πλατίνα. Εκτός από την τιμή, η πλατίνα βρέθηκε επίσης να έχει χαμηλή αντιδραστικότητα στην αιθανόλη, σε σύγκριση με την επιτυχία που έφερε για τις μελέτες κυψελών καυσίμου μεθανόλης (DMFC). Εξαιτίας αυτού, πολλοί έχουν στρέψει την προσοχή τους στο παλλάδιο (Pd), ένα μέταλλο που βρίσκεται στην ίδια ομάδα πλατίνας αλλά περισσότερο ηλεκτροθετικό. Αρκετές μελέτες έχουν βρει ότι το Pd είναι η καταλληλότερη υποψήφια υποκατάστατη για την πλατίνα σε DEFC, διότι είναι ο λιγότερο δραστικός καταλύτης σε όξινα μέσα. Επίσης, το Pd παρουσίασε ανώτερη απόδοση σε αλκαλικά μέσα σε σύγκριση με το Pt. Όσον αφορά την τιμή, το Pd έχει συγκριτικά χαμηλότερη τιμή με τη Pt, γεγονός που μπορεί να μειώσει το κόστος για τους πειραματισμούς και τις μελέτες.



Εικόνα 34 Μετάλλευμα παλλάδιο – μορφή κατά την εξόρυξη (el.geologyscience.com/μεταλλεύματα-ορυκτών/μετάλλευμα-παλλαδίου/)

4.1.11 Καταλύτες καθόδου

Ένα άλλο διαμέρισμα που είναι σημαντικό για τον προσδιορισμό της απόδοσης των DEFC είναι η κάθοδος. Μια καλή άνοδος που οξειδώνει αποτελεσματικά την αιθανόλη αλλά συνδυάζεται με μια αργή κάθοδο που μειώνει αργά το οξυγόνο οδηγεί σε κακή απόδοση. Έτσι, η κατανόηση του τρόπου λειτουργίας και των δύο ηλεκτροδίων βελτιώνει την ανάπτυξη των DEFC. Επί του παρόντος, το πιο κοινό μέταλλο που χρησιμοποιείται ως κάθοδος είναι η πλατίνα είτε σε αλκαλικό είτε σε όξινο μέσο. Αυτή η επιλογή βασίζεται στο σύστημα DMFC επειδή η κάθοδος πλατίνας είναι σταθερή με καλή ικανότητα μείωσης οξυγόνου. Υπάρχουν μόνο λίγες μελέτες σχετικά με την ανάπτυξη καθόδου για DEFC, αλλά οι περισσότερες από τις μελέτες που εμπλέκονται με χρήση Pt έχουν δείξει αρκετά καλή απόδοση. Η προσρόφηση αιθανόλης και η προσρόφηση οξυγόνου ανταγωνίζονται μεταξύ τους για τις επιφανειακές θέσεις. Όπως και στην περίπτωση της μεθανόλης, η διασπαστική χημειορρόφηση της αιθανόλης απαιτεί την ύπαρξη αρκετών γειτονικών συνόλων Pt, η παρουσία ατόμων του δεύτερου μετάλλου γύρω από τις ενεργές θέσεις, θα μπορούσε να εμποδίσει την προσρόφηση αιθανόλης στις θέσεις Pt λόγω της αραίωσης. Κατά συνέπεια, η οξείδωση στον ηλεκτροκαταλύτη δυαδικών συστατικών είναι πιο δύσκολη. Από την άλλη πλευρά, η προσρόφηση οξυγόνου, η οποία συνήθως μπορεί να θεωρηθεί ως διαχωριστική χημειορρόφηση, απαιτεί μόνο δύο γειτονικές θέσεις και δεν επηρεάζεται από την παρουσία του δεύτερου μετάλλου.

4.1.12 Οξείδωση αιθανόλης σε αλκαλικά μέσα

Έχουν διεξαχθεί αρκετές μελέτες σχετικά με την οξείδωση της αιθανόλης σε αλκαλικά μέσα λόγω πιθανής χρήσης αυτής της αλκοόλης ως καυσίμου σε αλκαλικές κυψέλες καυσίμου. Ωστόσο να επισημανθεί αμέσως ότι καμία από αυτές τις μελέτες δεν έχει πραγματοποιηθεί σε κυψέλη καυσίμου. Η πλατίνα και το παλλάδιο χρησιμοποιούνται γενικά ως ηλεκτροκαταλύτες για την αντίδραση οξείδωσης αιθανόλης σε αλκαλικό περιβάλλον. Για να βελτιωθεί η ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα αυτών των μετάλλων, η οξείδωση με αιθανόλη διαφορετικών διμεταλλικών και προωθούμενων από οξείδια ηλεκτροκαταλυτών με βάση Pt και Pd έχει διερευνηθεί σε αλκαλικά μέσα.

Ορισμένα πανεπιστήμια ερεύνησαν την επίδραση διαφόρων υποστηρικμάτων άνθρακα (νανοσωλήνα άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων, αιθάλη και ενεργός άνθρακας) στην αντίδραση

οξειδωσης αιθανόλης (EOR) των ηλεκτροκαταλυτών Pd. Το Pd που υποστηρίζεται σε νανοσωλήνα άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων έδειξε την καλύτερη απόδοση για την οξείδωση με αιθανόλη σε αλκαλικά μέσα. Εργαστηριακά χρησιμοποιήθηκαν καταλύτες Pt και Pd υποστηριζόμενους σε μικροσφαιρίδια άνθρακα (CMS) για οξείδωση αιθανόλης σε αλκαλικά μέσα. Διαπιστώνοντας ότι οι καταλύτες ευγενών μετάλλων που υποστηρίζονται σε CMS παρέχουν καλύτερη απόδοση από αυτούς που υποστηρίζονται σε αιθάλη.

Διερευνήθηκε από πανεπιστήμια της Αμερικής, Κορέας και Ιαπωνίας μια νέα ομάδα καταλυτών Ru–Ni και Ru–Ni–Co για την οξείδωση της αιθανόλης σε αλκαλικά μέσα. Οι ερευνητικές ομάδες μέσω πειραματικών διαδικασιών αξιολόγησαν τα ηλεκτρόδια οξειδίου του νικελίου με πρόσθετα όπως το κοβάλτιο, το ρουθίνιο και ο συνδυασμός τους ως υλικά ανόδου για την ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης σε αλκαλικά μέσα χρησιμοποιώντας απορρόφηση ακτινών X κοντά στη δομή της ακμής (XANES). Το ηλεκτρόδιο Ni–Co–Ru έδειξε την καλύτερη απόδοση με αυξημένα ανοδικά ρεύματα κορυφής και χαμηλότερες υπερτάσεις για ηλεκτροχημική οξείδωση της αιθανόλης. Τα δεδομένα XANES για τις ακμές Ni και Co K αυτών των σύνθετων ηλεκτροδίων έδειξαν ότι τόσο το Ni όσο και το Co βρίσκονται σε μικτές καταστάσεις $Ni^{3+} - Ni^{4+}$ και $Co^{3+} - Co^{4+}$, αντίστοιχα, ανάλογα με τα εφαρμοζόμενα δυναμικά. Η παρουσία κοβαλτίου και/ή ρουθινίου σε μεμβράνες οξειδίου του νικελίου ενίσχυσε τις επιδόσεις των ηλεκτροδίων για την οξείδωση της αιθανόλης λόγω της δημιουργίας καταστάσεων υψηλής οξείδωσης κοβαλτίου και ρουθινίου μέσω ηλεκτροπαραγόμενων οξειδίων νικελίου. Επίσης ερευνήθηκε η οξείδωση της αιθανόλης σε καταλύτες Ru–Ni που υποστηρίζονται από άνθρακα σε αλκαλικά μέσα. Οι καταλύτες αποτελούνταν από διεσπαρμένο μεταλλικό ρουθίνιο εμπλουτισμένο από οξείδια νικελίου. Η βέλτιστη σύνθεση Ru:Ni ήταν στην αναλογία 70:30. Η διαφορά στην κινητική οξείδωσης της αιθανόλης έδειξε την αλλαγή των ιδιοτήτων Ru στο Ru–Ni σε σύγκριση με το καθαρό ρουθίνιο.

4.2 Πλεονεκτήματα - μειονεκτήματα λειτουργίας και τρόποι διαχείρισης.

4.2.1 Η αιθανόλη είναι οικονομικά αποδοτικότερη σε σύγκριση με διάφορα άλλα καύσιμα.

Οι κυψέλες καυσίμου είναι μια βιώσιμη επιλογή αστικών μεταφορών που βελτιώνει το περιβάλλον και την ποιότητα ζωής. Τα λεωφορεία κυψελών καυσίμου έχουν διάφορα πλεονεκτήματα σε σχέση με τα λεωφορεία με κινητήρα εσωτερικής καύσης, όπως τα ακόλουθα: η άμεση μετατροπή ενέργειας εξαλείφει την ανάγκη για καύση, μειώνοντας τις εκπομπές ρύπων. Οι κυψέλες καυσίμου έχουν παγκόσμια απόδοση περίπου 48%, οι πετρελαιοκινητήρες μεταξύ 30% και 35% και οι βενζινοκινητήρες μεταξύ 20% και 25%. Στις Ηνωμένες Πολιτείες, η βιομηχανία μεταφορών είναι υπεύθυνη για το 28% όλων των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, το 34% των εκπομπών CO₂, το 36-78% των πρωτογενών ρύπων στο νέφος και το 68% της χρήσης πετρελαίου. Ως σημείο εκκίνησης της μεθοδολογίας μας καθορίστηκαν τρεις κύριοι κοινωνικοί στόχοι για την υποδιαίρεση των μεταφορών με ελαφρά οχήματα. Ο τελικός στόλος των επιβατικών οχημάτων θα μειώσει τελικά κατά 80% το επίπεδο ρύπανσης από τα αέρια του θερμοκηπίου σε σύγκριση με το 1990. Θα πρέπει να εξαλειφθούν σχεδόν όλοι οι ρυθμιζόμενοι ρύποι που αποτελούν κριτήριο του αστικού αέρα. Επίτευξη ενεργειακής ατομικότητας, η οποία χαρακτηρίζεται από τη μείωση της ποσότητας πετρελαίου που χρησιμοποιείται από τα ελαφριά οχήματα σε βαθμό που, σε περίπτωση έκτακτης ανάγκης, η εθνική παραγωγή πετρελαίου των ΗΠΑ και οι εισαγωγές πετρελαίου μόνο από το αμερικανικό ημισφαίριο θα αρκούσαν για την κάλυψη όλων των αναγκών σε πετρέλαιο εκτός από τις μεταφορές και μια μικρή ποσότητα για τα ελαφριά οχήματα. Όλα τα βιοκαύσιμα, συμπεριλαμβανομένου του βιοντίζελ, της βουτανόλης και της μεθανόλης από βιομάζα, υποκαθίστανται με την αιθανόλη. Η εκτιμώμενη μέγιστη ετήσια παραγωγική ικανότητα αιθανόλης στις Ηνωμένες Πολιτείες κυμαίνεται σημαντικά από 45 έως 140 δισεκατομμύρια γαλόνια.

4.2.2 Crossover καυσίμου.

Η διασταύρωση καυσίμου είναι μια σοβαρή πρόκληση που πρέπει να ξεπεράσουν οι κυψέλες καυσίμου προκειμένου να καταστούν εμπορικά βιώσιμες. Η διασταύρωση καυσίμου ορίζεται ως η διείσδυση καυσίμου από την άνοδο μέσω του ηλεκτρολύτη ΑΕΜ στην κάθοδο. Ο ρυθμός διασταύρωσης καυσίμου εξαρτάται από: (i) τον τύπο του καυσίμου που χρησιμοποιείται, (ii) τη συγκέντρωση του καυσίμου τροφοδοσίας και (iii) τις συνθήκες λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου. Η συγκέντρωση τροφοδοσίας του καυσίμου μειώνεται εάν η διασταύρωση καυσίμου είναι πολύ υψηλή, γεγονός που μειώνει την απόδοση της κυψέλης καυσίμου λόγω των περιορισμών στη

μεταφορά μάζας στην άνοδο. Επιπλέον, το crossover καυσίμου αυξάνεται επίσης εάν η συγκέντρωση τροφοδοσίας είναι πολύ υψηλή. Για αυτούς τους λόγους η βέλτιστη συγκέντρωση της τροφοδοσίας καυσίμου πρέπει να καθοριστεί για τις ειδικές συνθήκες στις οποίες λειτουργεί η κυψέλη καυσίμου. Οι αρνητικές επιπτώσεις της διασταύρωσης καυσίμου περιλαμβάνουν τη μείωση του δυναμικού καθόδου και την αποπόλωση καθόδου. Επομένως, το καύσιμο σπαταλάτε και η συνολική απόδοση της κυψέλης καυσίμου μειώνεται.

Το διαπερασμένο καύσιμο θα μπορούσε ενδεχομένως να δηλητηριάσει τον καταλύτη καθόδου και τα αντίστοιχα ενδιάμεσα προϊόντα οξείδωσης. Οι συνέπειες της διασταύρωσης καυσίμου μπορεί να περιλαμβάνουν (i) μείωση της χρήσης καυσίμου, (ii) υποβάθμιση της δραστηριότητας της καθόδου, (iii) παραγωγή επιπλέον θερμότητας, (iv) μείωση του δυναμικού της κυψέλης και (v) μείωση του συνολικού απόδοσης της κυψέλης καυσίμου. Ορισμένες πιθανές λύσεις για τη διασταύρωση καυσίμου περιλαμβάνουν την αραίωση του καυσίμου, τη χρήση μιας λιγότερο διαπερατής μεμβράνης στο επιλεγμένο καύσιμο και την ανάπτυξη ενός κατάλληλου καταλύτη.

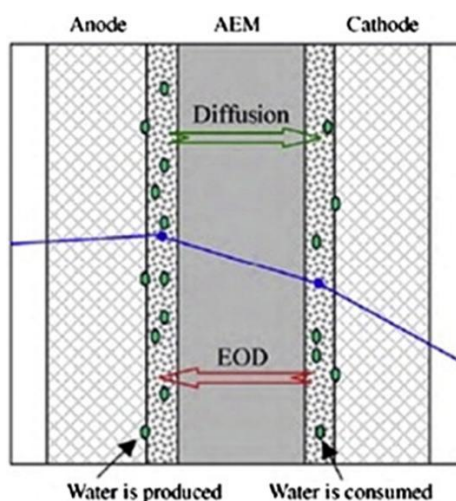
4.2.3 Διαχείριση θερμότητας

Η θερμική σταθερότητα ενός ΑΕΜ εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την πολυμερή ραχοκοκαλιά του ΑΕΜ. Οι κυψέλες καυσίμου θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε φορητές ηλεκτρονικές συσκευές και θα πρέπει να λειτουργούν σε θερμοκρασίες κάτω των 60 °C. Η λειτουργία ενός AAEMFC σε υψηλές θερμοκρασίες, ωστόσο, έχει πλεονεκτήματα, καθώς μειώνει τις θερμοδυναμικές απώλειες τάσης λόγω διαφορών στο pH μεταξύ του ΑΕΜ και βελτιώνει επίσης την ηλεκτροκινητική. Η θερμική σταθερότητα μπορεί να προσδιοριστεί από τη θερμιδομετρία θερμοβαρυμετρίας/διαφορικής σάρωσης (TGA/DSC), που πραγματοποιείται συνήθως υπό ροή N₂ με ρυθμό θέρμανσης 10 °C min⁻¹. Σε μια τέτοια ανάλυση, καταγράφεται το βάρος που απομένει ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, με εύρος θερμοκρασίας έως 900 °C. Επίσης, η θερμοβαρυμετρική ανάλυση-φασματοσκοπία μάζας μπορεί να διεξαχθεί υπό ατμόσφαιρα He.

4.2. Πρόληψη νερού

Η κύρια πηγή νερού στα DEFC προέρχεται από την αντίδραση στην κάθοδο και την αραίωση της αιθανόλης στην άνοδο. Οι αντιδράσεις στα DEFC απαιτούν τρία μόρια νερού στην πλευρά της ανόδου και παράγουν έξι μόρια νερού στην πλευρά της καθόδου. Η ποσότητα νερού που παράγεται από τη συνολική αντίδραση είναι τρία μόρια νερού. Χωρίς διαχείριση, το νερό θα μπορούσε να διαταράξει την απόδοση της κυψέλης καυσίμου δημιουργώντας αντίσταση κυψέλης. Μια τεράστια ποσότητα νερού διασταύρωσης μέσω της μεμβράνης προκαλεί απώλεια νερού στην άνοδο και πλημμύρα στην κάθοδο. Αυτό μπορεί να προωθήσει βραχυκύκλωμα στο εσωτερικό των συσκευών. Η αγωγιμότητα πρωτονίων στον ηλεκτρολύτη απαιτεί νερό ώστε να προωθήσει τη διάσπαση των πρωτονίων από τις ομάδες οξέος και να μετακινήσει τα ενυδατωμένα πρωτόνια. Οι μεμβράνες δεν λειτουργούν χωρίς νερό. Το νερό χρησιμοποιείται για τη διατήρηση της βέλτιστης απόδοσης της μεμβράνης μέσω της ενυδάτωσης. Το νερό μπορεί να αφαιρεθεί μέσω της καθόδου ή να μεταφερθεί στην άνοδο και να εξαλειφθεί, αυτή η διαδικασία ονομάζεται αντίστροφη διάχυση.

Η πρόσληψη νερού από τη μεμβράνη είναι επίσης δυνητικά ένα άλλο πρόβλημα που σχετίζεται με τη διαχείριση του νερού. Μπορεί να συνοψιστεί ως παράγοντας των ακόλουθων: i) θερμοκρασία, ii) σταθερά διάστασης και αριθμός αγωγικών ομάδων, iii) τύπος αντίθετων ιόντων, iv) ελαστικότητα της πολυμερούς μήτρας και v) υδροφοβικότητα της επιφάνειας του πολυμερούς – προεπεξεργασία της μεμβράνης. Εάν η πρόσληψη νερού αυξηθεί πάνω από ένα συγκεκριμένο όριο, μπορεί να προκαλέσει υψηλή διαπερατότητα αιθανόλης – διόγκωση της μεμβράνης και στη συνέχεια μηχανική αστάθεια.



Εικόνα 35 Τυπική κατανομή νερού σε αλκαλικό DEFC
([sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319912016369](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319912016369))

Ο σχεδιασμός πεδίου συνεχούς ροής είναι μία από τις προσεγγίσεις διαχείρισης του νερού που έχει εφαρμοστεί για την απευθείας μετάδοση κυψελών καυσίμου αιθανόλης. Για παράδειγμα, χρησιμοποιήθηκαν κανάλια ροής σερπαντίνας στην κατασκευή κυψελών καυσίμου απευθείας αιθανόλης.

Οι πλάκες ροής, που ονομάζονται επίσης διπολικές πλάκες, είναι κατασκευασμένες από γραφίτη, υλικό άνθρακα χυτευμένο με έγχυση ή από μέταλλο. Λειτουργούσε για να ελέγχει την υγρασία στην κυψέλη καυσίμου. Το κύριο μέλημα της διαχείρισης του νερού DEFC ειδικά σε αλκαλικά μέσα είναι η πλημμύρα καθόδου. Η παρακάτω εικόνα μας δείχνει την τυπική κατανομή νερού σε αλκαλικό DEFC. Το νερό καταναλώνεται ως αντιδρών στην κάθοδο και η ηλεκτροωσμωτική αντίσταση μετακινεί το νερό από την κάθοδο στην άνοδο.

4.2.5 Ανθεκτικότητα και σταθερότητα.

Παρατηρείται ότι η απόδοση του DEFC δεν είναι πολύ επιθυμητή όπως αναμένεται σε σύγκριση με την ενεργειακή πυκνότητα της αιθανόλης, ωστόσο, έγιναν αρκετές προσπάθειες για τη βελτίωση της απόδοσης, όπως οι προσπάθειες χρήσης του παλλαδίου ως καταλύτη έδειξαν μεγάλη ηλεκτροοξείδωση του αιθανόλη σε παθητικό σύστημα ιδιαίτερα αν συγκριθεί με πλατίνα-ρουθίνιο. Προφανώς, το παλλάδιο σε συνδυασμό με το αλκαλικό μέσο δίνει καλύτερη απόδοση του DEFC. Άλλη έρευνα απέδειξε ότι ο χρυσός επικαλυμμένος σε μεταλλικό υπόστρωμα δίνει ένα αρκετά αξιοσημείωτο για το DEFC. Η λεπτότερη μεμβράνη όπως η Nafion 212 και η 211 βελτίωσαν επίσης την απόδοση του DEFC επειδή παρέχει περισσότερη αγωγιμότητα πρωτονίων και λιγότερη αντίσταση σε σύγκριση με παχύτερη μεμβράνη. Παρατηρήθηκε ότι το κύριο πρόβλημα του DEFC είναι η διάσπαση του δεσμού C-C για την παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα.

Κεφάλαιο 5

Συμπεράσματα – Σχολιασμοί

Οι κυψέλες καυσίμου απευθείας αιθανόλης έχουν καλές επιδόσεις ως μια πολλά υποσχόμενη μελλοντική πηγή ενέργειας. Ωστόσο, βρίσκονται ακόμη σε πρόοδο έρευνας και ανάπτυξης. Οι πλησιέστερες εφαρμογές που χρησιμοποιήθηκαν ήταν κυρίως σε φορητές συσκευές, κάτι που μπορεί να πείσει τους ανθρώπους για την αξιοπιστία της αιθανόλης στις κυψέλες καυσίμου. Η συνεισφορά της αιθανόλης θα επιτεύξει μείωση της παγκόσμιας ρύπανσης του πλανήτη και όφελος των καταναλωτών έναντι των ορυκτών καυσίμων (τιμών). Από τη θεμελιώδη έρευνα έως την ανάπτυξη υλικών ηλεκτροδίων και τη συναρμολόγηση στοίβας κυψελών καυσίμου, μέχρι την εισαγωγή της κυψέλης καυσίμου στην εμπορευματοποίηση, η έρευνα όλων των πιθανών παραγόντων που επηρεάζουν την απόδοση και τη σταθερότητα βρίσκεται ακριβώς στο αρχικό τους στάδιο. Υπάρχει ακόμη αρκετό περιθώριο βελτίωσης για την άμεση ανάπτυξη κυψελών καυσίμου απευθείας αιθανόλης. Η πρόκληση που σχετίζεται με τα DEFCs είναι το κόστος του καταλύτη, δηλαδή ο καταλύτης που βασίζεται σε ευγενή μέταλλα όπως Pt, Pd, κ.λπ., παρουσιάζει καλύτερη απόδοση προς την EOR, αλλά αυτά τα μέταλλα είναι δαπανηρά στη φύση. Για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα, γίνεται κράμα ευγενών μετάλλων με TM όπως Ru, Cu, Au, κ.λπ. Το επόμενο ζήτημα σχετίζεται με τη δίοδο αιθανόλης, δηλαδή τη διατήρηση του κατάλληλου επιπέδου συγκέντρωσης στην άνοδο του καταλύτη για την αύξηση της αποτελεσματικότητας των. Το επόμενο ζήτημα έχει να κάνει με τον έλεγχο του CO₂, ή πώς η παρουσία του μειώνει το pH της καθόδου και έτσι τροποποιεί την κινητική της αναγωγής του οξυγόνου. Επιπλέον, καθώς το CO₂ μειώνει την ιοντική αγωγιμότητα στη μεμβράνη και στη κάθοδο, η αντίσταση του κυττάρου αυξάνεται επίσης λόγω απόκρισης των καυσαερίων. Επί του παρόντος, η εστίαση της ανάπτυξης τείνει πολύ περισσότερο προς τους καταλύτες προκειμένου να ενισχυθεί η ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης, θα μπορούσε να μειώσει κάποιο σημαντικό πρόβλημα της θραύσης του δεσμού C-C της αιθανόλης που επηρέασε τέτοιου είδους διασταύρωση. Επιπλέον, οι κυψέλες καυσίμου απευθείας αιθανόλης σε αλκαλικό μέσο έχει αρκετά καλό αποτέλεσμα σε σύγκριση με το όξινο μέσο. Τέλος ενδιαφέρουσα πλευρά είναι η χρήση καταλυτών χωρίς περιεκτικότητα σε Pt στο σύστημα που θα μπορούσε να μειώσει το κόστος παραγωγής.

Βιβλιογραφία - Αναφορές

1. A Brouzgou, SQ Song, P Tsiakaras - Applied Catalysis B: Environmental, 2012 – Elsevier
2. S. Kontou, V. Stergiopoulos, S. Song, P. Tsiakaras - Ethanol/water mixture permeation through a Nafion® based membrane electrode assembly
Journal of Power Sources, 171 (2007), pp. 1-7
3. G. Andreadis, S. Song, P. Tsiakaras - Direct ethanol fuel cell anode simulation model
Journal of Power Sources, 157 (2006), pp. 657-665
4. S. Song, P. Tsiakaras - Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs)
Applied Catalysis B: Environmental, 63 (2006), pp. 187-193
5. G. Andreadis, V. Stergiopoulos, S. Song, P. Tsiakaras - Direct ethanol fuel cells: the effect of the cell discharge current on the products distribution
Applied Catalysts B: Environmental, 100 (2010), pp. 157-164
6. G. Andreadis, P. Tsiakaras - Ethanol crossover and direct ethanol PEM fuel cell performance modelling and experimental modelling
Chemical Engineering Science, 61 (2006), pp. 7497-7508
7. R Wu, P Tsiakaras, PK Shen - Facile synthesis of bimetallic Pt-Pd symmetry-broken concave nanocubes and their enhanced activity toward oxygen reduction reaction, Applied Catalysis B: Environmental 251, 49-56, 2019
8. A Tan, Y Wang, Z Fu, P Tsiakaras, Z Liang - Highly effective oxygen reduction reaction electrocatalysis: Nitrogen-doped hierarchically mesoporous carbon derived from interpenetrated nonporous metal-organic frameworks, Applied Catalysis B: Environmental 218, 260-266, 2017
9. J. Tayal, B. Rawat, S. Basu - Bi-metallic and tri-metallic Pt–Sn/C, Pt–Ir/C, Pt–Ir–Sn/C catalysts for electro-oxidation of ethanol in direct ethanol fuel cell
Int J Hydrogen Energy, 36 (22) (2011), pp. 14884-14897
10. Q. Wang - et al. Polyol-synthesized Pt_{2.6}Sn₁Ru_{0.4}/C as a high-performance anode catalyst for direct ethanol fuel cells
Chin J Catal, 35 (8) (2014), pp. 1394-1401
11. B. Braunschweig - et al. Electrocatalysis: a direct alcohol fuel cell and surface science perspective
Catal Today, 202 (2013), pp. 197-209
12. E. Antolini, E.R. Gonzalez - Alkaline direct alcohol fuel cells
J Power Sources, 195 (11) (2010), pp. 3431-3450
13. E. Antolini - Catalysts for direct ethanol fuel cells
J Power Sources, 170 (1) (2007), pp. 1-12
14. A.M. Zainoodin, S.K. Kamarudin - W.R.W. Daud Electrode in direct methanol fuel cells
Int J Hydrogen Energy, 35 (10) (2010), pp. 4606-4621

15. M.Z.F. Kamarudin - et al. Review: direct ethanol fuel cells
Int J Hydrogen Energy, 38 (22) (2013), pp. 9438-9453
16. J. Friedl - U. Stimming Model catalyst studies on hydrogen and ethanol oxidation for fuel cells
Electrochimica Acta, 101 (2013), pp. 41-58
17. Z. Zhang - et al. Pd–Ni electrocatalysts for efficient ethanol oxidation reaction in alkaline electrolyte
Int J Hydrogen Energy, 36 (20) (2011), pp. 12686-12697
18. Y. Chen, L. Zhuang, J. Lu - Non-Pt anode catalysts for alkaline direct alcohol fuel cells
Chin J Catal, 28 (10) (2007), pp. 870-874
19. Y.-Y. Feng - et al. Promotion of palladium catalysis by silver for ethanol electro-oxidation in alkaline electrolyte
Int J Hydrogen Energy, 39 (6) (2014), pp. 2497-2504
20. J.B. Xu - et al. Synthesis and characterization of the Au-modified Pd cathode catalyst for alkaline direct ethanol fuel cells
Int J Hydrogen Energy, 35 (18) (2010), pp. 9693-9700
21. J.N. Tiwari - et al. Recent progress in the development of anode and cathode catalysts for direct methanol fuel cells
Nano Energy, 2 (5) (2013), pp. 553-578
22. S. Basri - et al. Nanocatalyst for direct methanol fuel cell (DMFC)
Int J Hydrogen Energy, 35 (15) (2010), pp. 7957-7970
23. A. Ghumman - et al. Continuous monitoring of CO₂ yields from electrochemical oxidation of ethanol: catalyst, current density and temperature effects
J Power Sources, 177 (1) (2008), pp. 71-76
24. S.C. Zignani - et al. Endurance study of a solid polymer electrolyte direct ethanol fuel cell based on a Pt–Sn anode catalyst
Int J Hydrogen Energy, 38 (26) (2013), pp. 11576-11582
25. S. Beyhan - et al. Promising anode candidates for direct ethanol fuel cell: carbon supported PtSn-based trimetallic catalysts prepared by Bönnermann method
Int J Hydrogen Energy, 38 (16) (2013), pp. 6830-6841
26. W. Zhou - Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells
Appl Catal B Environ, 46 (2) (2003), pp. 273-285
27. E. Ribadeneira - B.A. Hoyos Evaluation of Pt–Ru–Ni and Pt–Sn–Ni catalysts as anodes in direct ethanol fuel cells
J Power Sources, 180 (1) (2008), pp. 238-242
28. Z.-B. Wang - et al. Investigation of ethanol electrooxidation on a Pt–Ru–Ni/C catalyst for a direct ethanol fuel cell
J Power Sources, 160 (1) (2006), pp. 37-43
29. J. Tayal, B. Rawat, S. Basu - Effect of addition of rhenium to Pt-based anode catalysts in electro-oxidation of ethanol in direct ethanol PEM fuel cell
Int J Hydrogen Energy, 37 (5) (2012), pp. 4597-4605

30. L. Zhao - et al. Pt-Ir-SnO₂/C electrocatalysts for ethanol oxidation in acidic media
Chin J Catal, 32 (11–12) (2011), pp. 1856-1863
31. S. Beyhan, J.-M. Léger, F. Kadirgan - Pronounced synergetic effect of the nano-sized PtSnNi/C catalyst for ethanol oxidation in direct ethanol fuel cell
Appl Catal B Environ, 130–131 (2013), pp. 305-313
32. S. Rousseau - et al. Direct ethanol fuel cell (DEFC): electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes
J Power Sources, 158 (1) (2006), pp. 18-24
33. A. Oliveira Neto - et al. Electro-oxidation of methanol and ethanol on Pt–Ru/C and Pt–Ru–Mo/C electrocatalysts prepared by Bönemann's method
J Eur Ceram Soc, 23 (15) (2003), pp. 2987-2992
34. S.Y. Shen, T.S. Zhao, Q.X. Wu - Product analysis of the ethanol oxidation reaction on palladium-based catalysts in an anion-exchange membrane fuel cell environment
Int J Hydrogen Energy, 37 (1) (2012), pp. 575-582
35. S.Y. Shen, T.S. Zhao, J.B. Xu - Carbon supported PtRh catalysts for ethanol oxidation in alkaline direct ethanol fuel cell
Int J Hydrogen Energy, 35 (23) (2010), pp. 12911-12917
36. A. Ghumman, P.G. - Pickup Efficient electrochemical oxidation of ethanol to carbon dioxide in a fuel cell at ambient temperature
J Power Sources, 179 (1) (2008), pp. 280-285
37. Q.-Y. Qian - et al. Efficient C–C bond cleavage in ethanol electrooxidation on porous Pt catalysts
J Electroanal Chem, 660 (1) (2011), pp. 57-63
38. H. Takahashi, M. Sagihara, M. Taguchi - Electrochemically reduced Pt oxide thin film as a highly active electrocatalyst for direct ethanol alkaline fuel cell
Int J Hydrogen Energy, 39 (32) (2014), pp. 18424-18432
39. Q. Wang, et al. - High performance direct ethanol fuel cell with double-layered anode catalyst layer
J Power Sources, 177 (1) (2008), pp. 142-147
40. J. Goel, S. Basu - Pt-Re-Sn as metal catalysts for electro-oxidation of ethanol in direct ethanol fuel cell
Energy Procedia, 28 (2012), pp. 66-77
41. X.-h. Wang, et al. - Preparation and performance research of PtSn catalyst supported on carbon fiber for direct ethanol fuel cells
J Fuel Chem Technol, 40 (12) (2012), pp. 1454-1458
42. A.M. Zainoodin, et al. - High power direct methanol fuel cell with a porous carbon nanofiber anode layer
Appl Energy, 113 (2014), pp. 946-954
43. F. Afsahi, et al. - Electrocatalyst synthesized from metal organic frameworks
J Power Sources, 239 (2013), pp. 415-423

44. P.-C. Su, et al. - Enhancement of electrochemical properties of Pd/C catalysts toward ethanol oxidation reaction in alkaline solution through Ni and Au alloying
Int J Hydrogen Energy, 38 (11) (2013), pp. 4474-4482
45. A.N. Geraldes, et al. - Ethanol electro-oxidation in an alkaline medium using Pd/C, Au/C and PdAu/C electrocatalysts prepared by electron beam irradiation
Electrochim Acta, 111 (2013), pp. 455-465
46. Y.S. Li, T.S. Zhao - A high-performance integrated electrode for anion-exchange membrane direct ethanol fuel cells
Int J Hydrogen Energy, 36 (13) (2011), pp. 7707-7713
47. S.Y. Shen, et al. - Synthesis of PdNi catalysts for the oxidation of ethanol in alkaline direct ethanol fuel cells
J Power Sources, 195 (4) (2010), pp. 1001-1006
48. H. Gao, et al. - Anodic oxidation of ethanol on core-shell structured Ru@PtPd/C catalyst in alkaline media
J Power Sources, 196 (15) (2011), pp. 6138-6143
49. J. Cai, Y. Huang, Y. Guo - Bi-modified Pd/C catalyst via irreversible adsorption and its catalytic activity for ethanol oxidation in alkaline medium
Electrochim Acta, 99 (2013), pp. 22-29
50. N. Li, et al. - Ethanol oxidation on Pd/C enhanced by MgO in alkaline medium
Int J Hydrogen Energy, 39 (28) (2014), pp. 16015-16019
51. Y.S. Li, Y.L. He, W.W. Yang - Performance characteristics of air-breathing anion-exchange membrane direct ethanol fuel cells
Int J Hydrogen Energy, 38 (30) (2013), pp. 13427-13433
52. L. Ma, et al. - PdRu/C catalysts for ethanol oxidation in anion-exchange membrane direct ethanol fuel cells
J Power Sources, 241 (2013), pp. 696-702
53. H. Mao, et al. - Carbon-supported PdSn-SnO₂ catalyst for ethanol electro-oxidation in alkaline media
Int J Hydrogen Energy, 39 (31) (2014), pp. 17583-17588
54. H. An, et al. - Synthesis and performance of palladium-based catalysts for methanol and ethanol oxidation in alkaline fuel cells
Electrochimica Acta, 102 (2013), pp. 79-87
55. O.O. Fashedemi, K.I. Ozoemena - Comparative electrocatalytic oxidation of ethanol, ethylene glycol and glycerol in alkaline medium at Pd-decorated FeCo@Fe/C core-shell nanocatalysts
Electrochimica Acta, 128 (2014), pp. 279-286
56. Q. Cui, et al. - Based on a new support for synthesis of highly efficient palladium/hydroxyapatite catalyst for ethanol electrooxidation
Electrochimica Acta, 132 (2014), pp. 31-36
57. Y.-H. Qin, et al. - Pd-Au/C catalysts with different alloying degrees for ethanol oxidation in alkaline media
Electrochim Acta, 144 (2014), pp. 50-55

58. Y. Huang, et al. - Synthesis and performance of a novel PdCuPb/C nanocatalyst for ethanol electrooxidation in alkaline medium
Int J Hydrogen Energy, 39 (9) (2014), pp. 4274-4281
59. C.V. Rao, B. Viswanathan - Carbon supported Pd–Co–Mo alloy as an alternative to Pt for oxygen reduction in direct ethanol fuel cells
Electrochimica Acta, 55 (8) (2010), pp. 3002-3007
60. S. Sun, Z. Jusys, R.J. Behm - Electrooxidation of ethanol on Pt-based and Pd-based catalysts in alkaline electrolyte under fuel cell relevant reaction and transport conditions
J Power Sources, 231 (2013), pp. 122-133
61. L. Ma, D. Chu, R. Chen - Comparison of ethanol electro-oxidation on Pt/C and Pd/C catalysts in alkaline media
Int J Hydrogen Energy, 37 (15) (2012), pp. 11185-11194
62. A. Santasalo-Aarnio, et al. - Comparison of methanol, ethanol and iso-propanol oxidation on Pt and Pd electrodes in alkaline media studied by HPLC
Electrochem Commun, 13 (5) (2011), pp. 466-469
63. Y. Oh, et al. - Improved performance using tungsten carbide/carbon nanofiber based anode catalysts for alkaline direct ethanol fuel cells
Int J Hydrogen Energy, 39 (28) (2014), pp. 15907-15912
64. L. Cao, et al. - Carbon-supported IrSn catalysts for a direct ethanol fuel cell
Electrochem Commun, 9 (10) (2007), pp. 2541-2546
65. N.A.M. Barakat, M.A. Abdelkareem, H.Y. Kim - Ethanol electro-oxidation using cadmium-doped cobalt/carbon nanoparticles as novel nonprecious electrocatalyst
Appl Catal A General, 455 (2013), pp. 193-198
66. M. Zhiani, et al. - Comparative study between platinum supported on carbon and non-noble metal cathode catalyst in alkaline direct ethanol fuel cell (ADEFC)
Int J Hydrogen Energy, 36 (8) (2011), pp. 5110-5116
67. N.A. Karim, et al. - Novel cathode catalyst for DMFC: study of the density of states of oxygen adsorption using density functional theory
Int J Hydrogen Energy, 39 (30) (2014), pp. 17295-17305
68. T. Lopes, E. Antolini, E. Gonzalez - Carbon supported Pt–Pd alloy as an ethanol tolerant oxygen reduction electrocatalyst for direct ethanol fuel cells
Int J Hydrogen Energy, 33 (20) (2008), pp. 5563-5570
69. T. Lopes, et al. - Carbon supported Pt–Co (3:1) alloy as improved cathode electrocatalyst for direct ethanol fuel cells
J Power Sources, 164 (1) (2007), pp. 111-114
70. S. Beyhan, et al. - Comparison of oxygen reduction reaction on Pt/C, Pt-Sn/C, Pt-Ni/C, and Pt-Sn-Ni/C catalysts prepared by Bönemann method: a rotating ring disk electrode study
Electrochim Acta, 151 (2015), pp. 565-573
71. S.K. Kamarudin, W.R.W. Daud, A.Md. Som, A.W. Mohammad, S. Takriff, M.S. Masdar - The conceptual design of PEMFC system via simulation
Chem Eng J, 103 (2004), pp. 99-113

72. M.M. Ahmad, S.K. Kamarudin, W.R.W. Daud, Z. Yaakub - High power passive DMFC with low catalyst loading for small power generation
Energy Convers Manage, 51 (2010), pp. 821-825
73. Y.H. Chu, Y.G. Shul - Combinatorial investigation of Pt-Ru-Sn alloys as an anode electrocatalysts for direct alcohol fuel cells
International Journal of Hydrogen Energy, 35 (2010), pp. 11261-11270
74. K.S. Roelofs, T. Hirth, T. Schiestel - Dihydrogenimidazole modified silica-sulfonated poly (ether ketone) hybrid materials as electrolyte membranes for direct ethanol fuel cells
Material Science and Engineering B, 176 (2011), pp. 727-735
75. L. An, T.S. Zhao, S.Y. Chen, Q.X. Wu, R. Chen - Alkaline direct oxidation fuel cell with non-platinum catalysts capable of converting glucose to electricity at high power output
Journal of Power Sources, 196 (2011), pp. 186-190
76. S. Song, W. Yi, S. Peikang - Thermodynamic and kinetic considerations for ethanol electrooxidation in direct ethanol fuel cells
Chinese Journal of Catalysis, 28 (9) (2007), pp. 752-754
77. D.D. James, P.G. - Pickup Effects of crossover on product yields measured for direct ethanol fuel cells
Electrochimica Acta, 55 (2010), pp. 3824-3829
78. M. Nacef, A.M. Affoune - Comparison between direct small molecular weight alcohols fuel cells and hydrogen fuel cell's parameters at low and high temperature. Thermodynamic study
International Journal of Hydrogen Energy, 36 (2011), pp. 4208-4219
79. Y.S. Li, T.S. Zhao - Understanding the performance degradation of anion-exchange membrane direct ethanol fuel cells
International Journal of Hydrogen Energy, 37 (2012), pp. 4413-4421
80. F.L.S. Purgato, S. Pronier, P. Olivi, A.R. de Andrade, J.M. Leger, G. Tremiliosi-Filho, et al. - Direct ethanol fuel cells: electrochemical performance at 90 °C on Pt and PtSn/C electrocatalysts
Journal of Power Sources, 198 (2012), pp. 95-99
81. Z.X. Liang, T.S. Zhao, J.B. Xu, L.D. Zhu - Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media
Electrochimica Acta, 54 (2009), pp. 2203-2208
82. Deng, Y., Eames, C., Chotard, J. N., Lalere, F., Seznec, V., Emge, S., et al. (2015) - Structural and mechanistic insights into fast lithium-ion conduction in Li₄SiO₄-Li₃PO₄ solid electrolytes.