

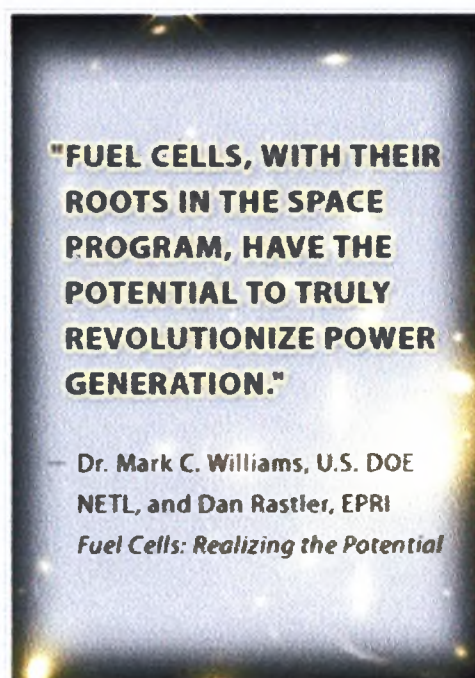


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ
ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΤΥΠΟΥ PEM:
ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ / ΝΕΡΟΥ
ΔΙΑΜΕΣΟΥ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ**



ΚΑΚΛΙΔΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

ΚΟΥΤΛΑ ΙΩΑΝΝΑ

ΒΟΛΟΣ ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2005



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗΣ & ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»**

Αριθ. Εισ.: 3602/1
Ημερ. Εισ.: 13-10-2005
Δωρεά: Συγγραφείς
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ – ΜΜΒ
2005
ΚΑΚ

© 2005 Κακλίδης Νικόλαος, Κούτλα Ιωάννα

Η έγκριση της διπλωματικής εργασίας από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας 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 Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας	Μηχανολόγων	Μηχανικών
Δεύτερος Εξεταστής	Δρ. Ανδρίτσος Νικόλαος Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας	Μηχανολόγων	Μηχανικών
Τρίτος Εξεταστής	Δρ. Σταπουντζής Ερρίκος Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας	Μηχανολόγων	Μηχανικών

Ευχαριστίες

Πρώτα απ' όλα, θέλουμε να ευχαριστήσουμε τον επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας μας, Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Τσιακάρα Παναγιώτη, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια της δουλειάς μας. Επίσης, είμαστε ευγνώμονες στα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της διπλωματικής εργασίας μας, καθηγητές κκ. Ανδρίτσο Νικόλαο και Σταπουντζή Ερρίκο για την προσεκτική ανάγνωση της εργασίας μας και για τις πολύτιμες υποδείξεις τους. Ευχαριστούμε τους υποψήφιους διδάκτορες Κόντου Σωτηρία, Λεοντίδη Βλάση, Στεργιόπουλο Βάιο και Ανδρεάδη Γεώργιο για την πολύτιμη βοήθειά τους. Ευχαριστούμε την επιστημονική συνεργάτη Shuqin Song για την πολύτιμη βοήθεια και τις υποδείξεις της. Ευχαριστούμε τους φίλους και συμφοιτητές μας για την ηθική υποστήριξή τους. Πάνω απ' όλα, είμαστε ευγνώμονες στους γονείς μας, για την ολόψυχη αγάπη και υποστήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια.

Κακλίδης Νικόλαος

Κούτλα Ιωάννα

Περιεχόμενα

Περιεχόμενα.....	i
Κατάλογος Σχημάτων.....	v
Κατάλογος Πινάκων.....	ix
Πρόλογος.....	x
Κεφάλαιο 1: Ενέργεια και Περιβάλλον.....	1
1.1 Εισαγωγή.....	1
1.2 Ενέργεια.....	2
1.3 Περιβάλλον.....	2
1.4 Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας.....	4
1.5 Η Βιομάζα ως Ανανεώσιμη Πηγή Ενέργειας.....	6
Βιβλιογραφία.....	9
Κεφάλαιο 2: Κυψελίδες Καυσίμου.....	10
2.1 Εισαγωγή.....	10
2.2 Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημείας.....	11
2.2.1 Ηλεκτρολύτες.....	11
2.2.2 Αγωγοί ηλεκτρικού ρεύματος.....	12
2.2.3 Ημιστοιχείο ή ηλεκτρόδιο.....	12
2.2.4 Ηλεκτροχημικό στοιχείο.....	13
2.2.5 Ηλεκτρολυτικά στοιχεία.....	13
2.2.6 Γαλβανικά στοιχεία.....	14
2.3 Κυψελίδες Καυσίμου.....	14
2.3.1 Γενικά στοιχεία.....	14
2.3.2 Πλεονεκτήματα / Μειονεκτήματα κυψελίδων καυσίμου.....	17
2.4 Θερμοδυναμική Ανάλυση.....	18
2.5 Ηλεκτροχημική Κινητική.....	19
2.6 Το Φαινόμενο της Υπέρτασης στις Κυψελίδες Καυσίμου.....	20
2.7 Δυναμικό Κυψελίδας Καυσίμου.....	22
2.8 Είδη Κυψελίδων Καυσίμου.....	25

2.9 Καύσιμα Κυψελίδων Καυσίμου.....	29
2.9.1 Υδρογόνο.....	29
2.9.2 Φυσικό αέριο.....	30
2.9.3 Μεθανόλη.....	31
2.9.4 Αιθανόλη.....	31
2.10 Εφαρμογές Κυψελίδων Καυσίμου.....	32
2.10.1 Οχήματα.....	32
2.10.2 Φορητές εφαρμογές.....	34
2.10.3 Μη κινητές εφαρμογές.....	35
Βιβλιογραφία.....	35

Κεφάλαιο 3: Κυψελίδες Καυσίμου Πολυμερικής Μembrάνης

(PEMFC).....	37
3.1 Εισαγωγή.....	37
3.2 Δομή και Αρχές Λειτουργίας.....	41
3.3 Ηλεκτρολύτης Πολυμερικής Μembrάνης.....	43
3.4 Ηλεκτρόδια.....	46
3.5 Πορώδες Στρώμα (Backing Layer).....	49
3.6 Δίσκοι Πεδίου Ροής (Flow Field Plates).....	50
3.7 Ηλεκτροχημική Συστοιχία.....	54
3.8 Συστήματα PEFC Άμεσης Τροφοδοσίας Αλκοόλης (Direct Alcohol Fuel Cells, DAFC).....	55
3.9 Συστήματα PEFC Άμεσης Τροφοδοσίας Μεθανόλης (Direct Methanol Fuel Cells, DMFC).....	56
3.10 Συστήματα PEFC Άμεσης Τροφοδοσίας Αιθανόλης (Direct Ethanol Fuel Cells, DMFC).....	61
3.11 Άλλα Στοιχεία.....	63
3.12 Εφαρμογές Συστημάτων PEFC.....	63
3.12.1 Μεταφορές.....	63
3.12.2 Μη κινητές εφαρμογές.....	64
3.12.3 Φορητές εφαρμογές.....	65

Βιβλιογραφία.....	65
Κεφάλαιο 4: Πειραματική Διάταξη.....	68
4.1 Εισαγωγή.....	68
4.2 Παρασκευή και Σύνθεση του ΜΕΑ.....	69
4.3 Πειραματική Διάταξη Κυψελίδας Καυσίμου.....	71
4.4 Σύστημα Τροφοδοσίας και Εξόδου.....	75
4.5 Ψηφιακό Ροόμετρο Μάζας.....	75
4.6 Σύστημα Ελέγχου Θερμοκρασίας.....	76
4.7 Συμπυκνωτής.....	77
4.8 Ροόμετρο Φυσαλίδας.....	77
4.9 Σύστημα Κυψελίδας.....	77
4.10 Σύστημα Ανάλυσης.....	78
4.11 Βαθμονόμηση – Σφάλματα.....	80
Βιβλιογραφία.....	81
Κεφάλαιο 5: Πειραματικά Αποτελέσματα.....	82
5.1 Εισαγωγή.....	82
5.2 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση.....	83
5.2.1 Διαπερατότητα Νερού.....	83
5.2.2 Διαπερατότητα Αιθανόλης.....	87
5.3 Σύντομη Ανασκόπηση της Πειραματικής Διαδικασίας.....	89
5.4 Διαπερατότητα του Νερού Διαμέσου της Πολυμερικής Μεμβράνης (water crossover).....	89
5.5 Διαπερατότητα της Αιθανόλης Διαμέσου της Πολυμερικής Μεμβράνης (ethanol crossover).....	97
5.6 Σύγκριση Ρυθμών Διαπερατότητας Νερού/Αιθανόλης.....	105
5.7 Συμπεράσματα.....	111
Βιβλιογραφία.....	112
Κεφάλαιο 6: Προσομοίωση Πειραματικών Αποτελεσμάτων.....	112
6.1 Εισαγωγή.....	112

6.2	Προσδιορισμός του Συντελεστή Διάχυσης του Νερού D_w από αναφορές στη Βιβλιογραφία.....	113
6.3	Προσδιορισμός του Συντελεστή Διάχυσης του Νερού D_w από το Νόμο του Fick.....	122
	Βιβλιογραφία.....	128
6.4	Συμπεράσματα.....	129
	Παράρτημα.....	130

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1.1:	Το Ενεργειακό ισοζύγιο της γης.....	3
Σχήμα 1.2:	Ενεργειακές απαιτήσεις σε παγκόσμια κλίμακα	4
Σχήμα 1.3:	Τυπική συστοιχία φωτοβολταϊκών.....	5
Σχήμα 1.4:	Δίπτερες (δεξιά) και μονόπτερες (αριστερά) ανεμογεννήτριες.....	5
Σχήμα 1.5:	Γεωθερμικό πεδίο.....	6
Σχήμα 1.6:	Κύκλος ζωής της βιομάζας.....	9
Σχήμα 2.1:	Ηλεκτρολυτικό κελί καυσίμου.....	13
Σχήμα 2.2:	Κυψελίδα καυσίμου με H_2 ως καύσιμο και O_2 ως οξειδωτικό.....	16
Σχήμα 2.3:	Διάγραμμα ενέργειας για μια απλή εξωθερμική αντίδραση.....	16
Σχήμα 2.4:	Σύγκριση της απόδοσης κελιού καυσίμου και θερμικής μηχανής (Carnot).....	19
Σχήμα 2.5:	Καμπύλες υπέρτασης και ισχύος για κυψελίδα καυσίμου.....	23
Σχήμα 2.6:	Γραφική παράσταση δυναμικού/ρεύματος για κυψελίδες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας.....	24
Σχήμα 2.7:	Ο κύκλος ζωής της αιθανόλης.....	32
Σχήμα 2.8:	FCHV 4 της Toyota.....	33
Σχήμα 2.9:	Φορητός υπολογιστής με DMFC.....	34
Σχήμα 2.10:	Κτίριο Durst.....	35
Σχήμα 3.1:	α) Σχηματική απεικόνιση της δομής ενός PEMFC β) Αρχή λειτουργίας ενός PEMFC.....	40
Σχήμα 3.2:	Κυψελίδα καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης.....	41
Σχήμα 3.3:	Δομή του πολυαιθυλενίου.....	44
Σχήμα 3.4:	Δομή του PTFE.....	44
Σχήμα 3.5:	Δομή ηλεκτροδίου ενός PEM.....	49
Σχήμα 3.6:	Πορώδες στρώμα.....	50
Σχήμα 3.7:	Δίσκος πεδίου ροής.....	51
Σχήμα 3.8:	Δίσκοι πεδίου ροής από γραφίτη.....	52
Σχήμα 3.9:	Σχηματισμοί των διατάξεων διασύνδεσης.....	53
Σχήμα 3.10:	Ηλεκτροχημική συστοιχία.....	54
Σχήμα 4.1:	Συμβατική μέθοδος παρασκευής ηλεκτροδίων.....	70
Σχήμα 4.2:	Μέθοδος μεταφοράς ηλεκτροδίων.....	70
Σχήμα 4.3:	Πειραματική διάταξη.....	72

Σχήμα 4.4:	Αντλία kd Scientific dual-syringe pump series 200.....	73
Σχήμα 4.5:	Κυψελίδα με το σύστημα θέρμανσης.....	74
Σχήμα 4.6:	Απεικόνιση της κυψελίδας καυσίμου PEMFC της πειραματικής Διάταξης.....	78
Σχήμα 5.1:	Μεταφορά νερού σε κυψελίδα καυσίμου.....	83
Σχήμα 5.2:	Μεταφορά νερού διαμέσου της μεμβράνης Nafion [®]	84
Σχήμα 5.3:	(α) Η μεταβολή του συντελεστή διάχυσης D_{H_2O} του νερού σε μεμβράνη Nafion [®] -117 σε σχέση με την περιεκτικότητά της σε νερό, σε κατάσταση πλήρους ενυδάτωσης. (β) Η μεταβολή του συντελεστή διάχυσης D_{H_2O} του νερού σε σχέση με την αγωγιμότητα της μεμβράνης k	86
Σχήμα 5.4:	Πειραματικά και υπολογιστικά δεδομένα για το ρυθμό διαπερατότητας του νερού συναρτήσει της ροής του αερίου στην κάθοδο.....	86
Σχήμα 5.5:	Το πορώδες της μεμβράνης και ο ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης στους 75°C για διαφορετικές συγκεντρώσεις αιθανόλης.....	87
Σχήμα 5.6:	Επίδραση της συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος της μεθανόλης και της αιθανόλης στη διαπερατότητά τους διαμέσου της μεμβράνης Nafion [®] -115 στους 75°C. Ροή υδατικών διαλυμάτων: 1.0mL/min, $P_{N_2} = 2$ atm, $F_{N_2} = 290$ mL/min.....	88
Σχήμα 5.7:	Μακροσκοπική διόγκωση της μεμβράνης Nafion.....	88
Σχήμα 5.8:	Ρυθμός διαπερατότητας του νερού συναρτήσει της συγκέντρωσης της αιθανόλης στο μίγμα τροφοδοσίας της ανόδου, για διάφορες θερμοκρασίες λειτουργίας της κυψελίδας.....	92
Σχήμα 5.9:	Ρυθμός διαπερατότητας του νερού συναρτήσει της συγκέντρωσης της αιθανόλης στο μίγμα τροφοδοσίας της ανόδου για διάφορες ροές αερίου στην κάθοδο και για σταθερή θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας.....	93
Σχήμα 5.10:	Ρυθμός διαπερατότητας του νερού συναρτήσει της ροής του αερίου της καθόδου για διάφορες θερμοκρασίες λειτουργίας της κυψελίδας.....	94
Σχήμα 5.11:	Ρυθμός διαπερατότητας του νερού συναρτήσει της θερμοκρασίας λειτουργίας της κυψελίδας για διάφορες ροές αερίου στην κάθοδο...	95
Σχήμα 5.12:	Διαγράμματα Arrhenius για υδατικά διαλύματα αιθανόλης για διαφορετικές ροές αερίου στην κάθοδο.....	96
Σχήμα 5.13:	Ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης συναρτήσει της συγκέντρωσης της αιθανόλης στο μίγμα τροφοδοσίας της ανόδου, για διάφορες θερμοκρασίες	

	λειτουργίας της κυψελίδας.....	100
Σχήμα 5.14:	Ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης συναρτήσει της συγκέντρωσης της αιθανόλης στο μίγμα τροφοδοσίας της ανόδου για διάφορες ροές αερίου στην κάθοδο και για σταθερή θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας.....	101
Σχήμα 5.15:	Ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης συναρτήσει της ροής του αερίου της καθόδου για διάφορες θερμοκρασίες λειτουργίας της κυψελίδας....	102
Σχήμα 5.16:	Ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης συναρτήσει της θερμοκρασίας λειτουργίας της κυψελίδας για διάφορες ροές αερίου στην κάθοδο.....	103
Σχήμα 5.17:	Διαγράμματα Arrhenius για υδατικά διαλύματα αιθανόλης για διαφορετικές ροές αερίου στην κάθοδο.....	104
Σχήμα 5.18:	Σύγκριση ρυθμού διαπερατότητας νερού/αιθανόλης για σταθερή ροή αερίου στην κάθοδο σε διαφορετικές θερμοκρασίες.....	106
Σχήμα 5.19:	Ρυθμός διαπερατότητας του καθαρού νερού πριν και μετά την έκθεση της μεμβράνης σε υδατικό διάλυμα αιθανόλης, συναρτήσει της θερμοκρασίας....	107
Σχήμα 5.20:	Ρυθμός διαπερατότητας νερού πριν και μετά την έκθεση της μεμβράνης σε υδατικό διάλυμα αιθανόλης συγκέντρωσης 1M, συναρτήσει της θερμοκρασίας.....	108
Σχήμα 5.21:	Ρυθμός διαπερατότητας αιθανόλης πριν και μετά την έκθεση της μεμβράνης σε υδατικό διάλυμα αιθανόλης συγκέντρωσης 1M, συναρτήσει της θερμοκρασίας.....	109
Σχήμα 5.22:	Παρατήρηση της διάταξης ηλεκτροδίου/μεμβράνης σε οπτικό μικροσκόπιο.....	110
Σχήμα 5.23:	Παρατήρηση της μεμβράνης σε οπτικό μικροσκόπιο.....	110
Σχήμα 6.1:	Πλάγια όψη της κυψελίδας καυσίμου.....	114
Σχήμα 6.2:	Τρισδιάστατη απεικόνιση του καναλιού ροής.....	114
Σχήμα 6.3:	Συντελεστής $D_{w,F}$ όπως υπολογίστηκε από τους Fuller, Nguyen και White και Zawodzinski et al.....	117
Σχήμα 6.4:	Συντελεστής διάχυσης του νερού με βάση τις μετρήσεις των Zawodsinski et al. και σύγκριση με τα πειραματικά αποτελέσματα.....	119
Σχήμα 6.5:	Συντελεστής διάχυσης του νερού με βάση τις μετρήσεις των Fuller et al. και σύγκριση με τα πειραματικά αποτελέσματα.....	120
Σχήμα 6.6:	Συντελεστής διάχυσης του νερού με βάση τις μετρήσεις των Nguyen and White et al. [11] και σύγκριση με τα πειραματικά αποτελέσματα.....	121
Σχήμα 6.7:	Διαγράμματα Arrhenius για το συντελεστή διάχυσης του νερού που	

	προκύπτει από το νόμο του Fick.....	124
Σχήμα 6.8:	Ρυθμός διαπερατότητας του νερού συναρτήσει της συγκέντρωσης της αιθανόλης σε διαφορετικές ροές He στην κάθοδο.....	125
Σχήμα 6.9:	Ρυθμός διαπερατότητας του νερού συναρτήσει της συγκέντρωσης της αιθανόλης σε διαφορετικές θερμοκρασίες.....	126
Σχήμα 6.10:	Σύγκριση θεωρητικών και πειραματικών αποτελεσμάτων για το ρυθμό διαπερατότητας του νερού σε διαφορετικές θερμοκρασίες και ροή He στην κάθοδο ίση με 320 ml/min.....	127

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.1: Τυπική σύσταση της βιομάζας.....	7
Πίνακας 2.1: Είδη κυψελίδων καυσίμου.....	25
Πίνακας 3.1: Θερμοδυναμικά δεδομένα για την ηλεκτροχημική οξείδωση αλκοολών σε Κ.Σ.....	58
Πίνακας 5.1: Καθαρός συντελεστής ηλεκτροοσμωτικής δύναμης.....	84
Πίνακας 5.2: Ενέργεια ενεργοποίησης του νερού σε kJ/mol.....	91
Πίνακας 5.3: Πορώδες της μεμβράνης Nafion® - 115 παρουσία υδατικών διαλυμάτων αιθανόλης διαφορετικών συγκεντρώσεων.....	98
Πίνακας 5.4: Ενέργεια ενεργοποίησης της αιθανόλης σε kJ/mol.....	99
Πίνακας 6.1: Ενέργεια ενεργοποίησης του νερού...	122

Πρόλογος

Στην παρούσα εργασία μελετάται μια κυψελίδα καυσίμου τύπου PEM που τροφοδοτείται απευθείας με υδατικά διαλύματα αιθανόλης. Η μελέτη αφορά στη διαπερατότητα της διάταξης ηλεκτροδίου/μεμβράνης σε νερό και αιθανόλη.

Η τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου έχει συγκεντρώσει το ενδιαφέρον μεγάλου τμήματος της επιστημονικής κοινότητας τα τελευταία χρόνια, καθώς αποτελούν μια εναλλακτική λύση για τα ενεργειακά προβλήματα που αντιμετωπίζει ο πλανήτης.

Αρχικά παρουσιάζεται η σημερινή ενεργειακή κατάσταση και τα περιβαλλοντικά προβλήματα που έχει προκαλέσει η χρήση των ορυκτών καυσίμων. Γίνεται αναφορά στα εναλλακτικά καύσιμα και τις εναλλακτικές τεχνολογίες που αναπτύσσονται και στη σταδιακή διάδοση της χρήσης τους.

Στη συνέχεια, γίνεται διεξοδική ανάλυση των κυψελίδων καυσίμου τόσο από ανατομικής όσο και από φυσιολογικής άποψης, με ιδιαίτερη αναφορά στις αρχές και στους νόμους που διέπουν τη λειτουργία τους, στους διάφορους τύπους που έχουν αναπτυχθεί, καθώς και στα πεδία εφαρμογών τους.

Στο Κεφάλαιο 3 δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στην τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFC). Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται λεπτομερώς τα βασικά χαρακτηριστικά της δομής και λειτουργίας των κυψελίδων αυτών, εστιάζοντας αρκετά στα καύσιμα τροφοδοσίας τους.

Στο Κεφάλαιο 4 γίνεται αναλυτική παρουσίαση της πειραματικής διάταξης καθώς και της συνολικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων. Αναλύεται ο τρόπος παρασκευής και σύνθεσης της διάταξης ηλεκτροδίου/μεμβράνης και παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των πειραμάτων με περιγραφή των επιμέρους τμημάτων.

Στο Κεφάλαιο 5 αναλύονται τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες λειτουργίας, διαφορετικές τροφοδοσίες αερίου στην κάθοδο και διαφορετικές συγκεντρώσεις υδατικών μιγμάτων αιθανόλης. Οι εν λόγω

πειραματικές μετρήσεις είχαν σαν στόχο τη μελέτη της διαπερατότητας της διάταξης ηλεκτροδίου/μεμβράνης σε νερό και αιθανόλη.

Τέλος στο Κεφάλαιο 6 υπολογίζεται θεωρητικά ο συντελεστής διάχυσης του νερού, D_w με βάση αναφορές που υπάρχουν στη βιβλιογραφία αλλά και από το Νόμο του Fick.

Κεφάλαιο 1

Ενέργεια και Περιβάλλον

1.1 Εισαγωγή

Η ανάπτυξη της σημερινής τεχνολογικά ανεπτυγμένης κοινωνίας βασίζεται κατά κύριο λόγο στη χρήση των συμβατικών καυσίμων (ορυκτά καύσιμα) ιδιαίτερα στις αναπτυγμένες χώρες. Όμως τα συμβατικά καύσιμα αφενός είναι ανομοιόμορφα καταναμεμημένα στον πλανήτη, αφετέρου ποσοτικά περιορισμένα. Εξαιτίας αυτού, δόθηκε μεγάλη έμφαση στην έρευνα για την αξιοποίηση καθώς και τη χρήση φθηνών και αυτόχθονων ενεργειακών πόρων, όπως είναι οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

Μετά τις τελευταίες ενεργειακές κρίσεις της δεκαετίας του '70 και του '80, που επηρέασαν σημαντικά την παγκόσμια οικονομία, παρουσιάζεται ολοένα αυξημένο ενδιαφέρον των κατεξοχόν μη πετρελαιοπαραγωγών χωρών καθώς και αυτών με υψηλές ενεργειακές καταναλώσεις για την εξεύρεση νέων «καθαρότερων» ενεργειακών πηγών, όπως είναι οι ανανεώσιμες (υδροηλεκτρική, αιολική, ηλιακή, γεωθερμική ενέργεια και βιομάζα).

1.2 Ενέργεια

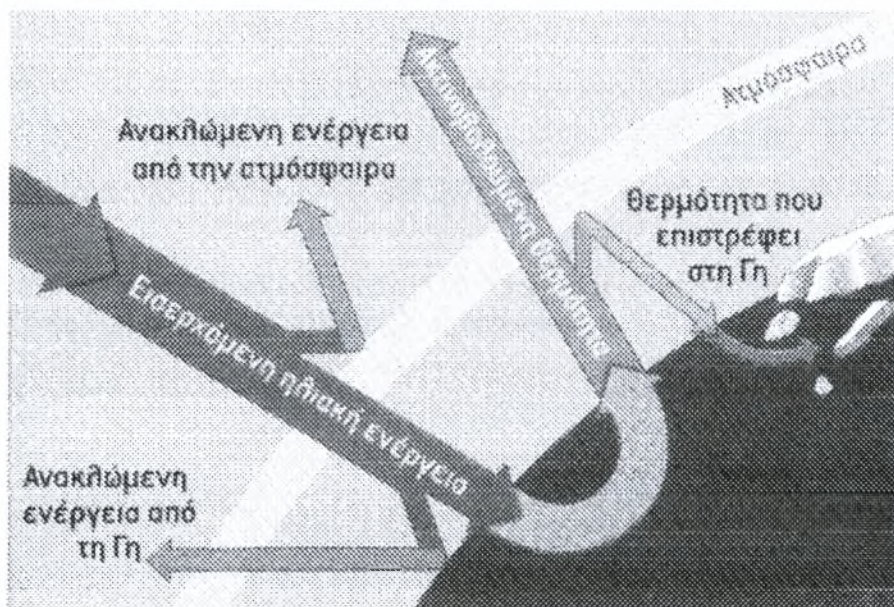
Το σημερινό επίπεδο ευημερίας οφείλεται, κατά ένα μεγάλο ποσοστό, στη φθηνή ενέργεια. Με την ενέργεια ο άνθρωπος ικανοποιεί το μεγαλύτερο μέρος των αναγκών του. Κάθε χώρα εξαρτάται άμεσα από τη διαθεσιμότητα και την τιμή της ενέργειας και οποιαδήποτε αλλαγή στις δύο αυτές παραμέτρους θα επέφερε αστάθεια στην οικονομία και στην ποιότητα ζωής. Η συνεχής αύξηση του πληθυσμού του πλανήτη και η συνεχής οικονομική ανάπτυξη φαίνεται να οδηγούν σε μια συνεχιζόμενη αύξηση στη ζήτηση και στην κατανάλωση ενέργειας. Τις τελευταίες δεκαετίες η κατανάλωση αυτή έχει αυξηθεί κατά 14%, ενώ προβλέπεται μια αύξηση της τάξης του 2% μέσα στα επόμενα χρόνια. Η υπερκατανάλωση, όμως, της ενέργειας επέφερε ριζικές περιβαλλοντικές αλλαγές. Τα περιβαλλοντικά προβλήματα έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον της κοινής γνώμης και της επιστημονικής κοινότητας.

Μια ακόμη συνιστώσα που πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι η εξαντλησιμότητα των συμβατικών καυσίμων (πετρέλαιο, γαιάνθρακας, φυσικό αέριο). Με τον όρο ορυκτό καύσιμο (fossil fuel) εννοείται οποιαδήποτε ουσία κατά την καύση της οποίας παράγεται θερμότητα ή έργο. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι ουσίες που έχουν δημιουργηθεί κατά την αποσύνθεση ζωικών και φυτικών οργανισμών. Βρίσκονται με τη μορφή κοιτασμάτων σχετικά κοντά στην επιφάνεια της γης και τα κυριότερα συστατικά τους είναι ο άνθρακας και το υδρογόνο. Σήμερα περισσότερο από το 90% των ενεργειακών πόρων που χρησιμοποιούνται προέρχονται από τα ορυκτά καύσιμα, που αναμένεται να επαρκέσουν για άλλα 80-100 χρόνια περίπου [1].

1.3 Περιβάλλον

Παρά το γεγονός ότι τα ορυκτά καύσιμα είναι η σημαντικότερη πηγή ενέργειας για τον άνθρωπο, η χρήση τους δεν είναι εντελώς ακίνδυνη. Ένα σημαντικό πρόβλημα που εμφανίστηκε είναι αυτό του φαινομένου του θερμοκηπίου. Τα κυριότερα αέρια του θερμοκηπίου είναι το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), το μεθάνιο (CH_4), τα οξείδια του αζώτου (NO_x), οι χλωροφθοράνθρακες (CFC) και το όζον (O_3) στην τροπόσφαιρα. Η αύξηση της συγκέντρωσής τους έχει ως αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας που εκπέμπεται από την επιφάνεια της γης στην ατμόσφαιρα, με επακόλουθο την αύξηση της θερμοκρασίας

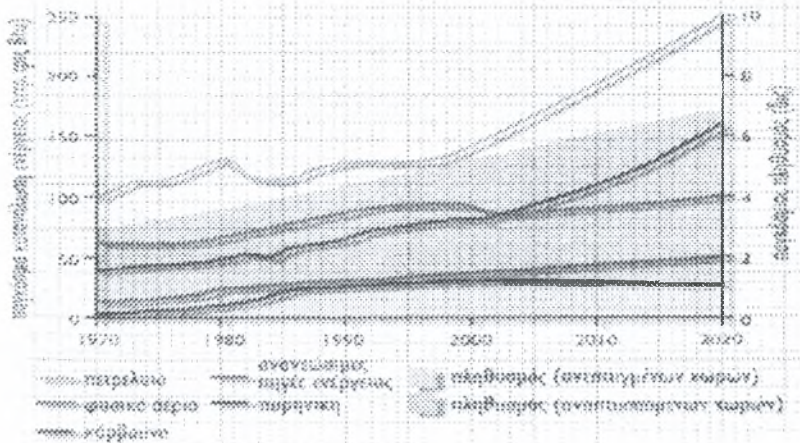
της γης. Η καύση των ορυκτών καυσίμων είναι υπεύθυνη για το μεγαλύτερο μέρος εκπομπών του CO₂.



Σχήμα 1.1: Το Ενεργειακό ισοζύγιο της γης [2]

Άλλα προβλήματα που σχετίζονται με τη χρήση ορυκτών καυσίμων είναι η όξινη βροχή, που οφείλεται στις εκπομπές οξειδίων του θείου και του αζώτου από την καύση του γαιάνθρακα και του πετρελαίου, το φωτοχημικό νέφος, που οφείλεται στις εκπομπές των αυτοκινήτων, η ρύπανση των υδάτινων πόρων, οι πετρελαιοκηλίδες στη θάλασσα ή τους ποταμούς και η θερμική ρύπανση.

Μπροστά στον κίνδυνο για επιπλέον επιβάρυνση του περιβάλλοντος από τους αέριους ρύπους και στην ανάγκη εύρεσης λύσης, η παγκόσμια κοινότητα συνέταξε το 1997 το πρωτόκολλο του Κυότο. Οι χώρες που επικύρωσαν το πρωτόκολλο δεσμεύτηκαν να μειώσουν μέχρι το 2012 τις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου στα επίπεδα του 95% των αντίστοιχων εκπομπών του 1990. Για την Ευρώπη προβλέπεται μείωση κατά 8% των εκπομπών του 1990. Στις 16 Φεβρουαρίου 2005 μετά και την υπογραφή της Ρωσίας, που καλύπτει το 17,4% της παγκόσμιας παραγωγής CO₂, το πρωτόκολλο του Κυότο τέθηκε σε ισχύ και είναι πλέον επιβεβλημένη η συμμόρφωση όλων των χωρών σε παγκόσμια κλίμακα σε όσα αυτό προβλέπει [1].



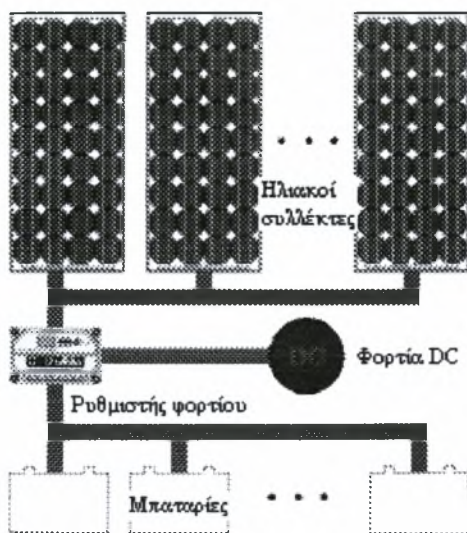
Σχήμα 1.2: Ενεργειακές απαιτήσεις σε παγκόσμια κλίμακα [2]

Λαμβάνοντας υπόψη τη μείωση των αποθεμάτων των ορυκτών καυσίμων καθώς και την επιβάρυνση του περιβάλλοντος λόγω της καύσης τους, οι οικονομικά ανεπτυγμένες χώρες στρέφουν τη δράση τους στην αναζήτηση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ).

1.4 Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας

Με τον όρο ανανεώσιμη πηγή ενέργειας (Α.Π.Ε.) χαρακτηρίζεται εκείνη η μορφή ενέργειας, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί με σταθερό και αξιόπιστο τρόπο. Στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας κατατάσσονται η ηλιακή, η αιολική, η υδροενέργεια, η παλιρροϊκή, η ενέργεια από τα κύματα, η θερμότητα από τους ωκεανούς, η γεωθερμία και η βιομάζα.

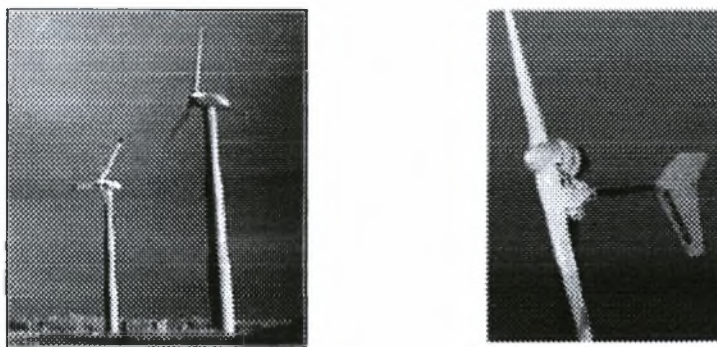
Ηλιακή είναι η ενέργεια που προέρχεται από τον ήλιο και αξιοποιείται μέσω τεχνολογιών που εκμεταλλεύονται τη θερμική και την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία του ήλιου με χρήση μηχανικών μέσων για τη συλλογή, αποθήκευση και διανομή της, όπως είναι τα φωτοβολταϊκά συστήματα/στοιχεία. Ένα τυπικό φωτοβολταϊκό σύστημα αποτελείται από: το φωτοβολταϊκό πλαίσιο, το σύστημα αποθήκευσης της ενέργειας (μπαταρίες), τα ηλεκτρονικά συστήματα που ελέγχουν την ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται και τη φωτοβολταϊκή συστοιχία. Εντούτοις η ηλιακή ενέργεια δεν μπορεί να αξιοποιηθεί πλήρως εξαιτίας της χρονικής διακύμανσης της ακτινοβολίας.



Σχήμα 1.3: Τυπική συστοιχία φωτοβολταϊκών [3]

Με τον όρο υδροενέργεια ή υδροηλεκτρική ενέργεια αναφέρεται η ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται από την πτώση του νερού ποταμών ή λιμνών. Η αξιοποίησή της γίνεται μέσω των υδροστροβίλων. Οι υδροηλεκτρικές εγκαταστάσεις μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με την ενεργό υψομετρική διαφορά του νερού, με την εγκατεστημένη ισχύ, με τον τύπο του υδροστροβίλου, τον τύπο του ταμιευτήρα και την τοποθεσία του. Η υδροενέργεια αποτελεί μια αξιόπιστη και πολύ αποδοτική (>85%) μορφή ενέργειας.

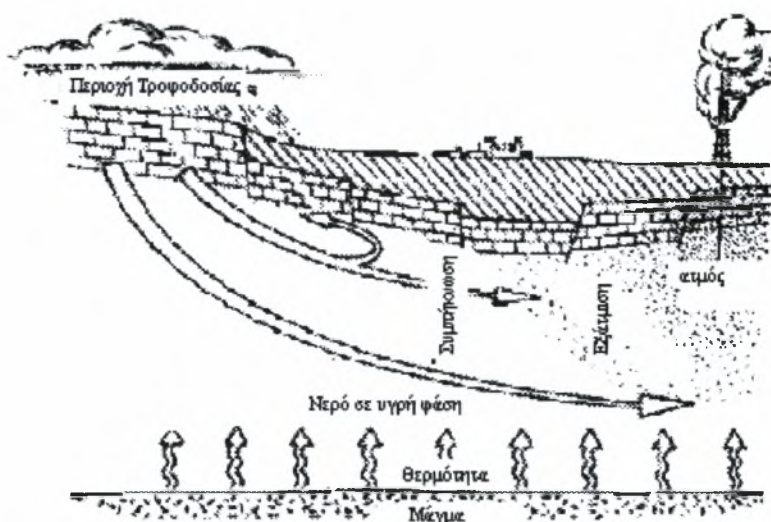
Αιολική ενέργεια είναι η ενέργεια του ανέμου που προέρχεται από τη μετακίνηση αερίων μαζών της ατμόσφαιρας. Οι ανεμογεννήτριες μέσω των οποίων αξιοποιείται η αιολική ενέργεια διακρίνονται σε δύο είδη: τις δίπτερες και τις τρίπτερες. Από τα σημαντικά μειονεκτήματα της συγκεκριμένης μορφής ενέργειας είναι η άμεση εξάρτησή της από την ύπαρξη ικανοποιητικών ταχυτήτων ανέμου.



Σχήμα 1.4: Δίπτερες (δεξιά) και μονόπτερες (αριστερά) ανεμογεννήτριες [2]

Για την εκμετάλλευση της παλιρροϊκής ενέργειας αξιοποιείται η μεταβολή του επιπέδου της θάλασσας η οποία οφείλεται στη βαρυτική επίδραση κυρίως της σελήνης και δευτερευόντως του ήλιου. Παλίρροιες ακόμη δημιουργούνται και από την περιστροφική κίνηση της γης. Η μέση τιμή της παλίρροιας παγκοσμίως ανέρχεται σε 0,58 m περίπου.

Η γεωθερμική ενέργεια προέρχεται από το εσωτερικό της γης είτε μέσω ηφαιστειακών εκροών είτε μέσω ρηγμάτων του υπεδάφους. Ανάλογα με τη θερμοκρασία των ανερχόμενων ρευστών η γεωθερμική ενέργεια χαρακτηρίζεται ως υψηλής ενθαλπίας ($T > 150^{\circ}\text{C}$), μέσης ενθαλπίας ($T = 100\text{-}150^{\circ}\text{C}$) και χαμηλής ενθαλπίας ($T < 100^{\circ}\text{C}$).



Σχήμα 1.5: Γεωθερμικό πεδίο [2]

1.5 Η Βιομάζα ως Ανανεώσιμη Πηγή Ενέργειας

Η βιομάζα ή αλλιώς πράσινη πηγή ενέργειας άρχισε να διαδραματίζει όλο και σημαντικότερο ρόλο στην κάλυψη των ενεργειακών αναγκών και θεωρείται μια ανεξάντλητη πηγή ενέργειας, η οποία είναι δυνατό να συμβάλλει στην κάλυψη των ενεργειακών αναγκών μετά την εξάντληση των αποθεμάτων του αργού πετρελαίου, του ορυκτού άνθρακα και του φυσικού αερίου [5].

Η βιομάζα αποτελεί μία από τις πλέον χρησιμοποιούμενες πηγές ενέργειας. Είναι αποτέλεσμα της φωτοσυνθετικής δραστηριότητας, κατά την οποία οι φυτικοί οργανισμοί χερσαίας ή υδρόβιας προέλευσης, μετασχηματίζουν την ηλιακή ενέργεια

σε οργανική ουσία χρησιμοποιώντας σαν βασικές πρώτες ύλες νερό, ανόργανα άλατα και διοξείδιο του άνθρακα με παράλληλη αποδέσμευση O_2 στην ατμόσφαιρα.

Ο όρος βιομάζα αναφέρεται σε όλα τα προϊόντα και υποπροϊόντα φυτικής και ζωικής προέλευσης και περιλαμβάνει:

- Τα προϊόντα και τα υποπροϊόντα της φυτικής, ζωικής, δασικής και αλιευτικής παραγωγής.
- Τα υποπροϊόντα τα οποία προέρχονται από τη βιομηχανική επεξεργασία των υλικών αυτών.
- Το οργανικό μέρος από τα αστικά λύματα και σκουπίδια.
- Τις φυσικές ύλες που προέρχονται είτε από φυσικά οικοσυστήματα, όπως αυτοφυή φυτά και δάση, είτε από ενεργειακές καλλιέργειες γεωργικών και δασικών ειδών, όπως το ζαχαροκάλαμο, το σόργο, ο μίσχανθος, ο ευκάλυπτος, η ιτιά κλπ.

Η τυπική σύσταση της βιομάζας δίνεται στον Πίν. 1.1.

Πίνακας 1.1: Τυπική σύσταση της βιομάζας [2]

ΣΤΟΙΧΕΙΟ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ %
Άνθρακας	49
Οξυγόνο	43
Υδρογόνο	6
Θείο	0,05
Στάχτη	0,95 (K, Na, Ca, Mg, Si, κλπ.)
Άζωτο	1

Η βιομάζα που παράγεται κάθε χρόνο στον πλανήτη μας υπολογίζεται ότι ανέρχεται σε 172 δις. τόνους ξηρού υλικού, το οποίο είναι ισοδύναμο με $2 \cdot 10^{11}$ τόνους ισοδύναμου άνθρακα με ενεργειακό περιεχόμενο $3 \cdot 10^{21}$ J . Η ενέργεια αυτή

είναι δεκαπλάσια από την ενέργεια που καταναλώνεται σε ολόκληρο τον κόσμο και ισούται με τα αποθέματα ορυκτής προέλευσης [4].

Το τεράστιο αυτό δυναμικό της βιομάζας παραμένει κατά το μεγαλύτερο μέρος ανεκμετάλλευτο, καθώς σύμφωνα με πρόσφατες εκτιμήσεις, καλύπτεται από αυτή μόνο το 1/7 της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας που ισοδυναμεί με 3 εκ. τόνους ισοδύναμου πετρελαίου την ημέρα. Η μη εμπορεύσιμη ενέργεια συμμετέχει με ποσοστό περίπου 85 % στην κάλυψη των ενεργειακών αναγκών του αγροτικού πληθυσμού της γης, δηλαδή σχεδόν του μισού πληθυσμού της.

Προφανώς, οι χώρες εκείνες που κυρίως καταναλώνουν την ενέργεια, η οποία προέρχεται από τη βιομάζα, είναι οι χώρες που βρίσκονται στο στάδιο της ανάπτυξης. Για παράδειγμα στην Αφρική το 65 % της ενέργειας προέρχεται από βιομάζα, στην Ινδία το 50 % και στη Λατινική Αμερική το 45 %.

Οι μέθοδοι ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας μπορούν να διακριθούν σε θερμοχημικές (ξηρές), βιοχημικές (υγρές) και μηχανικές. Η επιλογή της μεθόδου μετατροπής της βιομάζας προσδιορίζεται από τα βασικά στοιχεία της, όπως είναι η σχέση άνθρακα-αζώτου (C/N) και η περιεχόμενη υγρασία των υπολειμμάτων την ώρα της συλλογής. Η μηχανική διεργασία αφορά μόνο τα είδη βιομάζας που περιέχουν έλαια.

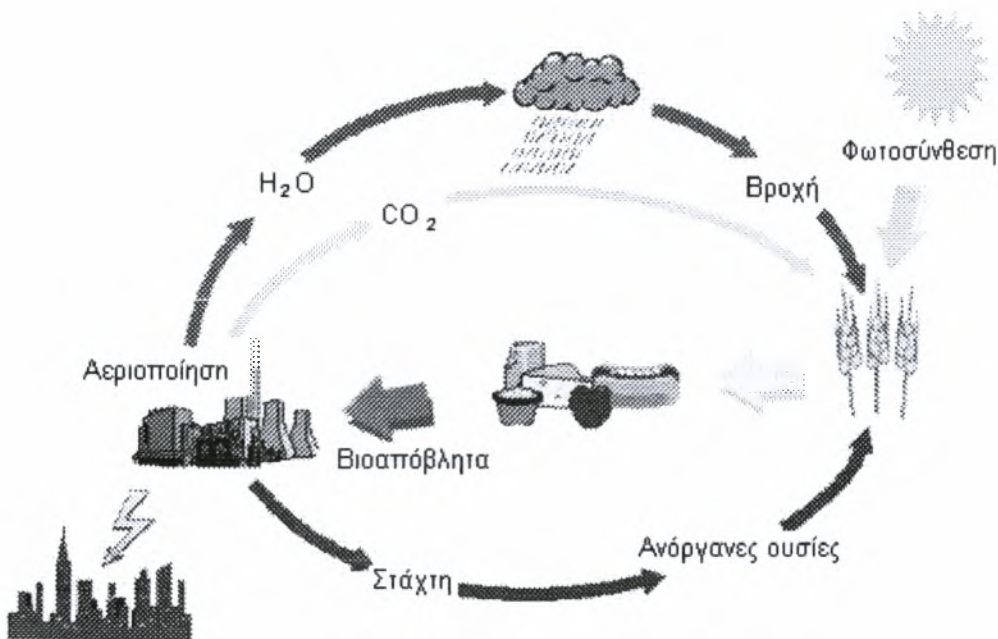
Οι θερμοχημικές διεργασίες περιλαμβάνουν αντιδράσεις, οι οποίες εξαρτώνται από τη θερμοκρασία για διαφορετικές συνθήκες οξείδωσης. Οι συγκεκριμένες διεργασίες χρησιμοποιούνται για τα είδη της βιομάζας με σχέση C/N > 30 και περιεκτικότητα σε υγρασία μικρότερη από 50%, δηλαδή για κυταρινικά και ξυλώδη προϊόντα και υπολείμματα και συνοψίζονται στις :

1. Πυρόλυση.
2. Απευθείας καύση.
3. Αεριοποίηση.
4. Υδρογονοδιάσπαση.

Στις βιοχημικές διεργασίες συγκαταλέγονται οι διεργασίες:

1. Αερόβιας ζύμωσης.
2. Αναερόβιας ζύμωσης.
3. Αλκοολικής ζύμωσης.

Το μέσο ενεργειακό περιεχόμενο της βιομάζας είναι περίπου 16 MJ ανά κιλό ξηρής ουσίας και ενεργειακά ισοδυναμεί με 0,4 kg πετρελαίου.



Σχήμα 1.6: Κύκλος ζωής της βιομάζας [8]

Βιβλιογραφία

1. Ν. Ανδρίτσος, Ενεργειακή Οικονομία, Διδακτικές Σημειώσεις, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Βόλος 2004
2. www.physics4u.gr
3. www.cres.gr
4. www.bioproducts-bioenergy.gov
5. Ιωάννης Κ.Καλδέλλης, Κοσμάς Α Καββαδίας, "Εργαστηριακές Εφαρμογές Ήπιων Μορφών Ενέργειας", Εκδόσεις ΑΘ.ΣΤΑΜΟΥΛΗΣ, σελ. 313-316.
6. Μ.Φυτίκας, Ν.Ανδριτσος, «Γεωθερμία», Εκδόσεις Τζιόλα.
7. Παναγιώτης Τσιακάρας, Σημειώσεις στο μάθημα "Προηγμένα συστήματα μετατροπής ενέργειας", Βόλος 2000
8. www.ncl.ac.uk/pim/biomass.htm

Κεφάλαιο 2

Κυψελίδες Καυσίμου

2.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται αναλυτικά η γενική θεωρία των κυψελίδων καυσίμου. Αρχικά, γίνεται μια σύντομη εισαγωγή σε βασικές έννοιες της ηλεκτροχημείας, των οποίων η κατανόηση κρίνεται απαραίτητη για την εξοικείωση του αναγνώστη στο πεδίο της συγκεκριμένης τεχνολογίας. Στη συνέχεια, αναλύονται τα μορφολογικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά των κυψελίδων καυσίμου. Γίνεται λεπτομερής παρουσίαση της θερμοδυναμικής τους και της ηλεκτροχημικής κινητικής τους, με περιγραφή των αντίστοιχων νόμων που διέπουν τη λειτουργία τους, καθώς και των διαφόρων τύπων κυψελίδων και των αντίστοιχων χαρακτηριστικών τους. Τέλος, καταγράφονται τα πεδία εφαρμογής τους, που περιλαμβάνουν κινητές (αυτοκίνητα, λεωφορεία), μη κίνητες (νοσοκομεία, βιομηχανίες) και φορητές (υπολογιστές, κινητή τηλεφωνία) μονάδες παραγωγής ενέργειας, με αναφορές στις τελευταίες εξελίξεις ανά τον κόσμο, καθώς και στις μελλοντικές προοπτικές ανάπτυξής τους.

2.2 Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημείας

2.2.1 Ηλεκτρολύτες

Ηλεκτρολύτης ή ηλεκτρολυτική ουσία είναι η ουσία τα μόρια της οποίας είτε σε μορφή τήγματος είτε διαλύματος είναι δυνατό να διασπαστούν σε φορτισμένα σωματίδια. Τα φορτισμένα σωματίδια που προκύπτουν με αυτόν τον τρόπο ονομάζονται ιόντα και διακρίνονται σε ανιόντα (αυτά που φέρουν αρνητικό φορτίο) και κατιόντα (αυτά που είναι θετικά φορτισμένα). Τους όρους αυτούς εισήγαγε για πρώτη φορά ο M. Faraday (1834) και είναι τόσο επιτυχείς που ουδέποτε έγινε προσπάθεια αλλαγής τους [1].

Ανάλογα με τη μοριακή τους δομή, οι ηλεκτρολύτες διακρίνονται σε γνήσιους και δυναμικούς. *Γνήσιοι* ονομάζονται οι ηλεκτρολύτες στους οποίους τα ιόντα προϋπάρχουν στο πλέγμα ως δομικά στοιχεία (στερεά κρυσταλλικά σώματα, άλατα, στερεά οξέα) και οι οποίοι εμφανίζουν αγωγιμότητα όχι μόνο στην υγρή αλλά και στη στερεή κατάσταση. Στους *δυναμικούς* ηλεκτρολύτες τα ιόντα δεν προϋπάρχουν στο μόριο (ανόργανα και οργανικά οξέα, βάσεις) αλλά δημιουργούνται κατά το σχηματισμό ηλεκτρολυτικού διαλύματος, ως αποτέλεσμα κάποιας χημικής δράσης. Οι συγκεκριμένοι ηλεκτρολύτες δεν παρουσιάζουν αγωγιμότητα σε καθαρή κατάσταση.

Τα ελεύθερα ιόντα δημιουργούνται από έναν ηλεκτρολύτη μέσω μιας φυσικοχημικής διεργασίας που ονομάζεται *ηλεκτρολυτική διάσταση* και επιτυγχάνεται με δύο τρόπους:

- Με τήξη γνήσιων ηλεκτρολυτών και δημιουργία ηλεκτρολυτικών τμημάτων.
- Με διάλυση γνήσιων ή δυναμικών ηλεκτρολυτών σε διαλύματα με μεγάλη διηλεκτρική σταθερά (π.χ. το νερό) και δημιουργία ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων που λέγονται και ηλεκτρολυτικοί αγωγοί.

Η διάλυση γνήσιων ηλεκτρολυτών σε διαλύματα με μεγάλη διηλεκτρική σταθερά έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη διάστασή τους σε ιόντα. Κατά τη διάλυση, όμως, των δυναμικών ηλεκτρολυτών δημιουργείται ισορροπία ανάμεσα στα αδιάστατα μόρια του ηλεκτρολύτη και στα ιόντα του. Όταν η διάσταση είναι μερική οι ηλεκτρολύτες ονομάζονται *ασθενείς*. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα περισσότερα ανόργανα και οργανικά οξέα, οι βάσεις, οι φαινόλες κ.α., σε διαλύτη το νερό. Όταν η

διάσταση είναι πλήρης οι ηλεκτρολύτες ονομάζονται *ισχυροί* και σ' αυτούς συγκαταλέγονται τα περισσότερα άλατα [1].

2.2.2 Αγωγοί ηλεκτρικού ρεύματος

Οι αγωγοί του ηλεκτρικού ρεύματος διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

- Τους ηλεκτρονικούς αγωγούς ή αγωγούς πρώτου είδους, όπου οι φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος είναι τα ηλεκτρόνια.
- Τους ηλεκτρολυτικούς αγωγούς ή αγωγούς δεύτερου είδους, όπου το φορτίο άγεται από τα ιόντα.

Οι αγωγοί δεύτερου είδους ονομάζονται και ιοντικοί αγωγοί. Σε αυτούς ανήκουν τα διαλύματα ηλεκτρολυτών, τα ηλεκτρολυτικά τήγματα, οι στερεοί ηλεκτρολύτες και τα κolloειδή συστήματα διασποράς. Σε σύγκριση με τα μέταλλα, η αγωγιμότητά τους είναι μικρή και αυξάνεται με τη θερμοκρασία λόγω ελάττωσης του συντελεστή ιξώδους του συστήματος, αφού η τριβή αντιτίθεται στην κίνηση των ιόντων. Εξάλλου, η μεταφορά φορτίου στην περίπτωση αυτή συνδέεται με τη μεταφορά μάζας, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα την αλλοίωσή τους κατά τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος [1].

2.2.3 Ημιστοιχείο ή ηλεκτρόδιο

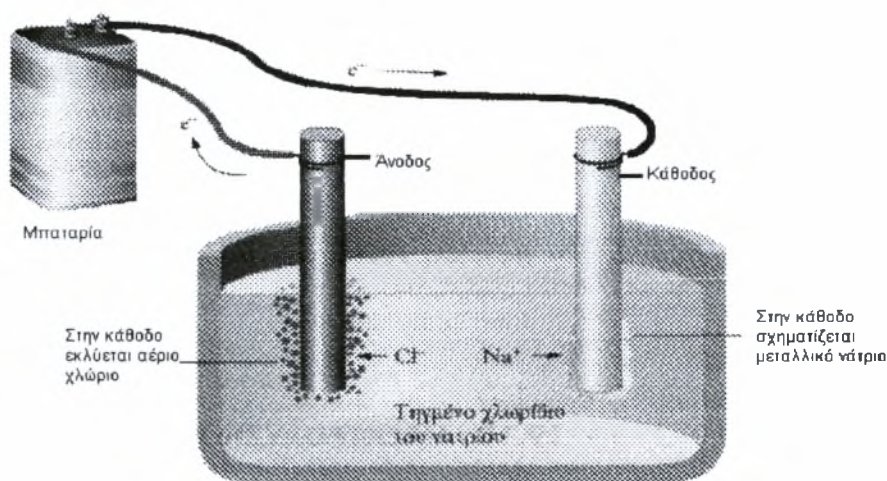
Όταν ένα ηλεκτροχημικό σύστημα αποτελείται από δύο τουλάχιστον φάσεις ανάμεσα στις οποίες μπορεί να λάβει χώρα μεταφορά φορτίου, τότε το σύστημα αποτελεί ένα *ημιστοιχείο* ή *ηλεκτρόδιο*. Η μία φάση πρέπει υποχρεωτικά να είναι αγωγός πρώτου είδους, π.χ. ένα μεταλλικό έλασμα, και ονομάζεται ηλεκτρόδιο, ενώ η άλλη πρέπει να είναι αγωγός δεύτερου είδους, μέσα στον οποίο λαμβάνει χώρα η ηλεκτροδιακή δράση. Τα ημιστοιχεία είναι συνδυασμοί στερεών (συνήθως μεταλλικών) ηλεκτροδίων και ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων στη διεπιφάνεια των οποίων δημιουργούνται ηλεκτρικές διπλοστοιβάδες και εμφανίζεται διαφορά δυναμικού, που ονομάζεται δυναμικό του ηλεκτροδίου [1].

2.2.4 Ηλεκτροχημικό στοιχείο

Το ηλεκτροχημικό στοιχείο είναι ένα σύστημα που αποτελείται από ηλεκτρόδια εμβαπτισμένα σε ηλεκτρολύτη, όπου μια ηλεκτροχημική αντίδραση είτε καταναλώνει είτε παράγει ηλεκτρικό ρεύμα. Στην πρώτη περίπτωση, το στοιχείο ονομάζεται *ηλεκτρολυτικό* και είναι ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο στο οποίο το ηλεκτρικό ρεύμα αναγκάζει μία κατά τα άλλα αυθόρμητη αντίδραση να λάβει χώρα. Στη δεύτερη περίπτωση, το στοιχείο ονομάζεται *γαλβανικό* και σ' αυτό λαμβάνει χώρα η παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος μέσω μιας αυθόρμητης αντίδρασης [1].

2.2.5 Ηλεκτρολυτικά στοιχεία

Η διεργασία για την πρόκληση μιας χημικής μεταβολής σε ένα ηλεκτρολυτικό στοιχείο ονομάζεται *ηλεκτρόλυση*. Ένα απλό ηλεκτρολυτικό στοιχείο απεικονίζεται στο Σχήμα 2.1.



Σχήμα 2.1: Ηλεκτρολυτικό στοιχείο [5]

Τα σύρματα μιας μπαταρίας συνδέονται με τα ηλεκτρόδια που είναι εμβαπτισμένα σε τήγμα χλωριούχου νατρίου. Στο ηλεκτρόδιο που συνδέεται με τον αρνητικό πόλο της μπαταρίας σχηματίζονται σφαιρίδια μεταλλικού νατρίου, ενώ στο άλλο ηλεκτρόδιο εκλύεται αέριο χλώριο. Οι ημιαντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:



Ως άνοδος χαρακτηρίζεται το ηλεκτρόδιο στο οποίο πραγματοποιείται η οξειδωση και ως κάθοδος αυτό στο οποίο γίνεται η αναγωγή. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης τηγμένου NaCl η αναγωγή των ιόντων Na^+ προς Na γίνεται στην κάθοδο και η οξειδωση των ιόντων Cl^- προς Cl_2 στην άνοδο. Η ηλεκτρόλυση του τηγμένου NaCl χρησιμοποιείται βιομηχανικά για την παραγωγή μεταλλικού νατρίου από χλωριούχο νάτριο [5].

2.2.6 Γαλβανικά στοιχεία

Το 1780 ο Galvani ανακάλυψε ότι όταν δύο διαφορετικά μέταλλα (για παράδειγμα χαλκός και ψευδάργυρος) συνδεθούν και στη συνέχεια ακουμπήσουν ταυτόχρονα σε διαφορετικό σημείο του νεύρου ενός ποδιού βατράχου, προκαλούν τη σύσπασή του. Το φαινόμενο αυτό το ονόμασε “ηλεκτρισμό των ζώων” και η ανακάλυψή του άνοιξε το δρόμο για τις ηλεκτρικές μπαταρίες.

Το γαλβανικό στοιχείο, που πήρε το όνομά του από τον Luigi Galvani, αποτελείται από δύο ημιστοιχεία που συνδέονται με έναν ηλεκτρολύτη και σε κάθε ένα λαμβάνει χώρα μια ημιαντίδραση. Τα ημιστοιχεία συνδέονται έτσι ώστε τα ηλεκτρόνια να ρέουν από το ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο στο άλλο μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος και τα ιόντα να ρέουν από το ένα ημιστοιχείο στο άλλο μέσω του ηλεκτρολύτη.

Στην κατηγορία των γαλβανικών στοιχείων ανήκουν οι μπαταρίες και οι κυψελίδες καυσίμου. Η βασική τους διαφορά έγκειται στο ότι στις μπαταρίες το καύσιμο εμπεριέχεται στη διάταξη, ενώ οι κυψελίδες καυσίμου πρέπει να τροφοδοτηθούν από εξωτερική πηγή.

2.3 Κυψελίδες Καυσίμου

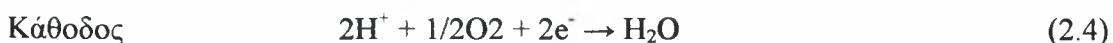
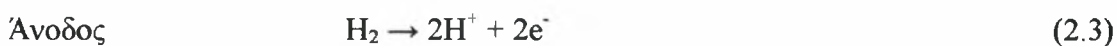
2.3.1 Γενικά στοιχεία

Οι κυψελίδες καυσίμου αποτελούν μια νέα, τεχνολογία αιχμής που συγκαταλέγεται στα εναλλακτικά συστήματα μετατροπής ενέργειας και προβλέπεται ότι θα μπορέσει να αντικαταστήσει επάξια τις μηχανές εσωτερικής καύσης.

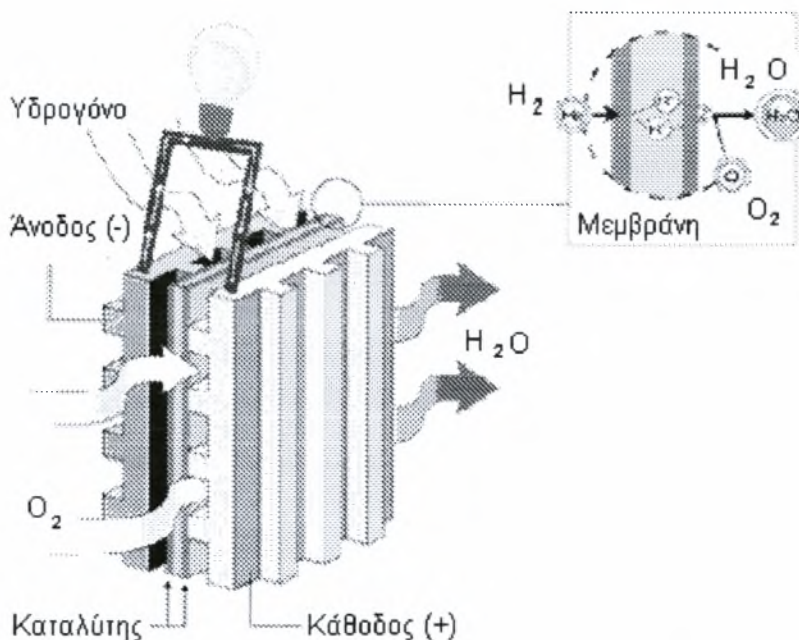
Πρόκειται για συσκευές που μετατρέπουν άμεσα τη χημική ενέργεια ενός καυσίμου ταυτόχρονα σε ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα. Αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια και ένα ηλεκτρολυτικό μέσο. Το ένα ηλεκτρόδιο τροφοδοτείται συνεχώς με καύσιμο, ενώ το άλλο εκτίθεται σε κάποιο οξειδωτικό μέσο (συνήθως τον ατμοσφαιρικό αέρα) και συνδέονται μεταξύ τους μέσω εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος. Τα ηλεκτρόδια είναι αγωγοί πρώτου είδους, ενώ ο ηλεκτρολύτης δεύτερου είδους [21].

Ο χαρακτηρισμός κάθε ηλεκτροδίου ως ανόδου ή καθόδου, αντίστοιχα, εξαρτάται από τη φορά του ηλεκτρικού ρεύματος στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη. Η φορά του ηλεκτρικού ρεύματος είναι, κατά σύμβαση, αντίθετη στην κίνηση των ηλεκτρονίων. Όταν το ρεύμα κατευθύνεται από το ηλεκτρόδιο προς τον ηλεκτρολύτη είναι θετικό και χαρακτηρίζεται ως “άνοδικό” και το αντίστοιχο ηλεκτρόδιο ως “άνοδος”. Εκεί λαμβάνει χώρα η οξείδωση του καυσίμου, ενώ στην κάθοδο πραγματοποιείται η αναγωγή του οξειδωτικού. Ο ηλεκτρολύτης επιτρέπει τη ροή ιόντων, ενώ τα ηλεκτρόνια που ελευθερώνονται στην άνοδο κατά την οξείδωση κινούνται μέσω του εξωτερικού κυκλώματος.

Η πιο απλή κυψελίδα καυσίμου είναι αυτή που τροφοδοτείται με H_2 στην άνοδο και O_2 στην κάθοδο. Το H_2 στην άνοδο διασπάται σε ιόντα H^+ και ηλεκτρόνια e^- . Τα ιόντα μέσω του ηλεκτρολύτη φτάνουν στην κάθοδο, ενώ τα ηλεκτρόνια κινούνται μέσω του εξωτερικού κυκλώματος παράγοντας ηλεκτρική ενέργεια. Μόλις τα ιόντα και τα e^- φτάσουν στην κάθοδο πραγματοποιείται αντίδραση με το O_2 και παράγεται νερό και θερμότητα [21]. Οι ημιαντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο και στην κάθοδο, καθώς και η συνολική αντίδραση φαίνονται παρακάτω:

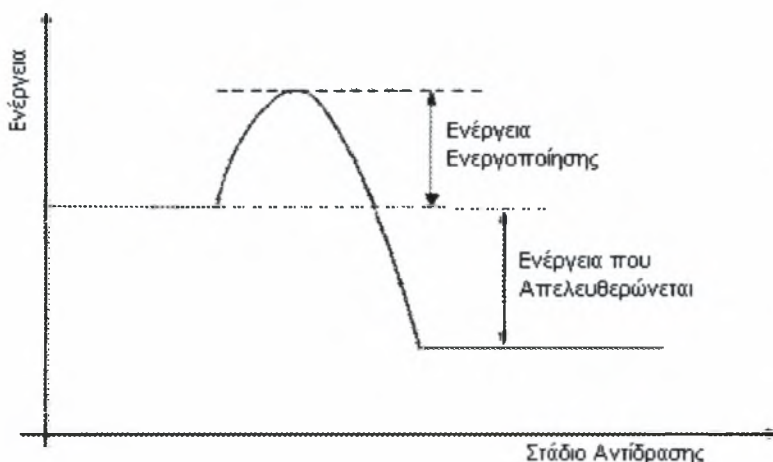


Μια κυψελίδα καυσίμου που χρησιμοποιεί υδρογόνο ως καύσιμο και οξυγόνο ως οξειδωτικό παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.2.



Σχήμα 2.2: Κυψελίδα καυσίμου με H_2 ως καύσιμο και O_2 ως οξειδωτικό [24].

Στην άνοδο το καύσιμο αντιδρά και απελευθερώνει ενέργεια. Ωστόσο, αυτό δε σημαίνει ότι η αντίδραση προχωρά με απεριόριστο ρυθμό. Η ενέργεια της αντίδρασης έχει την κλασική μορφή που απεικονίζεται στο Σχήμα 2.3.



Σχήμα 2.3: Διάγραμμα ενέργειας για μια απλή εξωθερμική αντίδραση [3]

Για να ξεπεραστεί το ενεργειακό φράγμα πρέπει να τροφοδοτηθεί η απαιτούμενη “ενέργεια ενεργοποίησης”. Εάν το μόριο έχει χαμηλή ενέργεια, τότε η αντίδραση προχωρά με βραδύ ρυθμό. Αυτή είναι γενικά η εικόνα που παρουσιάζουν οι κυψελίδες καυσίμου, εκτός από την περίπτωση που επικρατούν πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Ο βραδύς ρυθμός της αντίδρασης μπορεί να επιταχυνθεί με τρεις τρόπους:

- Χρήση καταλύτη.
- Αύξηση της θερμοκρασίας.
- Αύξηση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου.

Στις κυψελίδες καυσίμου, το καύσιμο αντιδρά με τα ιόντα του ηλεκτρολύτη στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και τα ηλεκτρόνια που παράγονται πρέπει να απομακρυνθούν. Η επαφή μεταξύ του καυσίμου, του ηλεκτρολύτη και του ηλεκτροδίου ονομάζεται και τριφασική επαφή (three phase contact) και αποτελεί βασική παράμετρο για το σχεδιασμό των κυψελίδων καυσίμου [3].

2.3.2 Πλεονεκτήματα / Μειονεκτήματα κυψελίδων καυσίμου

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα των κυψελίδων καυσίμου που καθιστούν ελκυστική την ανάπτυξή τους είναι:

- Καλύτερη εκμετάλλευση της ενέργειας του καυσίμου, σε σύγκριση με τις μηχανές εσωτερικής καύσης, λόγω του υψηλού βαθμού απόδοσης.
- Απλότητα στην κατασκευή, καθώς η κυψελίδα καυσίμου περιλαμβάνει ελάχιστα ή καθόλου κινητά μέρη, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε συστήματα υψηλής αξιοπιστίας και μεγάλης διάρκειας ζωής.
- Χαμηλές εκπομπές. Τα προϊόντα της κύριας αντίδρασης των κυψελίδων που χρησιμοποιούν ως καύσιμο H_2 είναι το H_2O και αυτό σημαίνει ότι οι εκπομπές τους είναι μηδενικές. Αυτό είναι και το κύριο πλεονέκτημά τους όταν χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές αυτοκίνησης.

Τα κυριότερα μειονεκτήματά τους συνοψίζονται στα εξής:

- Υψηλό αρχικό κόστος κατασκευής του συστήματος (καταλύτες, ηλεκτρολύτες, βοηθητικά εξαρτήματα).
- Η υποβάθμιση των ηλεκτροδίων και η ανάγκη για απομάκρυνση του CO_2 από τις κυψελίδες υδρογόνου και του αέρα από τις αλκαλικές κυψελίδες καυσίμου.

2.4 Θερμοδυναμική Ανάλυση

Στα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου η διεργασία λαμβάνει χώρα σχεδόν σε σταθερή θερμοκρασία και για το λόγο αυτό θεωρείται προσεγγιστικά ισοθερμοκρασιακή. Το μεγαλύτερο μέρος της χημικής ενέργειας των αντιδρώντων μετατρέπεται σε ηλεκτρική, αφού δεν καταναλώνεται για την αύξηση της θερμοκρασίας. Οι κυψελίδες καυσίμου δεν υπακούουν στους περιορισμούς του κύκλου Carnot σχετικά με τη μέγιστη θερμοκρασία, όπως συμβαίνει στις συμβατικές θερμικές μηχανές [4].

Η θερμική απόδοση των μηχανών αυτών δίνεται από τη σχέση

$$\eta_{th} = \frac{W_{net}}{Q_{in}} \quad (2.6)$$

όπου W_{net} είναι το καθαρό αποδιδόμενο έργο και Q_{in} η θερμότητα που εκλύεται από το καύσιμο. Η μέγιστη θερμική απόδοση που μπορεί να αποδώσει μια θερμική μηχανή καθορίζεται από τον περιορισμό του κύκλου Carnot [4]:

$$\eta_{th,c} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (2.7)$$

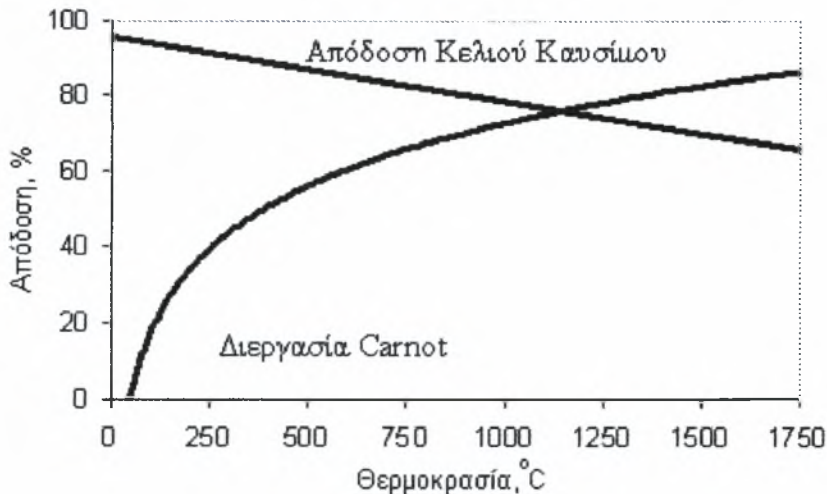
όπου T_L είναι η χαμηλή θερμοκρασία, συνήθως η θερμοκρασία περιβάλλοντος και T_H η υψηλότερη θερμοκρασία του κύκλου. Στις συμβατικές θερμικές μηχανές υπάρχουν απώλειες της χημικής ενέργειας του καυσίμου κατά τη διεργασία της καύσης, καθώς και απώλειες που οφείλονται σε αναντιστρεπτότητες των κινητών τμημάτων τους.

Οι κυψελίδες καυσίμου δεν περιλαμβάνουν κινητά μέρη και γι' αυτό οι αποδόσεις τους είναι υψηλότερες σε σχέση με τις θερμικές μηχανές. Η απόδοσή τους δίνεται από την εξίσωση

$$\eta_{th} = \frac{n_e \cdot F \cdot E}{HHV} \quad (2.8)$$

όπου HHV είναι η υψηλή θερμαντική αξία του καυσίμου και αντιστοιχεί στο Q_{in} της εξίσωσης (2.6), F η σταθερά του Faraday ($F = 96484.6 \text{ Cb/mol}$) και n_e ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται ανά mole καυσίμου. Ο όρος $(n_e \cdot F \cdot E)$ αντιστοιχεί στο έργο της κυψελίδας που παράγεται από την κίνηση των ηλεκτρονίων, λόγω της διαφοράς δυναμικού [19].

Το μέγιστο έργο που μπορεί να παραχθεί από μια κυψελίδα καυσίμου είναι ίσο με τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs, ΔG , μεταξύ των αντιδρώντων και των προϊόντων και η οποία είναι διαθέσιμη για την παραγωγή έργου, δηλαδή $W_{\max, cell} = -\Delta G$ (2.9) [4]. Στο Σχήμα 2.4 γίνεται σύγκριση των αποδόσεων μιας κυψελίδας καυσίμου και μιας συμβατικής θερμικής μηχανής.



Σχήμα 2.4: Σύγκριση της απόδοσης κελιού καυσίμου και θερμικής μηχανής (Carnot) [19]

2.5 Ηλεκτροχημική Κινητική

Μια από τις πιο βασικές σχέσεις της ηλεκτροχημικής κινητικής είναι η εξίσωση του Nerst [2]. Για μια θεωρητική συνολική αντίδραση της μορφής



η εξίσωση του Nerst δίνεται από τη σχέση:

$$E = E_o - \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{P_M^m \cdot P_N^n}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (2.11)$$

όπου E_o είναι το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, P_i^j οι μερικές πιέσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων και n_e ο αριθμός των μεταφερόμενων ηλεκτρονίων, i η ένωση που συμμετέχει στην αντίδραση και j ο στοιχειομετρικός αριθμός κάθε ένωσης.

Όταν το καύσιμο αποτελείται από μίγμα ουσιών και όχι από καθαρά στοιχεία, ο παρονομαστής του κλάσματος του λογαρίθμου μειώνεται, με αποτέλεσμα τη μείωση της μέγιστης διαφοράς δυναμικού και συνεπώς τη σημαντική πτώση της απόδοσης της κυψελίδας.

Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό, καθοριστικό για τη συμπεριφορά των ηλεκτροδίων, είναι το ρεύμα ανταλλαγής I_0 [2]. Εξ' ορισμού το ρεύμα ανταλλαγής είναι ο ρυθμός οξειδωσης ή αναγωγής μιας ημιαντίδρασης σε κατάσταση ισορροπίας. Κατά την οξειδωση στην άνοδο αναπτύσσεται το ανοδικό ρεύμα I_a , ενώ κατά την αναγωγή (κάθοδος) το καθοδικό ρεύμα I_c . Στην κατάσταση ισορροπίας ισχύει $I_0 = I_a = -I_c$ και το αντίστοιχο δυναμικό του ηλεκτροδίου είναι το δυναμικό ισορροπίας E_0 .

Η πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει του ρεύματος ανταλλαγής εκφράζεται μέσω της εξίσωσης Butler – Volmer ως εξής:

$$i = i_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{-n\beta F\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{n(1-\beta)F\eta}{RT}\right) \right] \quad (2.12)$$

όπου β είναι ο συντελεστής μεταφοράς φορτίου ($0 < \beta < 1$), n ο αριθμός ηλεκτρονίων που μετέχουν στην αντίδραση και η η υπέρταση που ορίζεται και αναλύεται στη συνέχεια.

Όπως είναι γνωστό από την ηλεκτροχημεία, για μεγάλες τιμές υπέρτασης ($\eta > 120\text{mV}$), η εξίσωση Butler – Volmer μπορεί να προσεγγιστεί ικανοποιητικά από την εξίσωση Tafel [2]

$$\eta_{act} = b \log(i_0) - b \log(i) \quad (2.13)$$

όπου b είναι η κλίση της ευθείας Tafel. Η εξίσωση Tafel δείχνει ότι η χαμηλή κινητική της αντίδρασης στις κυψελίδες χαμηλής θερμοκρασίας συνεισφέρει στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος E_0 κατά μία ποσότητα

$$E_0 - E \cong b \log(i_0) \quad (2.14)$$

2.6 Το Φαινόμενο της Υπέρτασης στις Κυψελίδες Καυσίμου

Υπέρταση ονομάζεται η απόκλιση από το αντιστρεπτό δυναμικό ή δυναμικό ισορροπίας (δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος) που οφείλεται σε διάφορες αναντιστρεπτότητες κατά τη λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου, δηλαδή $\eta = E - E_0$ [3]. Χαρακτηρίζεται ως ανοδική (θετική) όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι θετική, οπότε $E > E_0$, και ως καθοδική (αρνητική) όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι αρνητική και $E < E_0$.

Κατά την ηλεκτροχημική αντίδραση στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη λαμβάνει χώρα μεταφορά φορτίου. Η αντίδραση της μεταφοράς φορτίου είναι δυνατό να συνοδεύεται και από επιμέρους χημικές αντιδράσεις ή φυσικά φαινόμενα όπως τη διάχυση των αντιδρώντων προς τα ηλεκτρόδια. Στην περίπτωση που κάποια από αυτές τις αντιδράσεις πραγματοποιείται με βραδύ ρυθμό, επιβραδύνεται η μεταφορά φορτίου. Το φορτίο συσσωρεύεται στη μία πλευρά της διαχωριστικής επιφάνειας και εμφανίζεται το φαινόμενο της υπέρτασης.

Υπάρχουν τέσσερα κύρια είδη υπέρτασης [3]:

✓ *Υπέρταση Ενεργοποίησης η_{act}*

Συνδέεται άμεσα με την ένταση του ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτρόδιο και συνεπώς με την ταχύτητα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Ονομάζεται και πόλωση του ηλεκτροδίου και αιτία εμφάνισής της είναι ο αργός ρυθμός της ημιαντίδρασης στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Η αργή κινητική των ηλεκτροδίων έχει ιδιαίτερη επίδραση στην υπέρταση ενεργοποίησης κυρίως στις κυψελίδες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας. Η σχέση βάση της οποίας υπολογίζεται η υπέρταση είναι

$$\eta_{act} = \frac{RT}{anF} \ln \left(\frac{i_o}{i} \right) \quad (2.15)$$

όπου με a συμβολίζεται ο συντελεστής μεταφοράς που εκφράζει το λόγο της υπέρτασης που αναφέρεται στην αντίδραση και με i_o συμβολίζεται η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής.

✓ *Υπέρταση Συγκέντρωσης η_{conc}*

Η μεταφορά μάζας που λαμβάνει χώρα κατά τη λειτουργία μιας κυψελίδας καυσίμου πραγματοποιείται με διάχυση, συναγωγή ή φυσικό διαχωρισμό. Όταν δεν υπάρχει ηλεκτρικό πεδίο ο όρος του φυσικού διαχωρισμού είναι αμελητέος, ενώ ο όρος της συναγωγής εξαφανίζεται όταν η διεργασία πραγματοποιείται σε σταθερές συνθήκες.

Η υπέρταση συγκέντρωσης εκφράζει τη διάχυση μάζας και εξαρτάται από τη γεωμετρία της κυψελίδας. Καθορίζεται από το ρυθμό ροής των αντιδρώντων στον ηλεκτρολύτη και από το ρυθμό απομάκρυνσης των προϊόντων της αντίδρασης και μπορεί να εμφανιστεί τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο. Όσο μεγαλύτερο είναι

το ρεύμα που εφαρμόζεται στην κυψελίδα, τόσο μικρότερη είναι η ζώνη των αντιδρώντων και μεγαλύτερη η παραγωγή των προϊόντων. Συνεπώς, σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος η υπέρταση που οφείλεται στη διάχυση μάζας είναι μεγαλύτερη.

✓ *Ωμική Υπέρταση η_{ohm}*

Η μορφή αυτή της υπέρτασης οφείλεται στην αντίσταση που εμφανίζεται στη ροή των ηλεκτρονίων εξαιτίας του υλικού των ηλεκτροδίων καθώς και στην αντίσταση στην κίνηση των ιόντων διαμέσου του ηλεκτρολύτη. Είναι ανάλογη προς την πυκνότητα του ρεύματος και η εξάρτησή της είναι γραμμική.

Υπολογίζεται από τη σχέση :

$$\eta_{ohm} = I \cdot R \quad (2.16)$$

όπου το R αναφέρεται στην ειδική αντίσταση της επιφάνειας και περιλαμβάνει όρους σχετικούς όχι μόνο με τον ηλεκτρολύτη, αλλά και με τα ηλεκτρόδια, τους συλλέκτες ρεύματος και τα καλώδια-οδηγούς που υπάρχουν στο σύστημα.

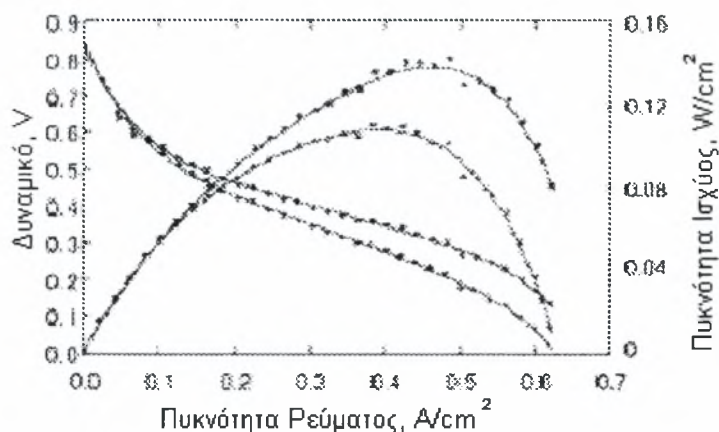
Ο περιορισμός της είναι εφικτός αν ελαττωθεί το πάχος του ηλεκτροδίου ή χρησιμοποιηθούν ηλεκτρόδια υψηλής αγωγιμότητας, καθώς και με τον κατάλληλο σχεδιασμό των διατάξεων διασύνδεσης.

✓ *Υπέρταση Λόγω Διαπερατότητας Καυσίμου (Crossover) η_{cross}*

Οφείλεται στην απώλεια καυσίμου διαμέσου του ηλεκτρολύτη, ο ρόλος του οποίου, όπως έχει αναφερθεί, είναι να άγει μόνο ιόντα. Αναπόφευκτα, μια ποσότητα καυσίμου διαπερνά τον ηλεκτρολύτη και η επίδραση στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (Open Circuit Voltage, OCV) γίνεται αισθητή, κυρίως στις κυψελίδες καυσίμου που λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες.

2.7 Δυναμικό Κυψελίδας Καυσίμου

Η απόδοση των κυψελίδων καυσίμου καθορίζεται από το δυναμικό που μετράται στην έξοδο της κυψελίδας, το οποίο δίνεται ως συνάρτηση της πυκνότητας του ηλεκτρικού ρεύματος ή της καμπύλης υπέρτασης όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.5.



Σχήμα 2.5: Καμπύλες υπέρτασης και ισχύος για κυψελίδα καυσίμου

Το μετρούμενο δυναμικό E ισούται με το αλγεβρικό άθροισμα του δυναμικού ισορροπίας E_o , του δυναμικού λόγω απωλειών κατά μήκος του ηλεκτρολύτη E_L και των αναπτυσσόμενων υπερτάσεων:

$$E = E_o - E_L - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (2.17)$$

Το δυναμικό ισορροπίας προκύπτει από τη θερμοδυναμική ανάλυση της πραγματοποιούμενης αντίδρασης. Προσδιορίζεται με βάση την ελεύθερη ενέργεια Gibbs και δίνεται από τις εξισώσεις:

$$E_o = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (2.18)$$

και

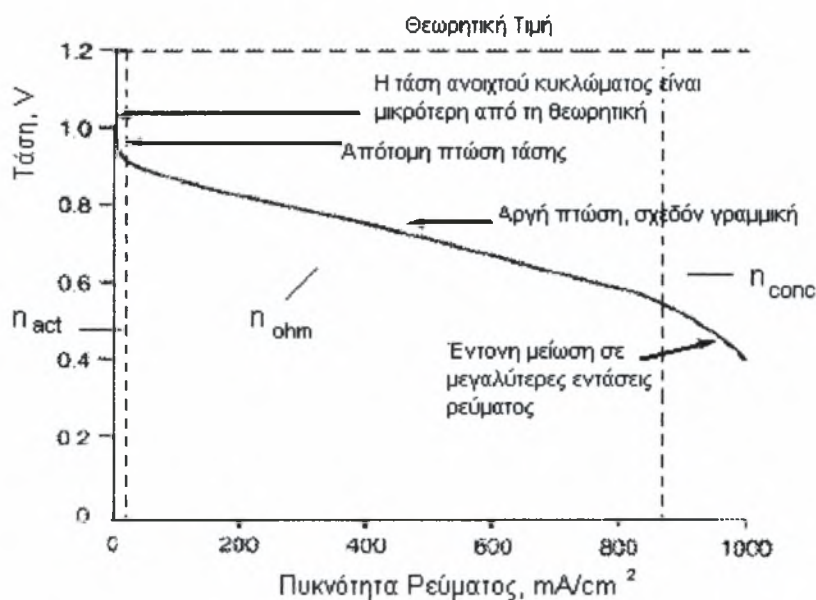
$$\Delta G = \Delta G^\circ(T) + RT \ln \frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \quad (2.19)$$

όπου $\Delta G^\circ(T)$ είναι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs της αντίδρασης για την περίπτωση που όλα τα είδη βρίσκονται σε πρότυπες συνθήκες, ενώ οι πιέσεις στο δεύτερο όρο της εξίσωσης (2.19) αναφέρονται στις πραγματικές πιέσεις των ουσιών στις συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας. Σε πειραματικές συνθήκες, ως καύσιμο στις κυψελίδες μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφοροι υδρογονάνθρακες. Οι μερικές πιέσεις των προϊόντων δεν μπορούν να μετρηθούν ή να ελεγχθούν και γι' αυτό ως δυναμικό της κυψελίδας θεωρείται, κατά κύριο λόγο, το δυναμικό πρότυπης κατάστασης. Σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος το μετρούμενο δυναμικό ταυτίζεται με την ηλεκτρεγερτική δύναμη του Nerst.

Στις κυψελίδες που λειτουργούν σε υψηλή θερμοκρασία η κινητική των αντιδράσεων είναι γρήγορη και οι αποκλίσεις από την ηλεκτρεγερτική δύναμη του Nerst αποδίδονται στις διαρροές του αερίου πάνω στον ηλεκτρολύτη ή στη μερική

ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Αυτοί οι παράγοντες καθορίζουν και το E_L . Στις κυψελίδες χαμηλής θερμοκρασίας η αργή κινητική των αντιδράσεων μπορεί να εμποδίσει τη μέτρηση του δυναμικού ισορροπίας ακόμα και σε ιδανικές συνθήκες.

Η θεωρητική τιμή του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος (OCV) μιας κυψελίδας που λειτουργεί με υδρογόνο δίνεται από τη σχέση $E = -\frac{\Delta G}{2F}$ [4] από την οποία προκύπτει μια τιμή περίπου ίση με 1,2 V για θερμοκρασία λειτουργίας 100°C. Ωστόσο, στην πράξη η τιμή του δυναμικού είναι πολλές φορές μικρότερη από τη θεωρητική. Στο Σχήμα 2.6 παρουσιάζεται η απόδοση μιας κυψελίδας που λειτουργεί στους 70°C και σε πίεση 1 atm.



Σχήμα 2.6: Γραφική παράσταση δυναμικού/ρεύματος για κυψελίδες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας [3]

Από το Σχήμα 2.6 προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Η τιμή του OCV είναι μικρότερη από τη θεωρητική τιμή.
- Υπάρχει μια απότομη μείωση του δυναμικού για πολύ μικρές τιμές πυκνότητας ρεύματος.
- Στη συνέχεια το δυναμικό ελαττώνεται με πιο αργό ρυθμό και γραμμικά.
- Σε ορισμένες περιπτώσεις η πυκνότητα του ρεύματος αυξάνεται και το δυναμικό ελαττώνεται γρήγορα.

Σε μια κυψελίδα που λειτουργεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η μορφή του διαγράμματος δυναμικού/ρεύματος είναι διαφορετική σε σχέση με αυτή του Σχήματος 2.6. Η αρχική πτώση του δυναμικού είναι αρκετά μικρότερη. Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (OCV) είναι ίσο ή ελάχιστα μικρότερο από τη θεωρητική τιμή του δυναμικού. Η αρχική πτώση του OCV είναι πολύ μικρή και το γράφημα είναι σχεδόν γραμμικό. Όπως και στις κυψελίδες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας, σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος το δυναμικό ελαττώνεται γρήγορα.

2.8 Είδη Κυψελίδων Καυσίμου

Η αργή κινητική της αντίδρασης που έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ρεύματος χαμηλής πυκνότητας αποτελεί ένα από τα βασικά μειονεκτήματα των κυψελίδων καυσίμου. Επιπλέον, το υδρογόνο, προς το παρόν, δεν αποτελεί εύκολα διαθέσιμο καύσιμο. Για την αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων έχουν αναπτυχθεί διαφορετικοί τύποι κυψελίδων καυσίμου. Η πιο συνηθισμένη ταξινόμηση βασίζεται στον ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται [18]. Σήμερα, υπάρχουν 6 βασικοί τύποι κυψελίδων καυσίμου, συνοπτικές πληροφορίες για τους οποίους παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1:

Πίνακας 2.1: Είδη κυψελίδων καυσίμου [6]

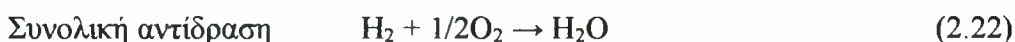
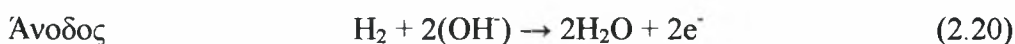
Τύπος Κυψελίδας	Ηλεκτρολύτης	Θερμοκρασία Λειτουργίας	Ηλεκτρόδιο Ανόδου	Ηλεκτρόδιο Καθόδου
AFC	KOH	50 - 200°C	Pt/Au, Pt, Ag	Pt/Au, Pt, Ag
PEFC	Nafion [®]	25 - 120°C	Pt, Pt/Ru	Pt
DAFC	Nafion [®]	25 - 120°C	Pt-based	Pt
PAFC	H ₃ PO ₄	~220°C	Pt	Pt/Cr/CO
SOFC	Doped ZrO ₂	900 - 1000°C	Ni/ZrO ₃	LaSrMnO ₃
MCFC	LiKCO ₃	600 - 650°C	Ni, Ni/Cr	Li/NiO

- *Αλκαλικές Κυψελίδες Καυσίμου (Alkaline Fuel Cells, AFC)*

Οι αλκαλικές κυψελίδες καυσίμου ήταν ο πρώτος τύπος κυψελίδας που χρησιμοποιήθηκε σε προγράμματα της NASA, όπως στο διαστημικό όχημα Apollo. Εξασφαλίζουν αποδόσεις έως 70% και λειτουργούν σε θερμοκρασίες 50 – 200°C. Συνήθως χρησιμοποιούν KOH ως ηλεκτρολύτη, η συγκέντρωση του οποίου εξαρτάται από τη θερμοκρασία λειτουργίας των κυψελίδων. Το πρόβλημα του αργού ρυθμού της αντίδρασης αντιμετωπίζεται με τη χρήση ηλεκτροδίων με μεγάλο

πορώδες, καταλύτη από πλατίνα και με λειτουργία ορισμένες φορές σε αρκετά υψηλές πιέσεις. Το κύριο μειονέκτημά τους είναι ότι ο αέρας και το καύσιμο που τις τροφοδοτούν δεν πρέπει να περιέχουν CO_2 το οποίο αντιδρά με το KOH προς σχηματισμό K_2CO_3 με αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης των κυψελίδων και τη διάρκεια ζωής του ηλεκτρολύτη [18,3].

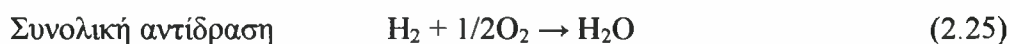
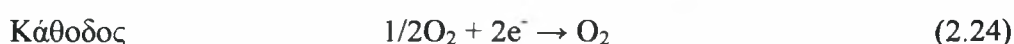
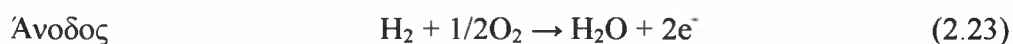
Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:



- *Κυψελίδες Καυσίμου Στερεού Ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC)*

Οι κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη αποτελούν έναν πολλά υποσχόμενο τύπο κυψελίδας καυσίμου. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές υψηλής ισχύος. Σε αυτό τον τύπο κυψελίδας, ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται είναι ένα σκληρό κεραμικό υλικό από στερεό οξείδιο ζirkονίας σταθεροποιημένης σε ύττρια και επιτρέπει τη λειτουργία σε θερμοκρασίες έως και 1000°C . Η απόδοση των κυψελίδων φτάνει το 60% και μπορεί να φτάσει ακόμα και στο 85% σε συνδυασμό με συστήματα συμπαραγωγής. Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας των συγκεκριμένων κυψελίδων είναι δυνατή η εκμετάλλευση της θερμικής ενέργειας από την ανακύκλωση των προϊόντων. Από τα βασικά μειονεκτήματά τους είναι ότι τα κεραμικά υλικά που χρησιμοποιούνται εμφανίζουν φαινόμενα διάβρωσης και θερμικής διαστολής και φθείρονται εύκολα [3,18].

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:

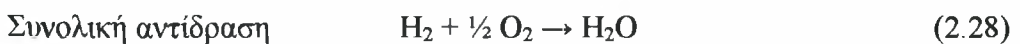
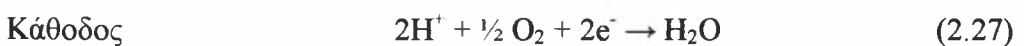


- *Κυψελίδες Καυσίμου Φωσφορικού Οξέως (Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFC)*

Οι κυψελίδες καυσίμου φωσφορικού οξέως είναι οι πρώτες που χρησιμοποιήθηκαν σε εμπορικές εφαρμογές. Πορώδη ηλεκτρόδια, καταλύτες από πλατίνα και ελάχιστα υψηλή θερμοκρασία χρησιμοποιούνται για να αυξήσουν τη

χαμηλή κινητική της αντίδρασης. Οι συγκεκριμένες κυψελίδες τροφοδοτούνται με H_2 που προέρχεται από την αναμόρφωση του φυσικού αερίου (κυρίως μεθάνιο), αλλά ο εξοπλισμός που απαιτείται γι' αυτή τη διεργασία αυξάνει το κόστος, τον όγκο και το μέγεθος των κυψελίδων. Για δυναμικό κυψελίδας μεγαλύτερο από 0,8 V είναι αναπόφευκτη η διάβρωση του άνθρακα και η διάλυση της Pt. Για το λόγο αυτό αποφεύγεται η λειτουργία με μικρή πυκνότητα ρεύματος σε δυναμικό μεγαλύτερο των 0,8 V [2,23].

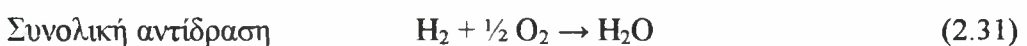
Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:



- *Κυψελίδες Καυσίμου Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων* (Molten Carbonate Fuel Cells, MCFC)

Στις συγκεκριμένες κυψελίδες καυσίμου ο ηλεκτρολύτης αποτελείται από μίγμα Li_2CO_3 και K_2CO_3 . Λειτουργούν σε θερμοκρασίες περίπου $650^\circ C$, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η επαρκής αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη και η απόδοση τους φτάνει στο 60%, και το 85% με συμπαραγωγή, εφόσον είναι δυνατή η εκμετάλλευση των υψηλών ποσοτήτων θερμότητας από την κυψελίδα. Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας, δεν είναι αναγκαία η χρήση ευγενών μετάλλων ως καταλυτών για τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Μέχρι σήμερα έχουν χρησιμοποιηθεί καύσιμα, όπως το υδρογόνο, το μονοξείδιο του άνθρακα, το φυσικό αέριο και το προπάνιο. Μειονέκτημά τους αποτελεί η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας εξαιτίας της οποίας ο ηλεκτρολύτης παρουσιάζει έντονα διαβρωτική τάση, ενώ υπάρχουν επιπτώσεις και στη μηχανική σταθερότητά του [2, 23].

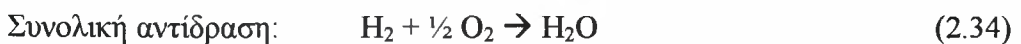
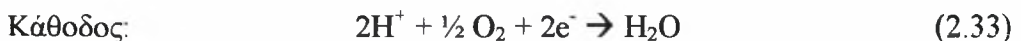
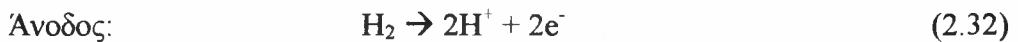
Οι αντιδράσεις στην κυψελίδα καυσίμου τύπου MCFC είναι:



- *Κυψελίδες Καυσίμου Ηλεκτρολύτη Πολυμερικής Μembrάνης (Polymer Electrolyte Fuel Cells, PEMFC)*

Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται σε αυτή την κατηγορία κυψελίδων καυσίμου είναι μια μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων (πολυφθοροσουλφονικό οξύ ή άλλο παρόμοιο πολυμερές), η οποία χαρακτηρίζεται από την εξαιρετική πρωτονιακή αγωγιμότητά της. Το μόνο προϊόν που εμφανίζεται σε αυτές τις κυψελίδες είναι το νερό, επομένως προβλήματα διάβρωσης είναι δύσκολο να παρουσιαστούν. Τυπικά ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο είναι ηλεκτρόδια από άνθρακα με επίστρωση ηλεκτροκαταλύτη από λευκόχρυσο. Τα στοιχεία διασύνδεσης είναι, επίσης, από άνθρακα ή μέταλλο [2, 19].

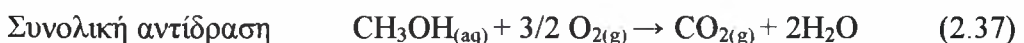
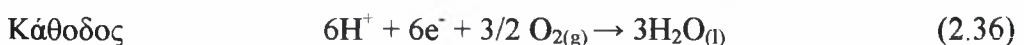
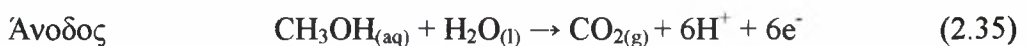
Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα ηλεκτροχημικό κελί πολυμερικής μεμβράνης όταν χρησιμοποιείται ως καύσιμο το υδρογόνο είναι οι ακόλουθες :



- *Κυψελίδες Καυσίμου Άμεσης Τροφοδοσίας Αλκοόλης (Direct Alcohol Fuel Cells, DAFC)*

Οι κυψελίδες αυτές είναι κυψελίδες τύπου PEM και χρησιμοποιούν ως καύσιμο τροφοδοσίας μεθανόλη ή αιθανόλη. Στις DAFC ο καταλύτης της ανόδου αποσπά το υδρογόνο από την υγρή αλκοόλη, ώστε να μην είναι αναγκαία η διαδικασία της αναμόρφωσης. Με τις συγκεκριμένες κυψελίδες επιτυγχάνονται αποδόσεις έως 40%, σε θερμοκρασίες λειτουργίας 50–100°C. Η θερμοκρασία λειτουργίας είναι χαμηλή, γεγονός που κάνει την κυψελίδα τύπου DAFC ιδιαίτερα ελκυστική για φορητές εφαρμογές, όπως κινητά τηλέφωνα και φορητούς υπολογιστές [3, 20].

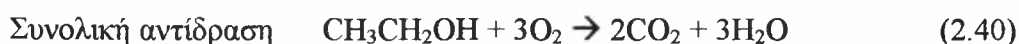
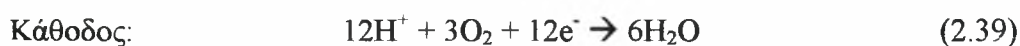
Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε μια κυψελίδα άμεσης τροφοδοσίας μεθανόλης είναι:



Βασικό μειονέκτημά τους είναι η διαπερατότητα της μεμβράνης της κυψελίδας σε αλκοόλη και νερό, από την πλευρά της ανόδου προς την κάθοδο, και επομένως η μείωση της απόδοσης.

Η χρήση της αιθανόλης ως καύσιμο για την τροφοδοσία κελιών καυσίμου βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο ανάπτυξης, αφού μόλις τα τελευταία χρόνια γίνονται κάποιες προσπάθειες προς την κατεύθυνση αυτή. Η αιθανόλη παρουσιάζει παρόμοια ικανότητα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με τα συνήθη καύσιμα, εμφανίζει όμως το πλεονέκτημα ότι είναι ανανεώσιμη και δεν επιβαρύνει το περιβάλλον.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα ηλεκτροχημικό κελί άμεσης τροφοδοσίας αιθανόλης είναι οι ακόλουθες :



2.9 Καύσιμα Κυψελίδων Καυσίμου

2.9.1 Υδρογόνο

Το υδρογόνο αποτελεί το πιο ελκυστικό καύσιμο για την τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου, αφού αφενός λόγω της εξαιρετικής ηλεκτροχημικής ενεργότητάς του αποδίδει υψηλά επίπεδα πυκνότητας ισχύος σε μια κυψελίδα υδρογόνου/αέρα, αφετέρου έχει μηδενικές εκπομπές προς το περιβάλλον. Από το παρελθόν έως σήμερα, παρατηρείται μια στροφή στη χρήση της ενέργειας, από καύσιμα με υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα, ξεκινώντας από το ξύλο, σε καύσιμα με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε υδρογόνο. Όλα τα ορυκτά καύσιμα απελευθερώνουν στην ατμόσφαιρα CO₂ κατά την καύση τους, γεγονός όμως που δεν συμβαίνει κατά την καύση του υδρογόνου, αφού το μόνο προϊόν είναι το νερό [7, 8].

Το υδρογόνο είναι το πιο διαδεδομένο στοιχείο στη γη. Υπάρχει πάντα σε συνδυασμό με άλλα στοιχεία, όπως στο H₂O και στα ορυκτά καύσιμα, (π.χ. στο φυσικό αέριο, CH₄). Για το λόγο αυτό η χρήση του ως καύσιμου προϋποθέτει την παραγωγή του από ορυκτά καύσιμα ή από το νερό. Σήμερα, περίπου το 95% του H₂ παράγεται από την “αναμόρφωση” του φυσικού αερίου. Μπορεί, επίσης, να παραχθεί από την αεριοποίηση υλικών που περιέχουν άνθρακα, όπως το κάρβουνο, αν και με

αυτή τη μέθοδο παράγονται μεγάλες ποσότητες CO₂ ως παραπροϊόν. Η ηλεκτρόλυση του H₂O δίνει O₂ και H₂ σύμφωνα με την αντίδραση



Η απαιτούμενη ηλεκτρική ενέργεια για την ηλεκτρόλυση του νερού μπορεί να προέρχεται είτε από την καύση ορυκτών καυσίμων είτε από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Μακροπρόθεσμα η παραγωγή υδρογόνου θα μπορούσε να βασιστεί σε φωτοβιολογικές ή φωτοχημικές μεθόδους. Εξαιτίας των δυσκολιών που παρουσιάζονται στην υποδομή για την παραγωγή, τη διανομή και την αποθήκευση του υδρογόνου, η χρήση του παραμένει περιορισμένη [9, 10, 11].

2.9.2 Φυσικό αέριο

Το φυσικό αέριο αποτελείται κυρίως από μεθάνιο (CH₄) και υπάρχει σε αέρια μορφή, εκτός και αν αποθηκεύεται σε κρυογονικές συνθήκες, δηλαδή σε θερμοκρασία -164°C και ατμοσφαιρική πίεση. Έχει προταθεί από πολλούς ερευνητές ως πολλά υποσχόμενο καύσιμο για κυψελίδες καυσίμου τύπου SOFC, καθώς η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας επιτρέπει την καταλυτική ενεργοποίηση της διάσπασης του μεθανίου. Για το λόγο αυτό ήταν το πρώτο καύσιμο που ερευνήθηκε επιστημονικά για κυψελίδες τέτοιου τύπου. Η έρευνα στον τομέα αυτό έδειξε ότι με τη χρήση καταλυτών χαμηλού κόστους υποστηριζόμενων σε νικέλιο, μπορεί να επιτευχθεί υψηλό ποσοστό μετατροπής του CH₄ κατά την αναμόρφωση [11]. Η αναμόρφωση του CH₄ είναι στην ουσία συνδυασμός των παρακάτω αντιδράσεων:



Τα μειονεκτήματα της χρήσης του μεθανίου συνοψίζονται στη μεγάλη χημική του σταθερότητα και στο μεγάλο κόστος μεταφοράς του από απομακρυσμένες περιοχές. Επιπλέον, η εξάρτηση από την εισαγωγή μεθανίου αποτελεί σημαντική οικονομική ανησυχία για πολλές κυβερνήσεις. Τέλος, η επιβάρυνση του περιβάλλοντος από τα αέρια του θερμοκηπίου που εκπέμπονται κατά την καύση του κάνει επιτακτική την έρευνα για τη χρήση εναλλακτικών καυσίμων, όπως η μεθανόλη και η αιθανόλη [12].

2.9.3 Μεθανόλη

Η καθαρή μεθανόλη (CH₃OH) είναι άχρωμη και υγρή, βράζει στους 65,15°C (1atm) και έχει πυκνότητα 0,7914 g/cm³ (20°C). Σήμερα παρασκευάζεται αποκλειστικά από τη σύνθεση κατάλληλου μίγματος CO και H₂, παρουσία καταλύτη, σε υψηλή πίεση και θερμοκρασία:



Το μίγμα CO - H₂ μπορεί να προκύψει από πολλές πηγές, με συνηθέστερη την αντίδραση (2.42) του μεθανίου. Λόγω αυτής της εξάρτησης από τα αποθέματα του CH₄, η χρήση της μεθανόλης συνοδεύεται από όλα τα προαναφερθέντα μειονεκτήματα της χρήσης του φυσικού αερίου. Επιπρόσθετα, προκύπτουν θέματα ασφάλειας λόγω της υψηλής τοξικότητάς της και λόγω του ότι το μίγμα μεθανόλης – αέρα είναι εκρηκτικό σε συγκεκριμένες συνθήκες περιβάλλοντος. Σημαντικό πλεονέκτημά της, είναι η εύκολη αποθήκευση και μεταφορά της.

Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι καταλύτες για την αναμόρφωση της μεθανόλης είναι καταλύτες που περιέχουν χαλκό ή πλατίνα, καθώς είναι ιδιαίτερα ενεργοί και εκλεκτικοί για το H₂ [13, 14].

2.9.4 Αιθανόλη

Η καθαρή αιθανόλη (CH₃CH₂OH) είναι άχρωμη και υγρή, βράζει στους 78°C (1atm) και έχει πυκνότητα 0,789 g / cm³ (20°C). Παρασκευάζεται είτε χημικά από το αιθυλένιο, είτε βιοχημικά από βιομάζα. Ως πρώτη ύλη για την παρασκευή της μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάθε κυτταρινικό υλικό που περιέχει σάκχαρο ή άμυλο (π.χ. ζαχαροκάλαμα, σόργο, καλαμπόκι, κτλ.) [15]. Η τεχνολογία παρασκευής της στηρίζεται στη μικροβιακή ζύμωση των σακχάρων ή στην υδρόλυση των υλικών που περιέχουν άμυλο. Λόγω της διαθεσιμότητάς της στη φύση η βιοαιθανόλη, θεωρείται ως εναλλακτικό καύσιμο με πολύ σημαντική συμβολή στην οικονομία και την προστασία του περιβάλλοντος [16, 17]. Η καύση της παράγει αποκλειστικά και μόνο τα προϊόντα που είναι απαραίτητα στη φύση για την επανασύνθεση των μορίων της αιθανόλης μέσω της διεργασίας της φωτοσύνθεσης και για το λόγο αυτό η συνεισφορά CO₂ στην ατμόσφαιρα μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα (Σχήμα 2.8).

Toyota ήδη διαθέτει στην αγορά της Ιαπωνίας τέτοια οχήματα. Τα FCHV (Fuel Cell Hybrid Vehicle) της Toyota είναι μία σειρά οχημάτων, που σκοπό έχουν τη μελέτη και την ανάπτυξη συστημάτων αξιόπιστων και ικανών να εισέλθουν στην παραγωγή, παράγοντας ενέργεια από την ηλεκτρόλυση καθαρού υδρογόνου ή υδρογονανθράκων [22]. Αυτήν τη στιγμή υπάρχουν 7 οχήματα κυψελίδων καυσίμου (με σημαντικότερο το υδρογονοκίνητο FCHV 4), που έχουν καλύψει κατά τη διάρκεια δοκιμών περισσότερα από 75.000 χλμ. Η ιδιομορφία που έχουν τα FCHV, σε σχέση με άλλα οχήματα κυψελίδων καυσίμου είναι πως για την κίνησή τους δεν αρκούνται μόνο στην ηλεκτρόλυση, αλλά φέρουν επιπλέον ένα υβριδικό σύστημα ώστε να εκμεταλλεύονται και την κινητική ενέργεια του οχήματος. Αναφορικά τώρα με το κυρίως σύστημα, υπάρχει το FCHV 3 με καύσιμο υδρογόνο που μεταφέρεται σε ένα ειδικό, απορροφητικό μεταλλικό κράμα, το FCHV 4 στο οποίο το υδρογόνο αποθηκεύεται σε ρεζερβουάρ υψηλής πίεσης (250 bar) και το FCHV 5 που κάνει χρήση ενός νέου καυσίμου, γνωστού ως CHF. Η μέγιστη ταχύτητα ενός τέτοιου οχήματος αγγίζει τα 150 km/h και η αυτονομία του φτάνει τα 250 km.



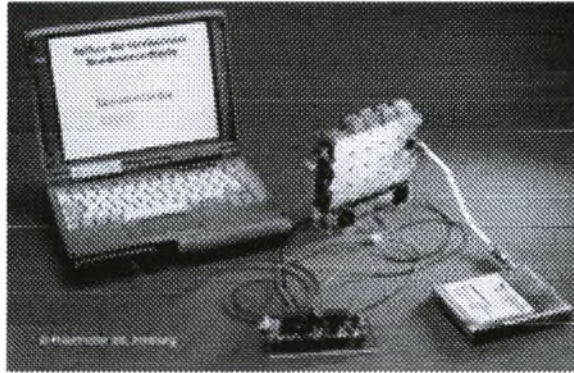
Σχήμα 2.8: FCHV 4 της Toyota [22]

Οι ειδικοί προβλέπουν ότι τα αυτοκίνητα που χρησιμοποιούν κυψελίδες καυσίμου δε θα γνωρίσουν πλήρη εμπορική εφαρμογή, τουλάχιστον έως το 2010. Οι κυψελίδες καυσίμου χρησιμοποιούνται ακόμη σε μέσα μαζικής μεταφοράς.

2.10.2 Φορητές εφαρμογές.

Από τη στιγμή που κυψελίδες καυσίμου μικρού μεγέθους θα είναι διαθέσιμες στην αγορά, αναμένεται να βρουν εφαρμογή σε πολλούς τομείς της καθημερινής ζωής αφού θα προσφέρουν μεγαλύτερη πυκνότητα ενέργειας από τις μπαταρίες αντίστοιχου μεγέθους. Κινητά τηλέφωνα που δεν θα χρειάζονται επαναφόρτιση για μεγάλο χρονικό διάστημα, φορητοί υπολογιστές που θα λειτουργούν αυτόνομα για περισσότερες από 10 ώρες, ανιχνευτές καπνού και συναγερμοί είναι κάποια ενδεικτικά παραδείγματα. Οι μικρές αυτές κυψελίδες θα χρησιμοποιούν ως καύσιμο

κυρίως μεθανόλη. Η χρήση των μικροκυψελίδων καυσίμου (micro fuel cells) είναι ελκυστική καθώς εξαλείφει την ανάγκη για φορτιστές μπαταριών, αφού η επαναφόρτιση αντικαθίσταται από την επανατροφοδοσία με καύσιμο, χωρίς να απαιτείται διακοπή λειτουργίας της συσκευής. Η IBM σε συνεργασία με τη Sanyo έχουν αναπτύξει μια πρωτότυπη κυψελίδα καυσίμου τύπου DMFC για χρήση σε φορητούς υπολογιστές, η οποία αναμένεται να κυκλοφορήσει στην αγορά περίπου το 2007.



Σχήμα 2.9: Φορητός υπολογιστής με χρήση κυψελίδας καυσίμου [23]

Οι κυψελίδες καυσίμου που θεωρούνται καταλληλότερες για εφαρμογή σε φορητές ενεργειακές μονάδες είναι αυτές που λειτουργούν σε χαμηλή θερμοκρασία και έχουν μικρή κατανάλωση. Η επιλογή αυτή γίνεται λόγω του περιορισμένου χώρου στις μικρές ηλεκτρονικές συσκευές και της ανάγκης για χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας (επίτευξη θερμοκρασίας περιβάλλοντος) για λόγους ασφάλειας. Έτσι, χρησιμοποιείται η κυψελίδα καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEMFC) με τροφοδοσία υδρογόνου καθώς και η κυψελίδα άμεσης τροφοδοσίας μεθανόλης (DMFC), με την πρώτη να υπερτερεί λόγω της ευελιξίας στο σχεδιασμό.

Το καύσιμο που ενδείκνυται, προς το παρόν, για την τροφοδότηση ενός mini PEMFC είναι το καθαρό υδρογόνο. Μπορούν, επίσης, να χρησιμοποιηθούν καύσιμα που έχουν ως βασικό στοιχείο τον άνθρακα (H/C, αλκοόλες), εφόσον υποστούν κατάλληλη αναμόρφωση, μια διεργασία, προς το παρόν, πρακτικά αδύνατη.

Στα ηλεκτροχημικά συστήματα, ο αριθμός των κύκλων φόρτισης, σε αντίθεση με τα συμβατικά συστήματα, είναι απεριόριστος, γεγονός που αυξάνει σημαντικά το χρόνο ζωής τους. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι ο μέγιστος αριθμός ενός συσσωρευτή ιόντων λιθίου είναι 300 κύκλοι, ενώ αυτός ενός ηλεκτροχημικού συστήματος με μονάδα αποθήκευσης μεταλλικού υδριδίου είναι 1000. Υπολογίζεται, επίσης, ότι με ένα συγκρίσιμο αριθμό κύκλων φόρτισης, η ειδική αγοραστική τιμή μιας φορητής

ηλεκτροχημικής μονάδας θα είναι τρεις φορές μικρότερη από την αντίστοιχη συμβατική.

2.10.3 Μη κινητές εφαρμογές

Οι κυψελίδες καυσίμου είναι κατάλληλες και για μη κινητές εφαρμογές. Παρουσιάζουν μεγάλες αποδόσεις, ειδικά σε εφαρμογές συνδυασμένων συστημάτων συμπαραγωγής θερμότητας και ηλεκτρισμού, όπου η αποβαλλόμενη θερμότητα χρησιμοποιείται σε συστήματα ψύξης/κλιματισμού ή σε βιομηχανικές εφαρμογές. Για παράδειγμα, το κτίριο Durst στη Νέα Υόρκη χρησιμοποιεί κυψελίδες καυσίμου για την κάλυψη του μεγαλύτερου μέρους των ενεργειακών του απαιτήσεων [20].

Περισσότερα από 2500 συστήματα κυψελίδων καυσίμου έχουν ήδη εγκατασταθεί σε όλο τον κόσμο, σε νοσοκομεία, ξενοδοχεία, σχολεία, γραφεία και αεροδρόμια, καλύπτοντας όλες ή ένα μέρος των αναγκών σε ενέργεια. Όταν χρησιμοποιηθούν σε ευρεία κλίμακα είναι δυνατό να μειώσουν το κόστος της ενέργειας από 20–40% σε σύγκριση με τα συμβατικά συστήματα παραγωγής ενέργειας [20].



Σχήμα 2.10: Κτίριο Durst[21]

Βιβλιογραφία

1. Ι.Α. Μουμτζής, Δ.Π. Σαζού, Ηλεκτροχημεία, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη (1997)
2. Fuel Cell Handbook (Fifth Edition), EG&G Services Parsons, Inc. Science Applications International Corporation, U.S. Department of Energy, (2000)
3. J. Larminie, A. Dicks, Fuel Cell Systems Explained, UK, (2003)
4. Y.A. Cengel, M.A. Boles, Θερμοδυναμική για μηχανικούς, Εκδόσεις Α. Τζιόλα, Θεσσαλονίκη (1998)
5. D.D. Ebbing, S.D. Gammon, Γενική Χημεία, Εκδόσεις Π. Τραυλός, Έκτη Έκδοση, Κεφάλαιο 19

6. G.J.K. Acres, J.C. Frost, G.A. Hards, R.J. Potter, T.R. Ralph, D. Thompsett, G.T. Burstein and G.J. Hutchings, Electrocatalysts for fuel cells, *Catalysis Today*, 38 (1997) 393-400
7. S. Thomas, M. Zalowitz, *Fuel Cells: Green Power*, 1999, Los Alamos National Laboratory: New Mexico, USA
8. N. Mihn, T. Takahashi, *Science and technology of ceramic fuel cells*, 1995, Amsterdam-Netherlands, Elsevier Science B.V.
9. J. O'M. Bockris, Hydrogen economy in the future, *International Journal of Hydrogen Energy*, 24 (1999) 1-15
10. John N. Armor, The multiple roles for catalysis in the production of H₂, *Applied Catalysis A: General*, 176 (1999) 159
11. D.E. Ridler, M.V. Twigg, Steam reforming, in *Catalyst Handbook*, 1996, Chapter 5: Manson Publishing Ltd, London-England
12. H.S. Clarke, A.L. Dicks, K. Pointon, T.A. Smith and A. Swann, Catalytic aspects of the steam reforming of hydrocarbons in internal reforming fuel cells, *Catalysis Today*, 38 (1997) 411-423
13. A.K. Demin, V. Alderucci, I. Ielo, G.I. Fadeev, G. Maggio, N. Giordano and V. Antonucci, Thermodynamic analysis of methane fueled solid oxide fuel cell system, *International Journal of Hydrogen Energy*, 17(1992) 451-458
14. J.C. Amphlett, K.A.M. Creber, J.M. Davis, R.F. Mann, B.A. Peppley and D.M. Stokes, Hydrogen production by steam reforming of methanol for polymer electrolyte fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 19 (1994) 131-137
15. James D. McMillan, Bioethanol production: Status and prospects, *Renewable Energy*, 10 (1997) 295-302
16. S. Song, S. Douvartzides and P. Tsiakaras, Exergy analysis of an ethanol fuelled proton exchange membrane (PEM) fuel cell system for automobile applications, *Journal of Power Sources*, In Press 2005
17. E.Y. García and M.A. Laborde, Hydrogen production by the steam reforming of ethanol: Thermodynamic analysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 16 (1991) 307-312
18. S.L. Douvartzides, Ethanol utilization for generation of electricity in Solid Oxide Fuel Cells, Ph.D. Thesis, University of Thessalia, 2003
19. J. Hall and R. Kerr, Innovation dynamics and environmental technologies: the emergence of fuel cell technology, *Journal of Cleaner Production*, 11 (2003) 459-471
20. T. G. Benjamin, E. H. Camara, L. G. Marianowski, *Handbook of Fuel Cell Performance*, Institute of Gas Technology, Chicago-Illinois, 1980
21. www.bellona.no/en/energy/hydrogen/11576.html
22. www.toyota.com/about/environment/technology/fuelcell_hybrid.html
23. www.udo-leuschner.de/basiswissen/SB131-03.htm
24. www.emnw.org

Κεφάλαιο 3

Κυψελίδες Καυσίμου Πολυμερικής Μembrάνης (PEMFC)

3.1 Εισαγωγή

Οι κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFCs) ή κυψελίδες καυσίμου στερεού πολυμερούς (Solid Polymer Fuel Cells, SPFCs) τα τελευταία χρόνια συγκεντρώνουν το ερευνητικό ενδιαφέρον εξαιτίας των πλεονεκτημάτων που προσφέρουν, όπως η μεγάλη πυκνότητα ισχύος, το μικρό βάρος και ο μικρός όγκος τους, σε σύγκριση με άλλους τύπους κυψελίδων καυσίμου. Το βασικό χαρακτηριστικό τους είναι ο ηλεκτρολύτης, που είναι μια πολυμερική μεμβράνη, ιδέα που ανήκει στον T. Grubbs (1959). Ο ρόλος της ιοντικής μεμβράνης είναι να άγει ιόντα και η επαφή της με τη ρυθμιστική επιφάνεια της κυψελίδας επιτυγχάνεται με τη χρήση ισχυρών οξέων [1].

Η κατασκευή των PEM δε διαφέρει από τη γενική περιγραφή της κυψελίδας καυσίμου. Δηλαδή, αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια, συνήθως από λευκόχρυσο, ανάμεσα στα οποία υπάρχει η πολυμερική μεμβράνη. Για τη λειτουργία τους είναι απαραίτητο το O_2 του αέρα, το H_2 και το H_2O . Ως καύσιμο χρησιμοποιούν συνήθως καθαρό H_2 το οποίο λαμβάνεται είτε από δεξαμενές καυσίμου ή από κάποιο αναμορφωτή. Λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες, περίπου $80^\circ C$, γεγονός που επιτρέπει την εύκολη εκκίνησή τους και εξασφαλίζει μεγαλύτερη διάρκεια, σε σχέση με άλλες κυψελίδες. Ωστόσο, η πλατίνα που είναι απαραίτητη για το διαχωρισμό ηλεκτρονίων και πρωτονίων δηλητηριάζεται από την παρουσία CO , καθιστώντας αναγκαία τη χρήση αντιδραστήρα για την απομάκρυνσή του από το καύσιμο, αν το H_2 προέρχεται από κάποια αλκοόλη ή υδρογονάνθρακα, γεγονός που αυξάνει το κόστος και τον όγκο του συστήματος.

Οι κυψελίδες καυσίμου τύπου PEM χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά από τη General Electric στις Η.Π.Α στη δεκαετία του '60 για λογαριασμό της NASA. Οι πρώτες συσκευές PEMFC είχαν διάρκεια ζωής μόνο 500 ώρες, αλλά αυτό ήταν επαρκές για να εκπληρώσουν το σκοπό για τον οποίο κατασκευάστηκαν. Η ανάπτυξη του προγράμματος συνεχίστηκε με την εισαγωγή μιας νέας πολυμερικής μεμβράνης που καλούνταν Nafion[®], το 1967. Αυτός ο τύπος μεμβράνης καθιερώθηκε και χρησιμοποιείται ακόμη και σήμερα [1].

Η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας των PEMFC, σε συνδυασμό με τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν, όπως η ευκολία στην κατασκευή και τη λειτουργία τους, η μεγάλη απόδοση, η δυνατότητα χρήσης συμβατικών καυσίμων εκτός από καθαρό υδρογόνο, συμβάλλουν στη θεώρηση των PEMFC ως ιδιαίτερα ελκυστικής τεχνολογίας για εφαρμογή στην αυτοκινητοβιομηχανία ή σε φορητές ηλεκτρονικές συσκευές, όπως φορητοί υπολογιστές, κινητά τηλέφωνα κτλ.

Ένα από τα βασικά προβλήματα που παρουσιάστηκαν στα PEMFC και ήταν αρκετά δύσκολο να αντιμετωπιστεί, ήταν η διαχείριση της υγρασίας, γι' αυτό η NASA επέλεξε να χρησιμοποιήσει τις αλκαλικές κυψελίδες καυσίμου. Η General Electric αποφάσισε κι αυτή με τη σειρά της να μην προχωρήσει στην εμπορική ανάπτυξη των PEMFC, πιθανόν γιατί το κόστος φαινόταν να είναι υψηλότερο σε σύγκριση με τις άλλες κυψελίδες. Ως εκείνη τη στιγμή η τεχνολογία που είχε αναπτυχθεί για τους καταλύτες ήταν τέτοια που χρειαζόνταν 28 mg πλατίνας για κάθε

κυβικό εκατοστό του ηλεκτροδίου, συγκριτικά με τα 0,2 mg/cm² ή και λιγότερα που απαιτούνται σήμερα.

Η ανάπτυξη των PEMFC ήταν σχεδόν ανύπαρκτη στη δεκαετία του '70 και στις αρχές της δεκαετίας του '80. Παρ' όλ' αυτά, κατά το δεύτερο μισό της ίδιας δεκαετίας και στις αρχές του '90 το ενδιαφέρον γι' αυτού του είδους τις κυψελίδες αναζωπυρώθηκε. Οι εξελίξεις τα τελευταία χρόνια οδήγησαν την πυκνότητα ρεύματος στο 1 A/cm², ενώ την ίδια στιγμή μειώθηκε η χρήση της πλατίνας. Αυτές οι βελτιώσεις οδήγησαν στη μείωση του κόστους ανά kW και βελτίωσαν την πυκνότητα ισχύος.

Τα τελευταία χρόνια η ανάπτυξη των PEMFC παρουσιάζει σημαντική πρόοδο με αποτέλεσμα οι κυψελίδες αυτού του τύπου να βρίσκουν εφαρμογές σε αυτοκίνητα και λεωφορεία, καθώς και σε μια ευρεία γκάμα φορητών εφαρμογών και επιπλέον σε συνδυασμένα συστήματα συμπαραγωγής θερμότητας και ενέργειας. Ένα σημάδι για την καθιέρωση αυτού του τύπου κυψελίδων είναι η επαναχρησιμοποίησή της από τη NASA για το καινούριο Space Shuttle Orbiter.

Από τα βασικά χαρακτηριστικά των PEMFC που παραμένουν τα ίδια ανεξάρτητα από τη χρήση της κυψελίδας είναι:

- ο χρησιμοποιούμενος ηλεκτρολύτης και
- η δομή του ηλεκτροδίου και του καταλύτη.

Υπάρχουν όμως χαρακτηριστικά των κυψελίδων καυσίμου τύπου PEM που διαφέρουν σημαντικά ανάλογα με τις εφαρμογές. Τα πιο σημαντικά από αυτά είναι :

- Η διαχείριση της υγρασίας.
- Ο τρόπος ψύξης των κυψελίδων.
- Η μέθοδος σύνδεσης των κυψελίδων σε σειρά (συστοιχία).
- Η πίεση λειτουργίας των κυψελίδων.
- Τα αντιδρώντα που χρησιμοποιούνται.

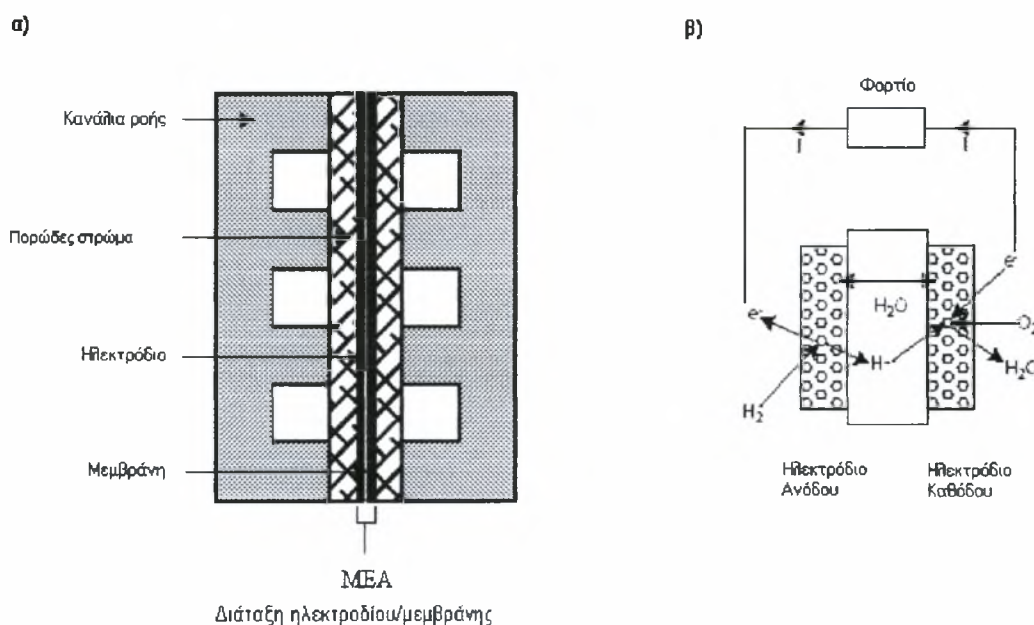
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το συνηθέστερο καύσιμο που χρησιμοποιείται στα PEMFC είναι το υδρογόνο και το μοναδικό προϊόν της αντίδρασης είναι το καθαρό νερό. Οι επιμέρους και η συνολική αντίδραση είναι:



Η πλέον συνηθισμένη γεωμετρία των PEMFC είναι η επίπεδη. Ένα PEMFC επίπεδης γεωμετρίας αποτελείται από:

- Τον ηλεκτρολύτη οργανικής πολυμερικής μεμβράνης, μέσω του οποίου γίνεται η ανταλλαγή ιόντων.
- Το ηλεκτρικά αγωγίμο πορώδες στρώμα (backing layer)
- Τον ηλεκτρο-καταλύτη (ηλεκτρόδια) ο οποίος βρίσκεται στη διεπιφάνεια μεταξύ του πορώδους στρώματος και της μεμβράνης. Τα ηλεκτρόδια είναι κατασκευασμένα από κάποιο αγωγίμο καταλυτικό υλικό, συνήθως λευκόχρυσο υποστηριζόμενο σε φορέα άνθρακα.
- Τα στοιχεία διασύνδεσης του κελιού που συνδέουν ηλεκτρικά το κελί και τα κανάλια ροής, μέσω των οποίων μεταφέρεται το καύσιμο και το οξειδωτικό στις ενεργές περιοχές.

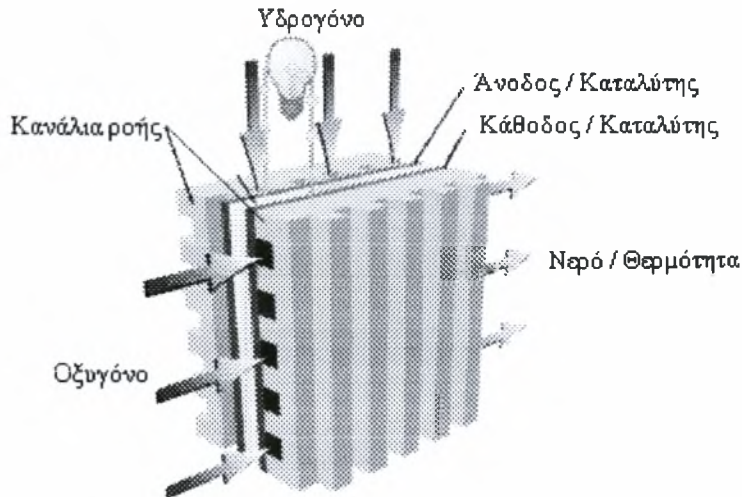
Μια σχηματική απεικόνιση της δομής και των αρχών λειτουργίας ενός PEMFC φαίνεται στο Σχήμα 3.1.



Σχήμα 3.1: α) Σχηματική απεικόνιση της δομής ενός PEMFC
β) Αρχή λειτουργίας ενός PEMFC

Αξίζει να σημειωθεί ότι η διάταξη άνοδος/μεμβράνη/κάθοδος ονομάζεται ΜΕΑ (Membrane Electrode Assembly) και αποτελεί την καρδιά της κυψελίδας.

3.2 Δομή και Αρχές Λειτουργίας



Σχήμα 3.2: Κυψελίδα καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης

Στα PEMFC το ρόλο του ηλεκτρολύτη, όπως έχει ήδη αναφερθεί, έχει η μεμβράνη πρωτονιακής ανταλλαγής που είναι ένα λεπτό, στερεό, οργανικό συστατικό. Με τον όρο ηλεκτρολύτης ορίζεται κάθε ουσία που άγει φορτισμένα ιόντα, αλλά δεν άγει ηλεκτρόνια. Η αγωγιμότητά της εξαρτάται από την περιεχόμενη υγρασία με αποτέλεσμα υψηλά ποσοστά υγρασίας στη μεμβράνη να εξασφαλίζουν καλύτερη αγωγιμότητα [2].

Το ηλεκτρόδιο στο οποίο πραγματοποιείται η οξείδωση του καυσίμου αποτελεί την άνοδο. Σε μια κυψελίδα η άνοδος είναι αρνητικά φορτισμένη. Αποτελείται από κομμάτια πλατίνας ομοιόμορφα τοποθετημένα πάνω σε κομμάτια άνθρακα. Η πλατίνα λειτουργεί ως καταλύτης αυξάνοντας το βαθμό οξείδωσης. Η άνοδος αποτελείται από πορώδες υλικό, δίνοντας τη δυνατότητα στο καύσιμο να το διαπερνά [3, 9].

Η κάθοδος είναι το ηλεκτρόδιο στο οποίο πραγματοποιείται η αναγωγή. Σε μια κυψελίδα η κάθοδος είναι θετικά φορτισμένη. Όπως και η άνοδος, αποτελείται από κομμάτια πλατίνας ομοιόμορφα τοποθετημένα πάνω σε κομμάτια άνθρακα. Η

πλατίνα λειτουργεί ως καταλύτης αυξάνοντας το βαθμό αναγωγής. Το υλικό της καθόδου είναι πορώδες ώστε να μπορεί το οξειδωτικό να το διαπερνά [3].

Ο ρόλος των καναλιών ροής είναι πολυσήμαντος:

- Οδηγούν το καύσιμο και το οξειδωτικό στα ηλεκτρόδια
- Απομακρύνουν το νερό και τη θερμότητα από την κυψελίδα
- Άγουν ηλεκτρόνια από την άνοδο στο ηλεκτρικό κύκλωμα και από το κύκλωμα πίσω στην κάθοδο [2].

Το καύσιμο οδηγείται στην άνοδο, όπου ο καταλύτης διαχωρίζει τα αρνητικά φορτισμένα ηλεκτρόνια του καυσίμου από τα θετικά φορτισμένα πρωτόνια. Η μεμβράνη επιτρέπει στα θετικά φορτισμένα πρωτόνια να τη διαπεράσουν και να οδηγηθούν στην κάθοδο, αλλά όχι και στα αρνητικά φορτισμένα ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια οδηγούνται γύρω από τη μεμβράνη μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος. Η ροή αυτή των ηλεκτρονίων αποτελεί την αιτία εμφάνισης του ηλεκτρικού ρεύματος. Στην κάθοδο τα αρνητικά φορτισμένα ηλεκτρόνια και τα θετικά φορτισμένα ιόντα του καυσίμου συνδυάζονται με το οξειδωτικό για την παραγωγή νερού και θερμότητας.

Μια κυψελίδα καυσίμου τύπου PEM με υδρογόνο ως καύσιμο, χρησιμοποιεί μια απλή αντίδραση συνδυασμού του υδρογόνου και του οξυγόνου για τη δημιουργία νερού, παράγοντας ηλεκτρικό ρεύμα. Η γενική αρχή λειτουργίας είναι η ακόλουθη:

1. Στην άνοδο τα μόρια του H_2 αποβάλλουν ηλεκτρόνια και μετατρέπονται σε ιόντα H^+ . Αυτή η διαδικασία μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας πλατίνα ως καταλύτη.
2. Η μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων επιτρέπει στα πρωτόνια να τη διαπερνούν, αλλά όχι στα ηλεκτρόνια. Ως αποτέλεσμα τα ιόντα του υδρογόνου περνούν απ' ευθείας διαμέσου της μεμβράνης στην κάθοδο, ενώ τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος στην κάθοδο.
3. Καθώς τα ηλεκτρόνια κινούνται μέσω του εξωτερικού κυκλώματος προς την κάθοδο παράγουν ρεύμα.
4. Στην κάθοδο τα ηλεκτρόνια και τα ιόντα συνδυάζονται με οξυγόνο για την παραγωγή νερού.

5. Σε μια κυψελίδα καυσίμου, η φυσική τάση του υδρογόνου να οξειδώνεται και να παράγει νερό, δημιουργεί ρεύμα και έργο.
6. Δεν υπάρχουν καυσαέρια και τα μόνα παραπροϊόντα είναι νερό και θερμότητα.

Μια συσκευή ηλεκτρόλυσης PEM μπορεί να σχεδιαστεί ώστε να παράγει ηλεκτροχημικά υδρογόνο σε πιέσεις 2000 psi ή υψηλότερες, μειώνοντας την ανάγκη για μηχανική συμπίεση. Η ηλεκτρόλυση σε ένα PEM είναι μια σχετικά απλή και διατηρήσιμη τεχνολογία για την παραγωγή, συμπίεση και αποθήκευση του υδρογόνου.

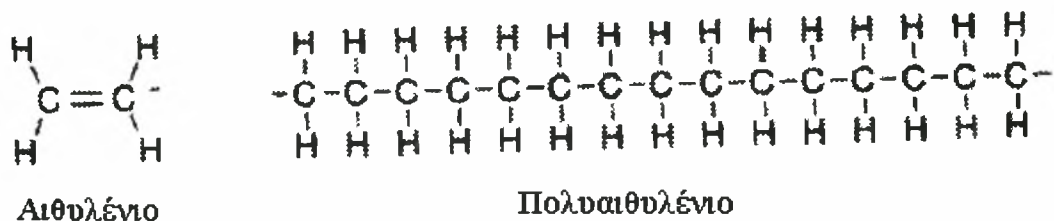
Σημαντική επίδραση στην απόδοση της κυψελίδας παίζει η θερμοκρασία και η πίεση λειτουργίας. Τυπικές τιμές λειτουργίας για ένα PEM είναι θερμοκρασία 80°C και πίεση 0,285MPa (~ 30psi). Το νερό που παράγεται σε ένα PEM είναι υγρό. Για τη διασφάλιση της σωστής λειτουργίας της κυψελίδας απαραίτητη προϋπόθεση είναι η διατήρηση υψηλών επιπέδων υγρασίας στον ηλεκτρολύτη, προκειμένου να διασφαλιστεί η υψηλή ιοντική αγωγιμότητά του.

3.3 Ηλεκτρολύτης Πολυμερικής Μembrάνης

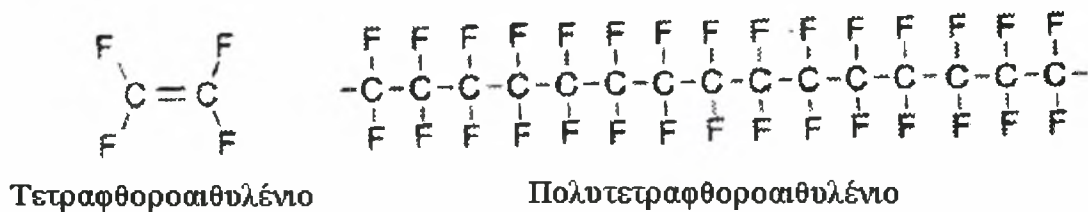
Ο ηλεκτρολύτης μιας κυψελίδας PEMFC είναι μια μεμβράνη στερεού ηλεκτρολύτη. Η μεμβράνη λειτουργεί ως πρωτονιακός αγωγός επιτρέποντας στα πρωτόνια που απελευθερώνονται από την άνοδο να μεταφερθούν στην κάθοδο. Πρέπει να είναι ηλεκτρικός μονωτής και επιπλέον αδιαπέραστη για αντιδρώντα αέρια ώστε να αποτρέπει την απευθείας οξείδωση του καυσίμου. Το υλικό της πρέπει να είναι μηχανικά και χημικά σταθερό.

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι κατασκευής πολυμερικών ηλεκτρολυτών, ωστόσο το κοινό τους σημείο είναι οι χρήση σουλφονικών πολυμερών, με συνηθέστερο το φθοροαιθυλένιο. Οι περισσότεροι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται στις κυψελίδες PEMFC είναι βασισμένοι στο Nafion[®]. Ο βασικός κορμός του Nafion[®] είναι το πολυτετραφθοροαιθυλένιο στο οποίο συνδέονται ομάδες σουλφονικών οξέων. Το υλικό αυτό αποτελεί και μέτρο σύγκρισης για τους υπόλοιπους ηλεκτρολύτες, γι' αυτό μπορεί να θεωρηθεί ως βιομηχανικό πρότυπο.

Η βασική δομή της μεμβράνης αποτελείται από ένα πολυμερές, όπως αυτό που απεικονίζεται στο Σχήμα 3.3. Η τροποποίηση του πολυμερούς αυτού μπορεί να πραγματοποιηθεί με την αντικατάσταση του υδρογόνου με φθόριο. Η διαδικασία αυτή καλείται υπερφθορίωση. Το τροποποιημένο πολυμερές, που φαίνεται στο Σχήμα 3.4, είναι πολυτετραφθοροαιθυλένιο, γνωστό ως PTFE.



Σχήμα 3.3: Δομή του πολυαιθυλενίου [1]



Σχήμα 3.4: Δομή του PTFE [1]

Το υλικό αυτό έχει βοηθήσει πολύ στην ανάπτυξη των κυψελίδων καυσίμου. Οι ισχυροί δεσμοί ανάμεσα στο φθόριο και τον άνθρακα το καθιστούν ανθεκτικό σε οποιαδήποτε χημική προσβολή. Άλλη μια σημαντική ιδιότητά του είναι ότι είναι ισχυρά υδρόφοβο και για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται στα ηλεκτρόδια των κυψελίδων καυσίμου, για να οδηγεί την παραγόμενη υγρασία έξω από το ηλεκτρόδιο και επιπλέον να εμποδίζει την πλημμύριση των ηλεκτροδίων.

Παρ' όλα αυτά, για την κατασκευή ενός ηλεκτρολύτη χρειάζεται ένα επιπλέον στάδιο. Στο βασικό πολυμερές PTFE προστίθεται μια πλευρική αλυσίδα, η οποία ολοκληρώνεται με σουλφονικό οξύ HSO_3 . Οι ομάδες HSO_3 προστίθενται με ιοντικούς δεσμούς και έτσι το τέλος της πλευρικής αλυσίδας είναι ουσιαστικά ένα ιόν SO_3^- . Για το λόγο αυτό η τελική δομή καλείται ιονομερές. Το αποτέλεσμα της παρουσίας των ιόντων SO_3^- και H^+ είναι η ισχυρή αμοιβαία έλξη ανάμεσα στα θετικά και αρνητικά ιόντα του κάθε μορίου. Ως αποτέλεσμα, τα μόρια της πλευρικής

αλυσίδας τείνουν να ομαδοποιούνται μέσα στην όλη δομή του υλικού. Μια ιδιότητα κλειδί του σουλφονικού οξέως είναι ότι είναι ισχυρά υδροφιλικό. Στο Nafion® αυτό σημαίνει ότι δημιουργούνται υδροφιλικές περιοχές μέσα σε μια γενικά υδροφοβική ουσία.

Οι υδροφιλικές περιοχές μπορούν να οδηγήσουν στην απορρόφηση μεγάλων ποσοτήτων νερού, αυξάνοντας έτσι το ξηρό βάρος του υλικού κατά 50% ή και περισσότερο. Μέσα σ' αυτές τις περιοχές τα ιόντα H^+ έλκονται σχετικά ασθενέστερα από τις ομάδες των ιόντων SO_3^- με αποτέλεσμα τη σχετική μετακίνησή τους μέσα στη μεμβράνη. Για να συμβεί αυτό οι υγροποιημένες περιοχές πρέπει να είναι όσο το δυνατό μεγαλύτερες. Σε ένα καλά υγροποιημένο ηλεκτρολύτη υπάρχουν περίπου 20 μόρια νερού για κάθε πλευρική αλυσίδα SO_3^- . Καθώς το περιεχόμενο νερό μειώνεται, η αγωγιμότητα μειώνεται κι αυτή με μια σχεδόν γραμμική σχέση. Όσον αφορά στη χρήση σε κυψελίδες καυσίμου, τα κυριότερα χαρακτηριστικά του Nafion® και των άλλων φθοροσουλφονικών ιονομερών συνοψίζονται στα ακόλουθα :

- Η υψηλή χημική αγωγιμότητά τους.
- Η υψηλή μηχανική αντοχή τους, ώστε να είναι δυνατή η παρασκευή πολύ λεπτών υμένων (περίπου 50 μm).
- Είναι όξινα.
- Μπορούν να απορροφήσουν μεγάλες ποσότητες νερού.
- Είναι καλοί πρωτονιακοί αγωγοί.

Οι μεμβράνες τύπου Nafion® παρουσιάζουν, όπως προαναφέρθηκε, μηχανική και χημική σταθερότητα. Ωστόσο, η εφύγρανσή τους θεωρείται απαραίτητη για την αγωγή των πρωτονίων. Αυτό όμως περιορίζει τη θερμοκρασία λειτουργίας των PEMFC σε ένα εύρος τιμών όπου διασφαλίζεται ότι το νερό θα βρίσκεται σε υγρή κατάσταση. Όταν η μεμβράνη είναι ξηρή τα πρωτόνια αντιδρούν ισχυρά με τις ομάδες των σουλφονικών οξέων. Η αντίδραση μεταξύ των πρωτονίων και των ομάδων των σουλφονικών οξέων μειώνεται καθώς η ποσότητα του νερού αυξάνεται και επιτρέπεται έτσι η μεταφορά των πρωτονίων από το ένα σουλφονικό οξύ στο άλλο, αυξάνοντας έτσι την αγωγιμότητα. Η ποσότητα του νερού μέσα στη μεμβράνη εξαρτάται από την ποσότητα τη πιθανής υγροποίησης των αντιδρώντων αερίων και από τις ιδιότητες μεταφοράς του νερού της μεμβράνης.

Η μεταφορά του νερού μέσα στη μεμβράνη μπορεί να πραγματοποιηθεί με τρεις διαφορετικούς μηχανισμούς. Τα πρωτόνια μεταφέρονται από την άνοδο προς την κάθοδο παρασέρνοντας μαζί τους μόρια νερού. Το φαινόμενο αυτό καλείται ηλεκτρο-οσμωτική μεταφορά (electro-osmotic drag) [4]. Η μεταφορά του νερού με διάχυση λαμβάνει χώρα όταν υπάρχει διαφορά συγκέντρωσης νερού κατά μήκος της μεμβράνης, ενώ η πιθανή διαφορά πίεσης κατά μήκος της μεμβράνης προκαλεί τη λεγόμενη υδραυλική διαπερατότητα (hydraulic permeation). Αν η μεμβράνη είναι λεπτή το παραγόμενο νερό μπορεί να είναι αρκετό για τη διατήρηση της υγρασίας της. Αυτό είναι σημαντικό ιδιαίτερα σε εφαρμογές μικρής κλίμακας, στις οποίες μπορεί να είναι επιθυμητό το σύστημα να λειτουργεί χωρίς εξωτερική υγραποίηση. Παρ' όλα αυτά, η χρήση λεπτών μεμβρανών συνοδεύεται από αύξηση της διαρροής των αντιδρώντων, η οποία αποτελεί γενικά μια μη επιθυμητή ιδιότητα. Το τυπικό πάχος της μεμβράνης κυμαίνεται μεταξύ 10 και μερικών εκατοντάδων μm.

3.4 Ηλεκτρόδια

Ο καλύτερος καταλύτης για την άνοδο αλλά και την κάθοδο, σε μια κυψελίδα που χρησιμοποιεί ως καύσιμο υδρογόνο, είναι η πλατίνα. Στα πρώτα χρόνια της ανάπτυξης των PEMFC αυτός ο καταλύτης χρησιμοποιούταν στο βαθμό των 28 mg/cm². Αυτός ήταν και ο λόγος που οδήγησε στο μύθο ότι η πλατίνα είναι ο κύριος παράγοντας για το κόστος των PEMFC. Τα τελευταία χρόνια η ποσότητα της πλατίνας που χρησιμοποιείται στα PEMFC έχει μειωθεί στα 0,2 mg/cm², με την ισχύ παράλληλα να αυξάνεται [3].

Οι αντιδράσεις σε μια κυψελίδα καυσίμου λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια, ανάμεσα στα οποία τοποθετείται η μεμβράνη. Στην άνοδο το καύσιμο οξειδώνεται και στην κάθοδο το οξειδωτικό ανάγεται. Οι αντιδράσεις απαιτούν τη λεγόμενη τριεπιφάνεια ώστε να πραγματοποιηθούν. Αυτό σημαίνει ότι η επιφάνεια του καταλύτη πρέπει να έχει πρόσβαση σε ηλεκτρονιακούς και πρωτονιακούς αγωγούς και το αντιδρόν αέριο πρέπει να είναι παρόν.

Συγκεκριμένα, στην άνοδο, η αντίδραση πραγματοποιείται ως εξής: άτομα υδρογόνου δεσμεύονται σε καταλυτικά ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του Pt, σύμφωνα με την ημιαντίδραση



και στη συνέχεια απελευθερώνονται σύμφωνα με την ημιαντίδραση



Ο αντίστοιχος μηχανισμός της αντίδρασης στην κάθοδο περιγράφεται από τις αντιδράσεις:



Για την πραγματοποίηση του παραπάνω μηχανισμού, οι δεσμοί των ατόμων Η με τις ενεργές θέσεις του καταλύτη θα πρέπει να έχουν τη βέλτιστη ισχύ. Ο λευκόχρυσος, εφόσον ικανοποιεί αυτή τη συνθήκη, αποτελεί ιδανικό καταλύτη για την εφαρμογή του στις κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης. Παρόμοιες ιδιότητες παρουσιάζουν και τα υπόλοιπα μέλη της ομάδας των ευγενών μετάλλων, τα οποία χρησιμοποιούνται, επίσης, σε ρόλο ηλεκτροδίων.

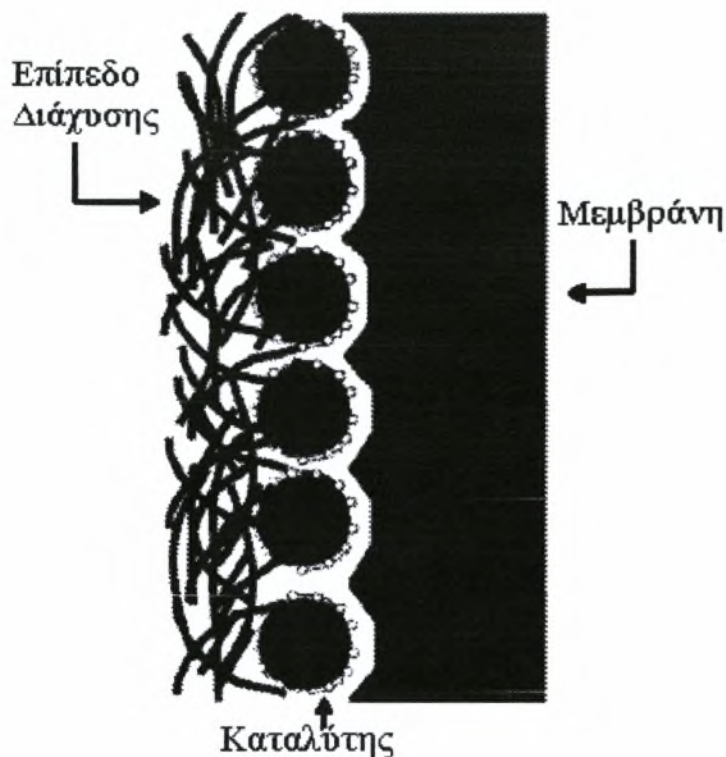
Η βασική δομή των ηλεκτροδίων στις κυψελίδες τύπου PEM είναι η ίδια. Η άνοδος και η κάθοδος είναι απαραίτητα ίδιες και σε πολλές περιπτώσεις πανομοιότυπες. Ο καταλύτης τεμαχίζεται σε πολύ μικρά σωματίδια και εναποτίθεται πάνω στην επιφάνεια μεγαλύτερων σωματιδίων, τα οποία είναι καλά διαχωρισμένοι κόκκοι άνθρακα. Ευρέως διαδεδομένη είναι η σκόνη με βάση τον άνθρακα, XC72 (Cabot). Η επίστρωση των σωματιδίων του λευκόχρυσου γίνεται έτσι ώστε ένα μεγάλο τμήμα της επιφάνειάς τους να είναι σε επαφή με τα αντιδρώντα [3].

Η διαδικασία που ακολουθείται για την παρασκευή των ηλεκτροδίων είναι η ακόλουθη. Αρχικά η μεμβράνη καθαρίζεται βυθίζοντας τη σε θερμό μίγμα νερού με υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) 3% για 1 ώρα και στη συνέχεια σε θερμό θειικό οξύ για το ίδιο χρονικό διάστημα, ώστε να διασφαλιστεί όσο το δυνατόν καλύτερη πρωτονίωση των θεικών ενώσεων. Έπειτα, η μεμβράνη ξεπλένεται σε θερμό απιονισμένο νερό για 1 ώρα ώστε να απομακρυνθούν οποιαδήποτε υπολείμματα οξέως. Τότε τα ηλεκτρόδια τοποθετούνται πάνω στην ηλεκτρολυτική μεμβράνη και η διάταξη πιέζεται στους 140°C σε υψηλή πίεση για λίγα λεπτά. Το αποτέλεσμα είναι μια πλήρης διάταξη ηλεκτροδίου μεμβράνης ή αλλιώς MEA (Membrane Electrode Assembly) [1].

Για το επόμενο στάδιο υπάρχουν δύο εναλλακτικές οδοί, αν και το τελικό αποτέλεσμα είναι το ίδιο και στις δύο περιπτώσεις. Στην πρώτη μέθοδο, των χωριστών ηλεκτροδίων (separate electrode), ο καταλύτης υποστηριζόμενος από άνθρακα παρασκευάζεται με μια ειδική τεχνική, στην οποία χρησιμοποιείται και ένα πορώδες, αγωγίμο υλικό, όπως ίνες ή φύλλο άνθρακα. Το υλικό αυτό έχει την ιδιότητα να διαχέει το αέριο πάνω στον καταλύτη, γι' αυτό και ονομάζεται στρώμα διάχυσης αερίου (gas diffusion layer). Επίσης, είναι δυνατόν να προστεθεί πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE), το οποίο είναι υδρόφοβο υλικό, οπότε απομακρύνει το παραγόμενο νερό, από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, μέσω εξάτμισης.

Η δεύτερη μέθοδος περιλαμβάνει κατασκευή του ηλεκτροδίου απευθείας πάνω στον ηλεκτρολύτη. Η πλατίνα τοποθετείται στην επιφάνεια των κόκκων άνθρακα πάνω στον ηλεκτρολύτη, ενώ η κατασκευή του ηλεκτροδίου γίνεται απευθείας πάνω στη μεμβράνη. Ο καταλύτης, ο οποίος συχνά αναμιγνύεται με υδροφοβικό PTFE, μπορεί να τοποθετηθεί στην ηλεκτρολυτική μεμβράνη με την τεχνική της κυλίνδρισης, του ψεκασμού ή με μια διαδικασία τύπωσης ή βαφής. Μόλις ο καταλύτης ενσωματωθεί στη μεμβράνη, πρέπει να τοποθετηθεί ένα στρώμα διάχυσης αερίου. Αυτό θα είναι ίνα ή φύλλο άνθρακα πάχους 0,2 – 0,5 mm. Η ονομασία «στρώμα διάχυσης αερίου» είναι λίγο παραπλανητική γι' αυτό το τμήμα του ηλεκτροδίου, καθώς ο ρόλος του δεν περιορίζεται απλά στο να διαχέει το αέριο. Το τμήμα αυτό δημιουργεί μια ηλεκτρική σύνδεση ανάμεσα στον καταλύτη και στους διπολικούς δίσκους, ή τους συλλέκτες ρεύματος. Επιπλέον μεταφέρει το νερό που παράγεται μακριά από την επιφάνεια του ηλεκτρολύτη και ακόμη δημιουργεί ένα προστατευτικό επίπεδο πάνω από τη λεπτή επιφάνεια του καταλύτη [1].

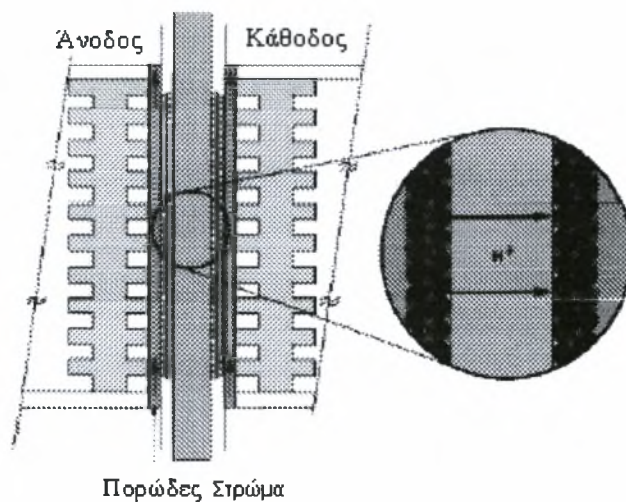
Οποιαδήποτε από τις δύο μεθόδους και αν επιλεγεί το αποτέλεσμα είναι μια δομή, όπως αυτή που φαίνεται στο Σχήμα 3.5. Τα μέρη του καταλύτη είναι ενωμένα με τον ηλεκτρολύτη από τη μια πλευρά και με το επίπεδο διάχυσης του αερίου από την άλλη. Το υδρόφοβο υλικό PTFE, το οποίο χρειάζεται για την απομάκρυνση του νερού από τον καταλύτη, δεν διακρίνεται ευκρινώς αλλά σχεδόν πάντοτε είναι παρόν.



Σχήμα 3.5: Δομή ηλεκτροδίου ενός PEM [1]

3.5 Πορώδες Στρώμα (Backing Layer)

Το στρώμα αυτό είναι πορώδης δομή που τοποθετείται ανάμεσα στο ΜΕΑ και στους δίσκους πεδίου ροής (Flow Field Plates). Το πορώδες στρώμα αποτελείται από πορώδες υλικό, σκοπός του οποίου είναι η ομοιόμορφη κατανομή των αντιδρώντων αερίων από τους δίσκους του πεδίου ροής στα ηλεκτρόδια. Επιπρόσθετα, το υλικό αυτό πρέπει να είναι καλός ηλεκτρονικός αγωγός ώστε να επιτρέπει στα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται στο ηλεκτρόδιο της ανόδου να περάσουν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος στο ηλεκτρόδιο της καθόδου. Το πορώδες του στρώματος αυτού επιτρέπει επίσης την απομάκρυνση της περίσσειας του παραγόμενου νερού από το ηλεκτρόδιο. Ωστόσο το στρώμα πρέπει να διαθέτει την ικανότητα να κατακρατεί και κάποια ποσότητα νερού, αφού η μεμβράνη πρέπει να εφυγραίνεται ώστε να εξασφαλίζεται η κατάλληλη πρωτονιακή αγωγιμότητα.

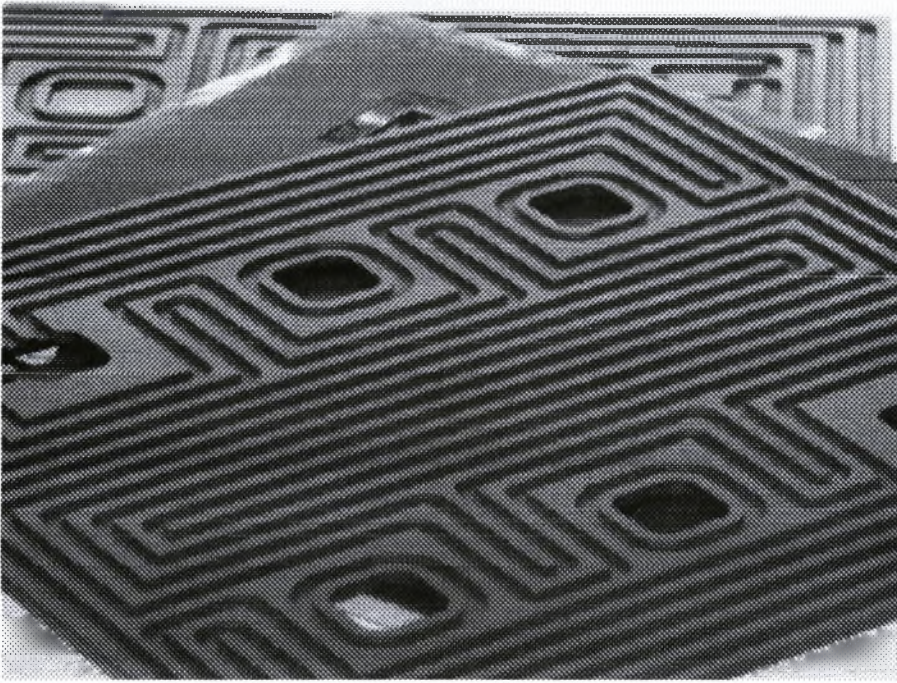


Σχήμα 3.6: Πορώδες στρώμα [30]

Μέχρι πρόσφατα το πορώδες στρώμα προσέλκυε λιγότερη προσοχή από τα υπόλοιπα στοιχεία της κυψελίδας. Έρευνες που έγιναν [5] απέδειξαν ότι οι ιδιότητες του στρώματος αυτού επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την απόδοση μιας κυψελίδας. Το στρώμα κατασκευάζεται συνήθως από ίνες ή φύλλο άνθρακα και οι ιδιότητες που σχετίζονται με την απομάκρυνση του νερού βελτιώνονται με την προσθήκη υδροφοβικών ουσιών, όπως το Teflon. Το τυπικό πάχος του πορώδους στρώματος είναι μερικές εκατοντάδες μικρόμετρα.

3.6 Δίσκοι Πεδίου Ροής (Flow Field Plates)

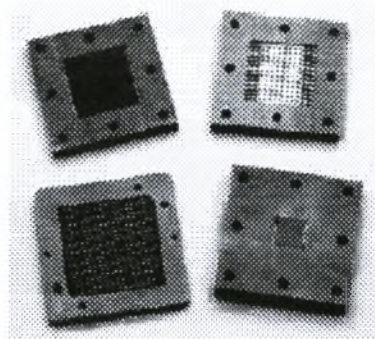
Οι δίσκοι αυτοί τοποθετούνται δίπλα στα πορώδη στρώματα. Η κύρια λειτουργία τους είναι να παρέχουν δίοδο για τα αντιδρώντα προς την ενεργή περιοχή της κυψελίδας και να απομακρύνουν το παραγόμενο νερό. Επίσης, λειτουργούν ως μια ηλεκτρική σύνδεση και ως διαχωριστές αερίων ανάμεσα στις μονάδες μιας συστοιχίας κυψελίδων καυσίμου.



Σχήμα 3.7: Δίσκος πεδίου ροής

Η γεωμετρία του καναλιού των δίσκων του πεδίου ροής έχει σημαντική επίδραση στην απόδοση της κυψελίδας. Για την ύπαρξη ομογενών προφίλ συγκέντρωσης των αντιδρώντων κατά μήκος της κυψελίδας πρέπει να ελαχιστοποιηθεί η αντίσταση των καναλιών στη ροή και η πτώση πίεσης στα γειτονικά κανάλια να είναι ίδια. Αύξηση του μήκους των καναλιών προκαλεί μείωση της ταχύτητα ροής, εμποδίζοντας έτσι την απομάκρυνση του νερού. Αν πάλι αυξηθεί το βάθος των καναλιών αυξάνεται παράλληλα και το πάχος της κυψελίδας, το οποίο δεν είναι επιθυμητό. Αύξηση του πάχους του καναλιού μπορεί να δημιουργήσει μηχανικά προβλήματα, καθώς οι πλευρικές επιφάνειες των καναλιών λειτουργούν ως υποστηρικτικές δομές για το ΜΕΑ. Επιπλέον, αν οι δίσκοι του πεδίου ροής είναι εύκαμπτοι η μηχανική επαφή με το ΜΕΑ στο μέσο του καναλιού γίνεται πιο αδύναμη, αυξάνοντας έτσι την αντίσταση επαφής.

Οι εργαστηριακοί δίσκοι πεδίου ροής είναι συνήθως φτιαγμένοι από γραφίτη. Ο γραφίτης είναι καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού, μηχανικά άκαμπτος και χημικά σταθερός. Οι δίσκοι από γραφίτη που χρησιμοποιούνται στις κυψελίδες καυσίμου είναι συνήθως διαποτισμένοι ώστε να κάνουν τη δομή αδιαπέραστη για τα αντιδρώντα αέρια. Τα κύρια μειονεκτήματα του γραφίτη είναι το υψηλό κόστος και η δυσκολία κατεργασίας τους.



Σχήμα 3.8 : Δίσκοι πεδίου ροής από γραφίτη

Άλλα υλικά που μελετήθηκαν για τους δίσκους του πεδίου ροής είναι διάφοροι τύποι χάλυβα και διάφορες άλλες μεταλλικές δομές. Οι μεταλλικές δομές είναι συνήθως φθηνές, μηχανικά άκαμπτες και επιτρέπουν λεπτές κατασκευές. Ωστόσο, τα μέταλλα διαβρώνονται γεγονός που βελτιώνεται με επιφανειακές επικαλύψεις. Τα συνθετικά υλικά είναι ελαφριά και το κόστος τους μικρό. Παρ' όλα αυτά είναι δύσκολο να επιτευχθεί καλή μηχανική σκληρότητα και αδιαπερατότητα των αντιδρώντων και ταυτόχρονα υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα. Σε μια συστοιχία κυψελίδων καυσίμου ο δίσκος πεδίου ροής λειτουργεί συνήθως ως μια συνδυασμένη δομή. Ένας δίσκος μπορεί να έχει τα κανάλια των αερίων της ανόδου και της καθόδου στις δύο αντίθετες πλευρές του δίσκου. Αυτές οι δομές καλούνται διπολικοί δίσκοι (Bipolar Plates). Οι διπολικοί δίσκοι περικλείουν το ΜΕΑ και προσαρμόζονται εκατέρωθεν των ηλεκτροδίων. Αποτελούν το 80% της συνολικής μάζας μιας κυψελίδας καυσίμου και κατά συνέπεια αποτελούν τον κύριο όγκο της. Σχεδιάζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να εξασφαλίζουν τη μεγιστοποίηση της απόδοσης της κυψελίδας σε ηλεκτρική ισχύ. Τα κανάλια των διπολικών δίσκων έχουν συνήθως πλάτος 1mm και μήκος 1mm [6].

Ο τρόπος διάταξης των καναλιών πάνω στους δίσκους ποικίλλει (Σχήμα 3.9) και η βέλτιστη διάταξη για τη λειτουργία ενός PEMFC δεν έχει ακόμη καθοριστεί. Γενικά, υπάρχουν δύο τρόποι διάταξης: η παράλληλη και η ελικοειδής. Η παράλληλη διάταξη μειονεκτεί έναντι της ελικοειδούς εξαιτίας της μεγάλης πιθανότητας φραγής των καναλιών από νερό ή άλλα προϊόντα παρεμποδίζοντας την τροφοδοσία των αντιδρώντων στα ηλεκτρόδια. Η ελικοειδής διάταξη επιτρέπει την ελεύθερη κίνηση των αντιδρώντων κατά μήκος των καναλιών. Η δυσκολία στην περίπτωση αυτή εντοπίζεται στο μεγάλο μήκος και στο μεγάλο αριθμό στροφών των καναλιών που

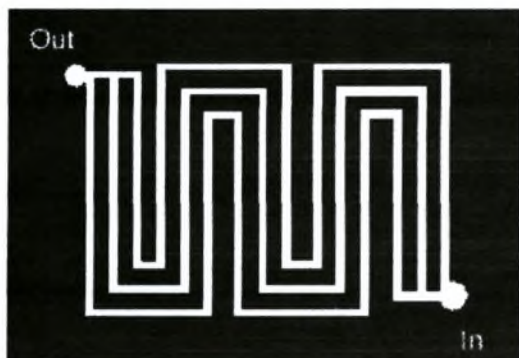
δυσχεραίνουν τη μετακίνηση των αντιδρώντων. Συνεπώς, θεωρείται πως ένας συνδυασμός της παράλληλης και της ελικοειδούς διάταξης θα ήταν η βέλτιστη λύση για τη χρήση στις συγκεκριμένες κυψελίδες καυσίμου.



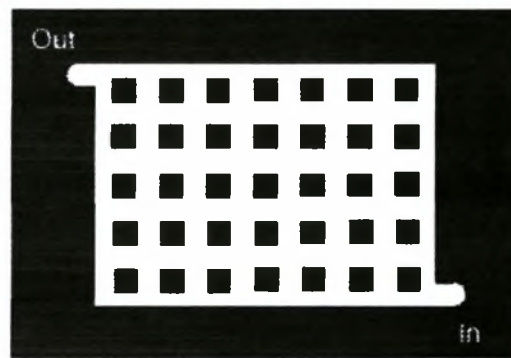
(α) Παράλληλη διάταξη



(β) Ελικοειδής διάταξη



(γ) Παράλληλη ελικοειδής διάταξη



(δ) Πλέγμα

Σχήμα 3.9 : Σχηματισμοί των διατάξεων διασύνδεσης [1]

Σε έναν άλλο σχηματισμό, ο οποίος μοιάζει με πλέγμα, η διέλευση των αερίων στα ηλεκτρόδια πραγματοποιείται μέσω περιδίνησης, απομακρύνοντας τυχόν ανεπιθύμητα αέρια από το χώρο. Ωστόσο, είναι πιθανός ο σχηματισμός σταγονιδίων νερού στο εσωτερικό του καναλιού, των οποίων η απομάκρυνση είναι δύσκολη. Έτσι, προκειμένου να αποφευχθεί σχηματισμός τους, που συνήθως φράσσει τα κανάλια, η πτώση πίεσης κατά μήκος τους θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από την επιφανειακή τάση που αναπτύσσεται μεταξύ των σταγονιδίων και των τοιχωμάτων του καναλιού. Αν η ροή των αερίων διακοπεί, η πίεση που επικρατεί θα επαρκεί για να μετακινήσει τα σταγονίδια νερού και να επιτρέψει εκ νέου τη διέλευση των αερίων. Επιπλέον, κατά τη σχεδίαση των καναλιών λαμβάνεται υπόψη η διέλευση του νερού διαμέσου της μεμβράνης, καθώς και η απομάκρυνσή του από την κάθοδο.

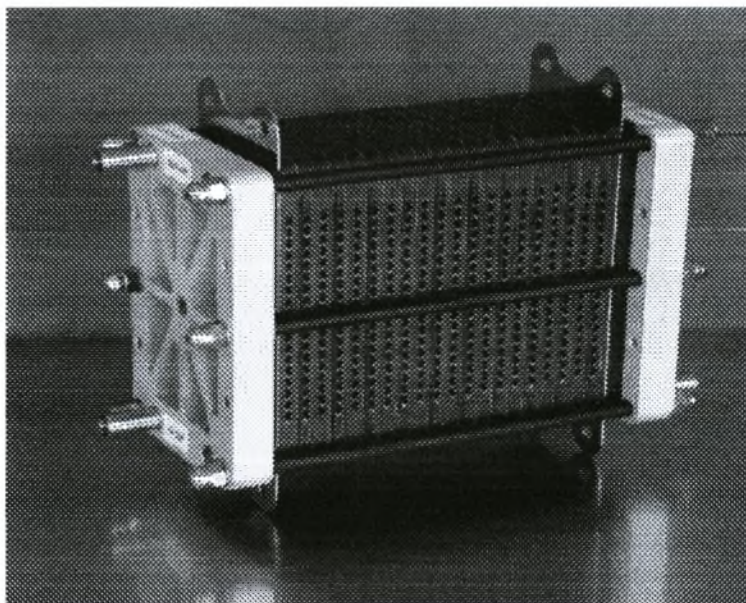
Η κατασκευή των διπολικών δίσκων περιλαμβάνει διάφορες τεχνικές και

υλικά κατάλληλα συνδυασμένα. Τα γενικά χαρακτηριστικά αυτών των υλικών είναι η αντοχή και η ανθεκτικότητα, το περιορισμένο βάρος και η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Επιπλέον, το υλικό των δίσκων θα πρέπει να είναι μη διαπερατό από τα αέρια αντιδρώντα, αποτρέποντας πιθανή ανάμιξή τους. Ο γραφίτης και τα μέταλλα αποτελούν τα πιο κοινά υλικά που χρησιμοποιούνται, ενώ τελευταία αναπτύσσονται και πιο σύνθετα υλικά.

3.7 Ηλεκτροχημική Συστοιχία

Ένα απλό ηλεκτροχημικό στοιχείο PEMFC αποτελείται από μια διάταξη MEA και τους διπολικούς δίσκους που την περικλείουν. Τα επίπεδα ισχύος που λαμβάνονται από ένα τέτοιο απλό στοιχείο είναι αρκετά χαμηλά. Συγκεκριμένα, για τυπικές τιμές πυκνότητας ρεύματος (1 A/cm^2), δυναμικού (0,7 V) και επιφάνειας του στοιχείου (500 cm^2) η παραγόμενη ισχύς είναι περίπου 350 W. Για πρακτικές εφαρμογές όμως, οι απαιτήσεις σε ισχύ είναι αρκετά μεγαλύτερες. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι ένα τυπικό επιβατικό αυτοκίνητο αποδίδει ισχύ 50 – 65 kW περίπου.

Η ισχύς που αποδίδει ένα PEMFC είναι δυνατό να αυξηθεί εάν συνδεθούν σε σειρά περισσότερες από μια διατάξεις MEA, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.10. Μια τέτοια διάταξη πολλαπλών MEA σε σειρά αποτελεί την ηλεκτροχημική συστοιχία. Οι διατάξεις των MEA πρέπει να βρίσκονται σε καλή ηλεκτρική επαφή μεταξύ τους ώστε να είναι δυνατή η επίτευξη επιθυμητών τιμών δυναμικού.



Σχήμα 3.10 : Ηλεκτροχημική συστοιχία [7]

Επειδή τα PEFC αναπτύσσονται για εφαρμογή σε κινητές και φορητές μονάδες, η ηλεκτροχημική συστοιχία πρέπει να είναι συμπαγής και να μην καταλαμβάνει μεγάλο όγκο. Έτσι, για εφαρμογή σε αυτοκίνητα, όπου για να λαμβάνεται ισχύς 50-65 kW απαιτούνται 150-200 ΜΕΑ περίπου, ο όγκος που θα καταλαμβάνει η συστοιχία δεν θα πρέπει να ξεπερνά τα 50 λίτρα περίπου, δηλαδή 250-350 cm³ ανά στοιχείο. Για μια κυψελίδα με επιφάνεια 500 cm², αυτό αντιστοιχεί σε πάχος στοιχείου ίσο με 0,5-0,7 cm.

Οι δομές των στοιχείων και των συστοιχιών θα πρέπει να σχεδιάζονται κατάλληλα ώστε να υπάρχει η δυνατότητα απομάκρυνσης των προϊόντων της αντίδρασης (νερό και θερμότητα). Στη συστοιχία που προτάθηκε από την εταιρία Ballard, η απομάκρυνση των υδρατμών πραγματοποιείται εισάγοντας στην κάθοδο ποσότητα αέρα μεγαλύτερη από αυτή που απαιτείται για να συντηρηθεί η αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου. Η θερμότητα απομακρύνεται με τη βοήθεια ψυκτικού υγρού το οποίο ρέει ανάμεσα σε πλάκες που τοποθετούνται στη συστοιχία.

Το δυναμικό εξόδου της συστοιχίας μετράται μεταξύ των διπολικών δίσκων και ισούται με το άθροισμα των δυναμικών των μεμονωμένων στοιχείων. Η τιμή του για κάθε στοιχείο σε ένα πρότυπο PEMFC αυτοκίνητο είναι περίπου 150-300V.

Οι ηλεκτροχημικές συστοιχίες, με υψηλές ενεργειακές δυνατότητες, καθιστούν την τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου ιδιαίτερα προσιτή σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Μια συστοιχία, ανάλογα με τις απαιτήσεις σε ισχύ, μπορεί να αποτελείται από μερικές έως εκατοντάδες κυψελίδες συνδεδεμένες σε σειρά. Για εφαρμογές που απαιτούν μεγάλα ποσά ηλεκτρικής ενέργειας, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν συνδυασμοί συστοιχιών σε σειρά ή σε παράλληλη σύνδεση.

3.8 Συστήματα PEFC Άμεσης Τροφοδοσίας Αλκοόλης (Direct Alcohol Fuel Cells, DAFC)

Η απευθείας χρήση υγρών καυσίμων δίνει το πλεονέκτημα της αποφυγής πολύπλοκων μηχανισμών επεξεργασίας του καυσίμου (π.χ. αναμορφωτής) για την τελική τροφοδοσία της κυψελίδας με αέριο υδρογόνο. Κατά συνέπεια απλοποιείται η μονάδα της κυψελίδας και μειώνεται το κόστος παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, ενώ ταυτόχρονα αυξάνεται η απόδοση του συστήματος αφού ελαχιστοποιούνται οι θερμικές απώλειες από τα ενδιάμεσα στάδια επεξεργασίας του καυσίμου. Από την

άλλη, επειδή οι αλκοόλες τροφοδοτούνται στην κυψελίδα με τη μορφή υδατικών διαλυμάτων αποτελούν από μόνες τους ικανούς διαχειριστές της υγρασίας που απαιτείται για την αποδοτική λειτουργία της πολυμερικής μεμβράνης [8].

Η μεθανόλη έχει μελετηθεί ευρέως ως καύσιμο για την τροφοδοσία των DAFC, εξαιτίας των πλεονεκτημάτων της έναντι του υδρογόνου, ενώ τα τελευταία χρόνια γίνεται συστηματική προσπάθεια για την αξιοποίηση της αιθανόλης που παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα ως ανανεώσιμο καύσιμο.

Εκτός από τη μεθανόλη και την αιθανόλη έχουν μελετηθεί και άλλες αλκοόλες ως καύσιμα για τη χρήση τους σε κυψελίδες καυσίμου, όπως η προπανόλη και η αιθυλική γλυκόλη. Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται τα θερμοδυναμικά δεδομένα που σχετίζονται με την ηλεκτροχημική οξείδωση ορισμένων αλκοολών σε κανονικές συνθήκες (Κ.Σ).

Πίνακας 3.1: Θερμοδυναμικά δεδομένα για την ηλεκτροχημική οξείδωση αλκοολών σε Κ.Σ

Καύσιμο	ΔG^0 (kJ/mol)	E^0_{cell} (V)	W_e (kWh/kg)	ΔH^0 (kJ/mol)	E_{rev}
CH ₃ OH	-702	1,213	6,09	-726	0,967
C ₂ H ₅ OH	-1325	1,145	8	-1367	0,969
C ₃ H ₇ OH	-1853	1,067	8,58	-2021	0,916
C ₄ H ₉ OH	-2381	1,029	8,93	-2676	0,89

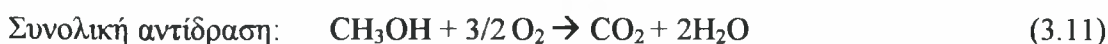
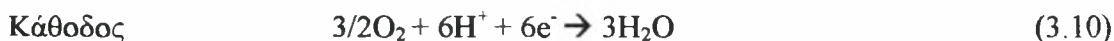
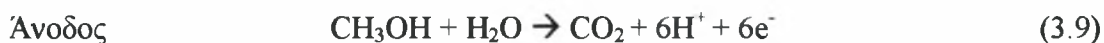
Από τον Πίνακα 3.1 γίνεται φανερό ότι οι αλκοόλες παρουσιάζουν τιμές ενεργειακής πυκνότητας (W_e) πολύ κοντά στις αντίστοιχες τιμές των υδρογονανθράκων και της βενζίνης (10-11 kWh/kg). Το δυναμικό ισορροπίας που μετράται κατά τη χρήση τους σε κυψελίδες καυσίμου (E^0_{cell}) είναι συγκρίσιμο με το αντίστοιχο των κυψελίδων που λειτουργούν με τροφοδοσία H₂/O₂ (1,23V), ενώ η αντιστρεπτή ενεργειακή τους απόδοση (E_{rev}) είναι σαφώς μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της κυψελίδας υδρογόνου (0,83 στους 25°C) και πλησιάζει ακόμα και τη μονάδα για ελαφρές αλκοόλες (μεθανόλη και αιθανόλη).

3.9 Συστήματα PEFC Άμεσης Τροφοδοσίας Μεθανόλης (Direct Methanol Fuel Cells, DMFC)

Η μεθανόλη παρουσιάζει μεγάλη διαλυτότητα σε υγρούς ηλεκτρολύτες, έχει μεγαλύτερη διαθεσιμότητα έναντι του υδρογόνου και είναι ευκολότερη στη

μεταφορά, τη χρήση και την αποθήκευσή της. Παράλληλα, η ενεργειακή της πυκνότητα (6 kWh/kgf) είναι συγκρίσιμη με αυτή της βενζίνης (10-11 kWh/kgf). Όμως, η μεγάλη τοξικότητά της, το χαμηλό σημείο βρασμού (65°C) και το γεγονός ότι είναι αρκετά εύφλεκτη, σε συνδυασμό με το ότι δεν είναι ανανεώσιμο καύσιμο, καθιστούν δύσκολη την πρακτική εφαρμογή της.

Ο ηλεκτρολύτης στα DMFC μπορεί να είναι υγρό, οξύ ή βάση. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στα ηλεκτρόδια της κυψελίδας είναι :



Η ελεύθερη ενέργεια του Gibbs για κανονικές συνθήκες λειτουργίας (25°C και 1 atm) αναφέρεται στη βιβλιογραφία[] ότι έχει την τιμή $\Delta G = -686 \text{ kJ / mol}_{\text{CH}_3\text{OH}}$, ενώ η ηλεκτρεγερτική δύναμη μετρήθηκε ίση με 1,18 V[].

Γενικά, οι αντιδράσεις ηλεκτροοξειδωσης πραγματοποιούνται παρουσία οργανικών μορίων χαμηλού μοριακού βάρους, όπως το CO, CH₃OH, C₂H₅OH, HCOOH, HCHO και συνήθως απαιτούν την παρουσία του Pt ως καταλύτη. Ο Pt εμπλέκεται τόσο στο στάδιο της αφυδρογόνωσης του καυσίμου (μεθανόλη) όσο και στο στάδιο της χημειορρόφησης του CO στην επιφάνεια του καταλύτη. Κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση της μεθανόλης πραγματοποιούνται διάφορες ενδιάμεσες αντιδράσεις, μερικές από τις οποίες είναι αντιστρεπτές και προκαλούν την προσρόφηση στοιχείων, όπως το CO στην επιφάνεια του καταλύτη, γεγονός που προκαλεί τη δηλητηρίασή του, ειδικά στην περίπτωση που σαν καταλύτης χρησιμοποιείται ο Pt. Κάτω από αυτές τις συνθήκες η επίτευξη της συνολικής αντίδρασης έχει σημαντική επίδραση στην οξείδωση του καυσίμου καθώς και στην πυκνότητα της παραγόμενης ισχύος.

Για το λόγο αυτό είναι σημαντική η δυνατότητα ανάπτυξης νέων ηλεκτροκαταλυτών που θα εμποδίζουν τη δηλητηρίαση και θα αυξάνουν το ρυθμό ηλεκτροοξειδωσης κατά ένα συντελεστή 2-3. Τα κύρια παραπροϊόντα της ηλεκτροοξειδωσης της μεθανόλης είναι η φορμαλδεϋδη και το οξικό οξύ και οι θεωρούμενες αντιδράσεις είναι:





Εκτός από τις μελέτες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για την ηλεκτροοξειδωση της μεθανόλης με καταλύτη Pt υπάρχουν και αρκετές αναφορές για καταλύτες που προκύπτουν από το συνδυασμό του Pt με διάφορα μέταλλα μετάπτωσης, όπως το W, Pb, Ni, Ti, Rh και Mo. Το παλλάδιο σε σχέση με το λευκόχρυσο είναι φθηνότερο υλικό και έχει καλύτερη απόδοση και διπλάσια σταθερότητα. Αξιοσημείωτη είναι και η ισχυρή πόλωση που εμφανίζεται στα χρησιμοποιούμενα ηλεκτρόδια Pt για την ηλεκτροοξειδωση της μεθανόλης. Η σύγκριση διμεταλλικών καταλυτών που έχουν παρασκευαστεί με την ίδια μέθοδο και κάτω από τις ίδιες συνθήκες, δείχνει ότι η υπέρταση ηλεκτροοξειδωσης παρουσιάζει μια πτωτική τάση.

Άλλη μορφή προώθησης του Pt αποτελεί η χρήση κραμάτων του λευκόχρυσου με μέταλλα τα οποία σχηματίζουν επιφανειακά οξειδία. Σ' αυτή τη βάση εξετάζονται τα κράματα Pt-Sn, Pt-Ru, Pt-Os, Pt-Ir κτλ. Σχετικές μελέτες έδειξαν ότι το Ru παρέχει ένα σημαντικό καταλυτικό πλεονέκτημα έναντι άλλων κραμάτων. Επίσης, αποδείχθηκε ότι το Ir και το Os δρουν ως προωθητές του Pt, αντίθετα το Pd παρεμποδίζει τη διεξαγωγή της αντίδρασης [8].

Το ρουθίνιο (Ru) παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς δεν ανήκει στην πρώτη σειρά των μετάλλων μετάπτωσης του περιοδικού πίνακα και δε σχηματίζει τόσο εύκολα κράματα. Επιπλέον, ο τρόπος παρασκευής του Pt-Ru είναι διαφορετικός από τον τρόπο παρασκευής του PtM, ειδικά στην περίπτωση που φορέας είναι ο άνθρακας. Γενικά, έχει διαπιστωθεί ότι ο καταλύτης PtRu/C έχει μεγάλη καταλυτική δραστηριότητα, όταν χρησιμοποιείται στην άνοδο της κυψελίδας σε αντίθεση με τους PtM/C που παρουσιάζουν μέγιστη δραστηριότητα όταν χρησιμοποιούνται σαν καταλύτες στην κάθοδο [10].

Όσον αφορά στην ενεργότητα του καταλύτη PtRu/C, σημαντικό ρόλο παίζει η σύσταση του καταλύτη, καθώς και η δομή του κρυσταλλικού του πλέγματος. Η κρυσταλλική δομή του Pt είναι κυβική εδροκεντρωμένη (fcc), αντίθετα του Ru είναι κλειστή εξαγωνική (hcp). Η τιμή της κρυσταλλικής σταθεράς εξαρτάται από τον ατομικό λόγο Pt/Ru [11].

Γενικά, υπάρχουν πολλές αναφορές στη βιβλιογραφία για την παρασκευή καταλυτών PtRu/C και την επίτευξη της κατάλληλης σύστασης. Συγκεκριμένα, αναφέρεται ότι παρασκευάστηκαν μη υποστηριζόμενοι καταλύτες σε ευρύ φάσμα συστάσεων, με θερμική εναπόθεση χλωριδίων και χλωροοξέων και διαπιστώθηκε, με την μέθοδο XRD, ότι τα κράματα με πλεόνασμα Ru (πάνω από 52%) προσεγγίζουν τις ιδιότητες του λευκοχρύσου [12].

Σε αντίθεση με τους μη υποστηριζόμενους καταλύτες, οι καταλύτες σε φορέα άνθρακα παρουσιάζουν δύσκολη διαδικασία παρασκευής, ενώ οι παράμετροι του πλέγματος παρουσιάζουν μικρότερες τιμές.

Αξίζει να σημειωθεί μια μελέτη που περιγράφει την παρασκευή καταλύτη PtRu/C (ατομικός λόγος Pt:Ru, 1:1), με συναπόθεση υγρού διαλύματος χλωριδίου του μετάλλου και με θέρμανση σε ρεύμα H₂/N₂. Η ανάλυση XRD έδειξε ότι το παραγόμενο κράμα έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε Pt και πολύ μικρό ποσοστό Ru. Μια άλλη μελέτη, αναφέρει την παρασκευή καταλύτη PtRu πάνω σε φορέα silica, σύμφωνα με την οποία επιτυγχάνεται συνδυασμός πολύ μικρών σωματιδίων κράματος PtRu (<5nm) και μεγάλα σωματίδια καθαρού Ru (>50nm) [13].

Επιπρόσθετα, στην βιβλιογραφία παρουσιάζεται η καταλυτική δράση του κασσιτέρου (Sn) στην αντίδραση της ηλεκτροοξειδωσης της μεθανόλης, που πραγματοποιείται στα DMFCs. Οι απόψεις σχετικά με τη θετική ή αρνητική επίδραση του Sn στη συγκεκριμένη αντίδραση δίστανται. Υπάρχουν μελέτες που αναφέρουν ότι η ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα του Sn είναι 50-100 φορές μεγαλύτερη, όταν εναποτίθεται πάνω σε ηλεκτρόδια Pt με ομαλή επιφάνεια, και άλλες στις οποίες υποστηρίζεται ότι η ενεργότητα είναι πολύ μικρότερη, προσεγγίζοντας τα όρια της αρνητικής επίδρασης [14, 15].

Οι μεμβράνες που συνήθως χρησιμοποιούνται στα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία μεθανόλης είναι οι μεμβράνες τύπου Nafion®. Η μεθανόλη μεταφέρεται γρήγορα κατά μήκος των φθοριομένων μεμβρανών και οξειδώνεται χημικά προς CO₂ και H₂O στην κάθοδο. Κάτω από τις πρακτικές συνθήκες λειτουργίας η απόδοση Coulomb της κατανάλωσης της μεθανόλης μειώνεται αισθητά περίπου στο 20%. Συνεπώς, είναι σημαντική η διαμόρφωση αυτών των μεμβρανών με ανάπτυξη συστατικών ή βρίσκοντας εναλλακτικούς πρωτονιακούς αγωγούς με την ικανότητα παρεμπόδισης της μεταφοράς της μεθανόλης.

Γενικά, ο πολυμερικός ηλεκτρολύτης πρέπει να έχει υψηλή αγωγιμότητα και χαμηλή διαπερατότητα σε μεθανόλη. Επιπλέον, είναι σημαντική η χημική και ηλεκτροχημική σταθερότητα του ηλεκτρολύτη στις συνθήκες λειτουργίας. Οι απαιτήσεις αυτές εντοπίζονται, κυρίως, στους αναπτυσσόμενους στερεούς πολυμερείς ηλεκτρολύτες, που υπόσχονται πολλές δυναμικές ιδιότητες. Οι συνηθέστερες μεμβράνες που χρησιμοποιούνται στη βιβλιογραφία είναι από πολυμερή θειικών ενώσεων, πολυμερή βινυλίου με φθόριο, ζεολίτες και μεμβράνες με ετεροπολυανιόντα [16].

Οι ηλεκτρολύτες από πολυμερή του θείου παρουσιάζουν θετικά χαρακτηριστικά ως προς τη μηχανική αντοχή και ως προς την αγωγιμότητα τους, αφού παρουσιάζουν μικρή αντίσταση στη μεταφορά ιόντων, ενώ παράλληλα περιορίζουν τη διάχυση της μεθανόλης (crossover). Επιπρόσθετα πλεονεκτήματα σε όρους ανοδικών υπερτάσεων, αποδίδουν οι ηλεκτρολύτες που σχηματίζονται σε πολύ λεπτά φιλμ και προσαρμόζονται πάνω στα ηλεκτρόδια από ένα διάλυμα που περιέχει πολυμερείς προωθητές. Οι παραπάνω απαιτήσεις της σταθερότητας και της αγωγιμότητας προς το παρόν δε καλύπτονται σε ικανοποιητικό βαθμό από τα πολυμερή των θειικών πολυμερών. Τα αποτελέσματα που αναφέρονται επιβεβαιώνουν την αστάθεια των υλικών στη μεθανόλη. Μια λύση είναι η διασταύρωση του πολυμερούς, οπότε παράγονται μεμβράνες με υψηλή ιοντική αγωγιμότητα και καλή μηχανική ειδική αντίσταση [17].

Αρκετές έρευνες παρουσιάζουν την ανάπτυξη σύνθετων μεμβρανών. Συγκεκριμένα, οι μεμβράνες Nafion[®]-silica παρουσιάζουν άριστες ιδιότητες ως προς τις μηχανικές τους ιδιότητες, τη δυνατότητα κατακράτησης του νερού, την ανθεκτικότητα στη διάχυση της μεθανόλης (crossover) και την ιοντική αγωγιμότητα. Οι σύνθετοι ηλεκτρολύτες επιτρέπουν τη λειτουργία των DMFC ακόμα και σε θερμοκρασία 145°C παρουσιάζοντας σημαντικά αυξημένους ρυθμούς αναγωγής οξυγόνου.

Η αντίσταση του κελιού είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και έχει αποδειχθεί ότι η καλύτερη θερμοκρασία λειτουργίας για ένα DMFC είναι οι 150°C. Από τα βασικά προβλήματα που πρέπει να αντιμετωπιστούν είναι το υψηλό κόστος παραγωγής των μεμβρανών που βασικά συνίσταται στο κόστος των πολυφθοριούχων ιονομερών που απαιτούνται.

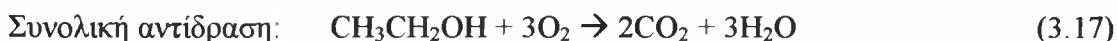
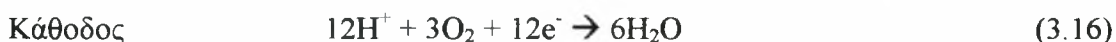
Όπως διαπιστώνεται, υπάρχει έντονη ερευνητική δραστηριότητα στον τομέα των DMFCs. Παρόλα αυτά, όμως, παρουσιάζονται ουσιαστικά προβλήματα που

σχετίζονται με τις χημικές ιδιότητες του καυσίμου. Συγκεκριμένα, η μεθανόλη είναι αρκετά πτητική και τοξική ουσία, με αποτέλεσμα να μην αποτελεί ιδιαίτερα «φιλικό» και ασφαλές καύσιμο. Επιπλέον, εμφανίζει σχετικά χαμηλό ενεργειακό περιεχόμενο σε σύγκριση με άλλα καύσιμα, όπως την αιθανόλη, η οποία παρουσιάζει μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα, $8,01 \text{ kWhkg}^{-1}$, έναντι $6,09 \text{ kWhkg}^{-1}$ της μεθανόλης [18, 19].

3.10 Συστήματα PEFC Άμεσης Τροφοδοσίας Αιθανόλης (Direct Ethanol Fuel Cells, DEFC)

Η αιθανόλη είναι ένα κατεξοχήν ανανεώσιμο καύσιμο, σε μεγάλη διαθεσιμότητα αφού παράγεται από αγροτικά προϊόντα μέσω διαδικασιών ζύμωσης. Επιπλέον δεν είναι καθόλου τοξική και έχει μεγαλύτερο ενεργειακό περιεχόμενο από τη μεθανόλη. Η χρήση της αιθανόλης ως εναλλακτικού καυσίμου παρουσιάζεται ιδιαίτερα ελκυστική αν λάβει κανείς υπόψη ότι είναι ιδιαίτερα φιλική προς το περιβάλλον, αφού ως μόνο προϊόν από την επεξεργασία της λαμβάνεται το CO_2 το οποίο χρησιμοποιείται ξανά για την παραγωγή της.

Παρότι η αιθανόλη διαθέτει πολλά πλεονεκτήματα έναντι της μεθανόλης, η έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα σχετικά με την ηλεκτροχημική οξείδωσή της είναι περιορισμένη, όπως παρατηρείται και από τη σχετική βιβλιογραφία. Η αντίδραση ηλεκτροοξείδωσης της αιθανόλης είναι μια πολύπλοκη χημική διεργασία, με πολλαπλά ενδιάμεσα στάδια και είναι δύσκολο να διευκρινιστεί ο ακριβής μηχανισμός της αντίδρασης. Οι γενικές, όμως, αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε ένα PEFC άμεσης τροφοδοσίας αιθανόλης (DEFC) είναι:



Η πλήρης οξείδωση του καυσίμου περιλαμβάνει την έκλυση δώδεκα ηλεκτρονίων, καθώς και προσροφημένων ενδιάμεσων προϊόντων (όπως το CO_{ads}).

Σε μέτριες συνθήκες θερμοκρασίας, ο λευκόχρυσος, όπως είναι γνωστό, είναι δυνατόν να υποστεί δηλητηρίαση από τα ενδιάμεσα ισχυρά προσροφημένα προϊόντα. Ένας τρόπος για τη βελτίωση των καταλυτικών ιδιοτήτων του Pt είναι η παρασκευή κραμάτων με την προσθήκη ενός ή δύο μετάλλων.

Έτσι, οι έρευνες που πραγματοποιήθηκαν, απέδειξαν ότι αρκετά μέταλλα, όπως το ρουθίνιο (Ru), το βολφράμιο (W), το παλλάδιο (Pd), και το μολυβδένιο (Mo) μπορούν να αυξήσουν την ηλεκτροχημική δραστηριότητα του λευκόχρυσου (Pt) κατά την οξείδωση της αιθανόλης [20, 21, 22, 23, 24]. Σύμφωνα με το διπλό μηχανισμό της οξείδωσης, διαπιστώθηκε ότι το Ru ή το W ενεργοποιούν τα μόρια του νερού και εξασφαλίζουν θέσεις για την προσρόφηση των -OH_{ads} σε χαμηλά δυναμικά, σε αντίθεση με το Pt [21]. Σημειώνεται ότι η παρουσία πλήθους -OH_{ads} είναι απαραίτητη για την πλήρη οξείδωση των ενδιάμεσων προϊόντων (CO_{ads}) σε CO_2 . Επίσης, εξετάστηκαν υλικά όπως το ρόδιο και το ιρίδιο, από τα οποία προέκυψαν διαφορετικοί μηχανισμοί αντίδρασης [25]. Ένας άλλος καταλύτης που μελετήθηκε είναι ο χρυσός (Au), ο οποίος έδειξε υψηλή εκλεκτικότητα κατά την οξείδωση της αιθανόλης, αλλά χαμηλότερη δραστηριότητα από το λευκόχρυσο [26]. Διαπιστώθηκε, ακόμη ότι η φύση και η δομή των καταλυτών της ανόδου παίζει σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση και στην ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης και άλλων αλειφατικών αλκοολών [19].

Σημαντικό ρόλο στην αντίδραση της αιθανόλης παίζει η διάσπαση του δεσμού C-C, η οποία αυξάνει την απόδοση της ενεργειακής μετατροπής και τη δραστηριότητα του καυσίμου [27]. Η παρουσία πολλών ενδιάμεσων προϊόντων, καθώς και η πολυπλοκότητα της παραπάνω αντίδρασης απαιτεί την ανάπτυξη νέων καταλυτικών μορφών, ικανών να σπάσουν το δεσμό C-C και να οξειδώσουν πλήρως τις ενώσεις που προκαλούν τη δηλητηρίαση του καταλύτη σε χαμηλές υπερτάσεις.

Αυξάνοντας τη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας, είναι δυνατόν, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, να αυξηθεί ο ρυθμός της αντίδρασης, με ταυτόχρονη μείωση της υπέρτασης. Ενδεικτικά αναφέρεται, σύμφωνα με σχετικές έρευνες, ότι στη θερμοκρασία των 170°C , ο καταλύτης Pt-Ru παρουσίασε σχεδόν συγκρίσιμη δράση κατά την ηλεκτροοξείδωση μεθανόλης και αιθανόλης [28]. Η άνοδος, όμως, της θερμοκρασίας επιβάλλει τη χρήση νέων στερεών ηλεκτρολυτών, διαφορετικών από τη συνήθη μεμβράνη Nafion[®], η οποία δε λειτουργεί σε υψηλές θερμοκρασίες λόγω μειωμένης πρωτονιακής αγωγιμότητας. Προκειμένου να προωθηθεί η απόδοση του προσρόφηση και στην ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης και άλλων αλειφατικών αλκοολών [19].

3.11 Άλλα Στοιχεία

Μια κυψελίδα καυσίμου χρειάζεται κι άλλα στοιχεία εκτός από αυτά που αναφέρθηκαν ως τώρα. Τέτοια είναι οι φλάντζες και κάποιο είδος σφικτικού μηχανισμού, όπως μπουλόνια. Οι φλάντζες πρέπει να είναι χημικά σταθερές και αδιαπέραστες για τα αέρια, ώστε να αποφεύγεται η απευθείας επαφή των αντιδρώντων και να αποτρέπεται η διαρροή του καυσίμου έξω από την κυψελίδα. Επιπλέον, οι φλάντζες πρέπει να είναι και ηλεκτρικοί μονωτές. Συνήθως είναι φτιαγμένες από διάφορα είδη γόμας και από υλικά βασισμένα στο Teflon.

Ένα σύστημα κυψελίδας καυσίμου μπορεί να έχει διάφορες συσκευές για να ελέγχουν τη λειτουργία του. Τέτοιες συσκευές είναι συμπιεστές, αντλίες, ροόμετρα μάζας, συμπυκνωτές αερίων, ρυθμιστές θερμοκρασίας και άλλα. Αυτές οι συσκευές χρησιμοποιούνται για να βελτιώσουν τη λειτουργία και κατά συνέπεια την απόδοση της κυψελίδας. Ωστόσο, ο συνολικός όγκος του συστήματος μεγαλώνει και τα επιπλέον μέρη καταναλώνουν ενέργεια. Για εφαρμογές μικρής κλίμακας είναι επιθυμητό να χρησιμοποιούνται παθητικές μέθοδοι, όσο αυτό είναι δυνατό, για να ελέγχουν τη λειτουργία.

3.12 Εφαρμογές Συστημάτων PEFC

3.12.1 Μεταφορές

Τα αυτοκίνητα, που χρησιμοποιούν μηχανές εσωτερικής καύσεως, παράγουν σημαντικές ποσότητες επιβλαβών αερίων. Σε όλο τον κόσμο, οι εθνικές και κρατικές αρχές έχουν εισαγάγει νομοθεσία που αναγκάζει τις αυτοκινητοβιομηχανίες να κατασκευάζουν οχήματα που να έχουν μειωμένες εκπομπές ρύπων. Η τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμων προσφέρει μια απτή ευκαιρία να καλυφθεί αυτή η απαίτηση. Έρευνες έχουν δείξει ότι το ποσό διοξειδίου του άνθρακα που παράγεται από ένα μικρό αυτοκίνητο μπορεί να μειωθεί κατά τουλάχιστον 72% όταν τροφοδοτείται από μία κυψελίδα καυσίμου που χρησιμοποιεί υδρογόνο, το οποίο παράγεται από το φυσικό αέριο, αντί μιας μηχανής εσωτερικής καύσης. Οι κυψελίδες καυσίμων που θα τοποθετηθούν στα οχήματα πρέπει να είναι σε θέση να φθάσουν στη θερμοκρασία λειτουργίας γρήγορα, να παρέχουν την ανταγωνιστική οικονομία καυσίμου και να έχουν μια ικανοποιητική απόδοση.

Οι κυψελίδες καυσίμου τύπου PEM είναι οι καταλληλότερες για να καλύψουν αυτές τις απαιτήσεις. Με μια χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας, γύρω στους 80°C, οι κυψελίδες καυσίμου PEM είναι ικανές να προσφέρουν αποδόσεις μέχρι 60%, έναντι του 25% που επιτυγχάνεται από τις μηχανές εσωτερικής καύσης. Οι κυψελίδες αυτές παρέχουν επίσης την υψηλότερη πυκνότητα ισχύος από τις υπόλοιπες κυψελίδες καυσίμων. Επιπλέον, ο στερεός πολυμερικός ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιούν βοηθά στην ελαχιστοποίηση των πιθανών προβλημάτων διάβρωσης και ασφάλειας. Ένα πιθανό εμπόδιο είναι η ποιότητα καυσίμων, προκειμένου να αποφευχθεί η δηλητηρίαση των καταλυτών σε τέτοιες χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας.

Οι περισσότεροι κατασκευαστές οχημάτων θεωρούν τις κυψελίδες καυσίμων τύπου PEM ως διάδοχο των μηχανών εσωτερικής καύσης. Η General Motors, η Daimler Chrysler, η Toyota, η Honda και άλλες έχουν ήδη κατασκευάσει τα πρωτότυπα που χρησιμοποιούν αυτήν την τεχνολογία.

Σημαντικές δυσκολίες που πρέπει να υπερνικηθούν μέχρις ότου να μπορέσουν οι κατασκευαστές να παράγουν μαζικά τις κυψελίδες τύπου PEM για εφαρμογές μεταφορών, είναι το κόστος παραγωγής, η ποιότητα καυσίμου και το μέγεθος των μονάδων. Ενδεχομένως, ένας συνδυασμός συνεχούς ανάπτυξης και εκτεταμένης παραγωγής θα επιτρέψει στους κατασκευαστές να μειώσουν τις δαπάνες. Η έρευνα συνεχίζεται στην επιλογή της μεθανόλης ως καυσίμου και του περιβαλλοντικού αέρα ως οξειδωτικού.

3.12.2 Μη κινητές εφαρμογές

Αρκετές εταιρίες αναπτύσσουν συστήματα PEMFC για εφαρμογή σε μονάδες παραγωγής ισχύος. Οι προσπάθειες επικεντρώνονται κυρίως σε μικρής κλίμακας παραγωγή ενέργειας (~1-10kW) και ο σχεδιασμός των συστημάτων αυτών εστιάζεται στη χρήση φυσικού αερίου ή προπανίου ως καυσίμου τροφοδοσίας. Σημαντική πρόοδος έχει επιτευχθεί στον κατάλληλο σχεδιασμό για την αυτόνομη λειτουργία των μονάδων και πολλές πιλοτικές μονάδες έχουν εγκατασταθεί στις ΗΠΑ, στην Ιαπωνία και στην Ευρώπη. Η απόδοση των συστημάτων αυτών κυμαίνεται μεταξύ 25 και 32% (με βάση την LHV του καυσίμου). Με ανάκτηση της απορριπτόμενης θερμότητας από το νερό που χρησιμοποιείται για την ψύξη του συστήματος, η συνολική θερμική απόδοση του συστήματος μπορεί να φτάσει το 80%, ωστόσο η θερμοκρασία του νερού (περίπου 50 - 70°C) είναι αρκετά χαμηλή για την επίτευξη υψηλών αποδόσεων.

Ο χρόνος ζωής ενός απλού συστήματος με μια συστοιχία PEMFC έχει φτάσει τις 8000 περίπου ώρες με την απόδοση να υποβαθμίζεται κατά 5% κάθε 1000 ώρες λειτουργίας.

3.12.3 Φορητές εφαρμογές

Με τη συνεχιζόμενη ανάπτυξη, οι κυψελίδες καυσίμου σύντομα θα αποτελούν μια υπολογίσιμη πηγή ενέργειας. Οι μικρο-κυψελίδες θα προσφέρουν εκτός από τα βασικά πλεονεκτήματα των συμβατικών μπαταριών, μεγαλύτερους χρόνους λειτουργίας, μειωμένο βάρος και ευκολία επαναφόρτισης.

Εάν πρόκειται να χρησιμοποιηθούν στις εφαρμογές όπως τα lap-top και τα κινητά τηλέφωνα, η θερμοκρασία λειτουργίας, η διαθεσιμότητα καυσίμων και η γρήγορη ενεργοποίηση θα είναι βασικές παράμετροι. Ως εκ τούτου, η περισσότερη έρευνα έχει εστιαστεί σε μια παραλλαγή της κυψελίδας καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM), την κυψελίδα καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας μεθανόλης (DMFC). Χρησιμοποιώντας τη μεθανόλη, τα DMFCs επαναφορτίζονται αλλάζοντας απλώς το φιαλίδιο του καυσίμου. Μειονέκτημα αποτελεί το κόστος του καταλύτη λευκόχρυσου που απαιτείται και η χαμηλή πυκνότητα ισχύος. Εάν αυτό το πρόβλημα υπερνικηθεί έπειτα υπάρχουν λίγα για να εμποδίσουν την επέκταση των κυψελίδων καυσίμων σε τέτοιου είδους εφαρμογές.

Βιβλιογραφία

1. J. Larminie, A. Dicks, Fuel Cell Systems Explained, UK, 2003
2. V. Mehta, J. Smith Cooper, Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing, Journal of Power Sources 114 (2003) 32-53
3. S. Litster, G. McLean, PEM fuel cell electrodes, Journal of Power Sources 130 (2004) 61-76
4. T. A. Zawodzinski, C. Derouin, S. Radzinski, R. J. Sherman, V.T. Smith, T.E. Springer, S. Gottesfeld, J. Electrochem. Soc. 160 (1993) 213-223
5. J. Ihonen, M. Mikkola, G. Lindbergh, J. Electrochem. Soc. 151 (2004)1152-1161
6. X. Li, I. Sabir, Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs, International Journal of Hydrogen Energy 30 (2005) 359-371
7. QuinTech 2004 Education&Demonstration
8. C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Coutanceau, J.M. Leger, Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC), Journal of

- Power Sources 105 (2002) 283-296
9. S. Sen Gupta, S. S. Mahapatra, J. Datta, A potential anode material for the direct alcohol fuel cell, *J. Power Sources* 131 (2004) 169-174
 10. M. Götz and H. Wendt, *Electrochim. Acta*, 43 (1998) 24
 11. Z. Qi, A. Kaufman, Low Pt loading high performance cathodes for PEM fuel cells, *J. Power Sources*, 113 (2003) 37-43
 12. H. M. Saffarian, R. Srinivasan, D. Chu and S. Gilman, Area determination in fractal surfaces of Pt and Pt-Ru catalysts for methanol oxidation, *Electrochim. Acta*, 44 (1998) 1447-1454
 13. G. Del Angel, S. Alerasool, J. M. Domínguez, R. D. Gonzalez R. Gómez, Chemical analysis of small supported Pt-Ru bimetallic clusters by EDS, *Surface Science Lett.*, 224 (1989) 407-424
 14. M. M. P. Janssen and J. Moolhuysen, Platinum tin catalysts for methanol fuel cells prepared by a novel immersion technique, by electrocodeposition and by alloying, *Electrochim. Acta*, 21 (1976) 861-868
 15. B. Motoo, T. Okada, The effects of Cu, Sn, Bi and As ad-atoms on hydrogen oxidation reactions on Pt electrodes in sulfuric acid, *J. Electroanal. Chem.*, 157 (1983) 139-144
 16. F. Bauer and M. Willert-Porada, Microstructural characterization of Zr-phosphate-Nafion[®] membranes for direct methanol fuel cell (DMFC) applications, *J. Membrane Science*, 233 (2004) 141-149
 17. N. Carretta, V. Tricoli and F. Picchioni, Ionomeric membranes based on partially sulfonated poly(styrene): synthesis, proton conduction and methanol permeation, *J. Membrane Science*, 166 (2000) 189-197
 18. E. Peled, T. Duvdevani, A. Aharon, et al., *Electrochem. Solid State Lett.* (4), 4 (2001) A38
 19. C. Lamy, E. M. Belgsir, J.- M. Léger, *J. Appl. Electrochem.*, 31 (2001) 799
 20. S. Q. Song, W. J. Zhou, Z. H. Zhou, L. H. Jiang, G. Q. Sun, Q. Xin, V. Leontidis, S. Kontou and P. Tsiakaras, Direct ethanol PEM fuel cells: The case of platinum based anodes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30 (2005) 995-1001
 21. B. R. Gurau, R. Viswanathan, R. X. Liu, et al., *J. Phys. Chem. B*, 102(49) (1998) 9997
 22. P. L. She, S. B. Yao, S. M. Zhou, *Acta Physico-chimica Sinica (Chinese)* 16 (2000) 22
 23. W. J. Zhou, B. Zhou, W. Z. Li, Z. H. Zhou, S. Q. Song, G. Q. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides, M. Goula and P. Tsiakaras, Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts, *J. Power Sources*, 126 (2004) 16-22
 24. A. Oliveira Neto, M. J. Giz, J. Perez, et al., *J. Electrochem. Soc.*, 149 (3) (2002) A272
 25. N. R. de Tacconi, R. O. Lezna, B. Beden, In-situ FTIR study of the electrocatalytic oxidation of ethanol at iridium and rhodium electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 379 (1994) 329-337
 26. G. Tremiliosi-Filho, E. R. Gonzalez, A.J. Motheo, Electro-oxidation of ethanol on gold: analysis of the reaction products and mechanism, *J. Electroanal. Chem.* 444 (1998) 31-39
 27. M. L. Calegaro, H. B. Suffredini, S. A. S. Machado, L. A. Avaca, Preparation, characterization and utilization of a new electrocatalyst for ethanol oxidation obtained by the sol-gel method, *J. Power Sources* (2005)

28. J. Wang, S. Wasmus, R. F. Savinell, J. Electrochem. Soc., 142 (1995) 4218
29. C. Yang, S. Srinivasan, A.S. Arico, P. Creti, V. Baglio, V. Antonucci, Electrochem. Solid State Lett., 4 (2001) A31
30. K. Kordesch, G. Simader, Fuel Cells and Their Applications, VCH, 1996

Κεφάλαιο 4

Πειραματική Διάταξη

4.1 Εισαγωγή

Οι πειραματικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας αφορούν στη μελέτη της διαπερατότητας (crossover) της μεμβράνης μιας κυψελίδας καυσίμου τύπου PEM με απευθείας τροφοδοσία υδατικών διαλυμάτων αιθανόλης σε διάφορες συγκεντρώσεις, θερμοκρασίες και ροές αερίου στην κάθοδο. Αναλυτικότερα, στο κεφάλαιο που ακολουθεί περιγράφεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων και ο τρόπος παρασκευής και σύνθεσης της διάταξης ηλεκτροδίου/μεμβράνης (MEA).

4.2 Παρασκευή και Σύνθεση του ΜΕΑ

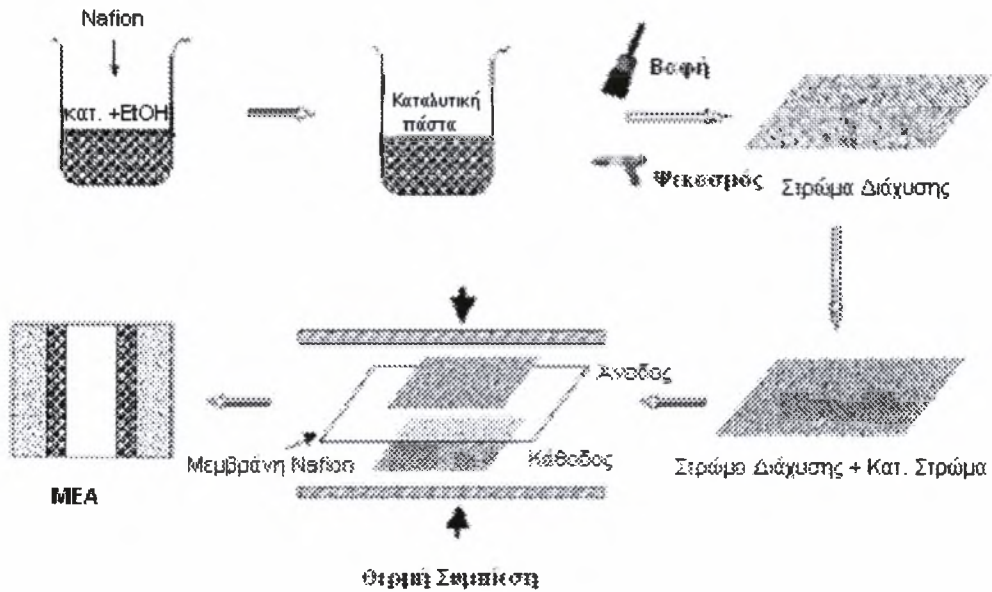
Η διάταξη ηλεκτροδίου/μεμβράνης ΜΕΑ (Membrane Electrode Assembly) αποτελεί το βασικό τμήμα μιας κυψελίδας. Υπάρχουν δύο τρόποι προετοιμασίας της διάταξης. Η συμβατική μέθοδος παρασκευής ηλεκτροδίων (Σχήμα 4.1) και η μέθοδος μεταφοράς ηλεκτροδίων (Σχήμα 4.2). Κατά τη δεύτερη μέθοδο πραγματοποιείται αρχικά προ-κατεργασία της μεμβράνης Nafion[®]-115, υποβάλλοντάς την σε βρασμό, διαδοχικά σε 3-5% H₂O₂, απιονισμένο νερό, 0.5 mol/L H₂SO₄ και πάλι σε απιονισμένο νερό. Η διάρκεια κάθε βήματος προεργασίας της μεμβράνης είναι μία ώρα [1]. Η μεμβράνη H⁺-Nafion[®]-115 που προκύπτει μετατρέπεται στη μορφή Na⁺-Nafion[®]-115 επιβάλλοντας μέτριο βρασμό με υδατικό διάλυμα NaOH 0.5 mol/L, στη συνέχεια με απιονισμένο νερό και πάλι με απιονισμένο νερό, μία ώρα για κάθε βήμα .

Το ηλεκτρόδιο της ανόδου περιλαμβάνει το βασικό καταλύτη Pt, στη μορφή PtC, ενώ το ηλεκτρόδιο της καθόδου τον εμπορικό ηλεκτρο-καταλύτη Pt (από την εταιρεία Johnson Matthey).

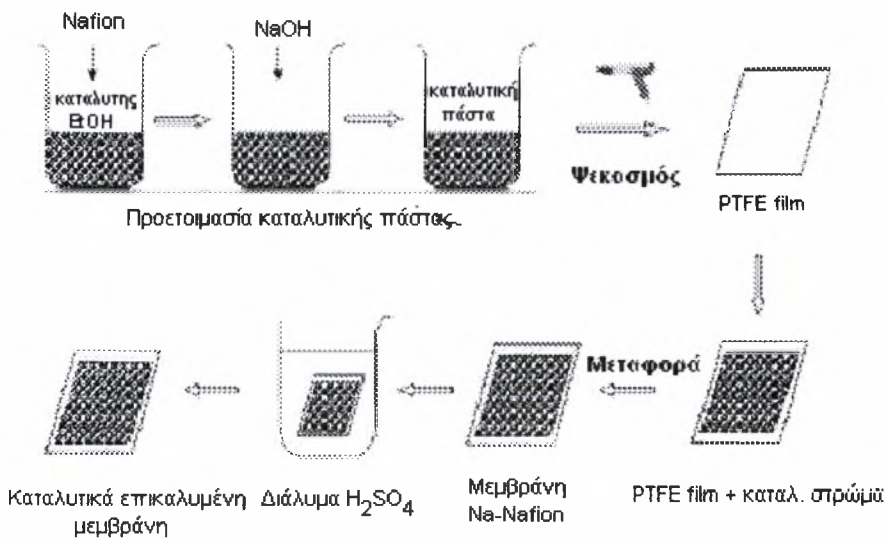
Το υγρό διάλυμα καταλύτη παρασκευάζεται αναμειγνύοντας τον καταλύτη αρχικά με νερό και στη συνέχεια με αιθανόλη. Στο μίγμα που προκύπτει προστίθεται διάλυμα 5% Nafion[®], δημιουργώντας ομοιόμορφα διεσπαρμένο καταλυτικό υλικό. Το ευδιάλυτο συστατικό Nafion[®] μετατρέπεται στη μορφή Na⁺ με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας διαλύματος NaOH. Η αναλογία βάρους του καθαρού καταλύτη, του Nafion[®] και του NaOH είναι 85:15:15 για την άνοδο και 90:10:10 για την κάθοδο. Στη συνέχεια το μίγμα υποβάλλεται σε συνεχή μηχανική ανάδευση σε υπερηχητικό λουτρό για 10 min, τουλάχιστον. Κατάλληλη ποσότητα καταλυτικού υλικού ψεκάζεται ομοιόμορφα με ένα πιστολέτο ψεκασμού σε ορισμένη επιφάνεια Teflon, ώστε η φόρτωση των μετάλλων να είναι 3.0 mg/cm² περίπου για τη άνοδο και την κάθοδο [3].

Το ΜΕΑ παρασκευάζεται μεταφέροντας την καταλυτική επίστρωση από την επιφάνεια του Teflon στη μεμβράνη τύπου Na⁺-Nafion[®]-115. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται προθέρμανση της μεμβράνης στους 160-200°C για μία ώρα, ώστε να απομακρυνθεί το νερό και συμπίεση υπό θέρμανση στους 160-200°C και πίεση 100 kPa για 1.5 min ακόμη. Το ΜΕΑ τοποθετείται σε υδατικό διάλυμα 0.5 mol/L H₂SO₄ για δύο ώρες ώστε να επανέλθει πλήρως στην προηγούμενη πρωτονιωμένη μορφή H⁺ και ακολούθως καθαρίζεται με απιονισμένο νερό για μία ώρα σε λουτρό

νερού στους 80°C. Τέλος, παρεμβάλλεται μεταξύ δύο στρωμάτων διάχυσης 2x2 cm² και αυτή η σύνθεση ενσωματώνεται στην κυψελίδα. [2].



Σχήμα 4.1: Συμβατική μέθοδος παρασκευής ηλεκτροδίων

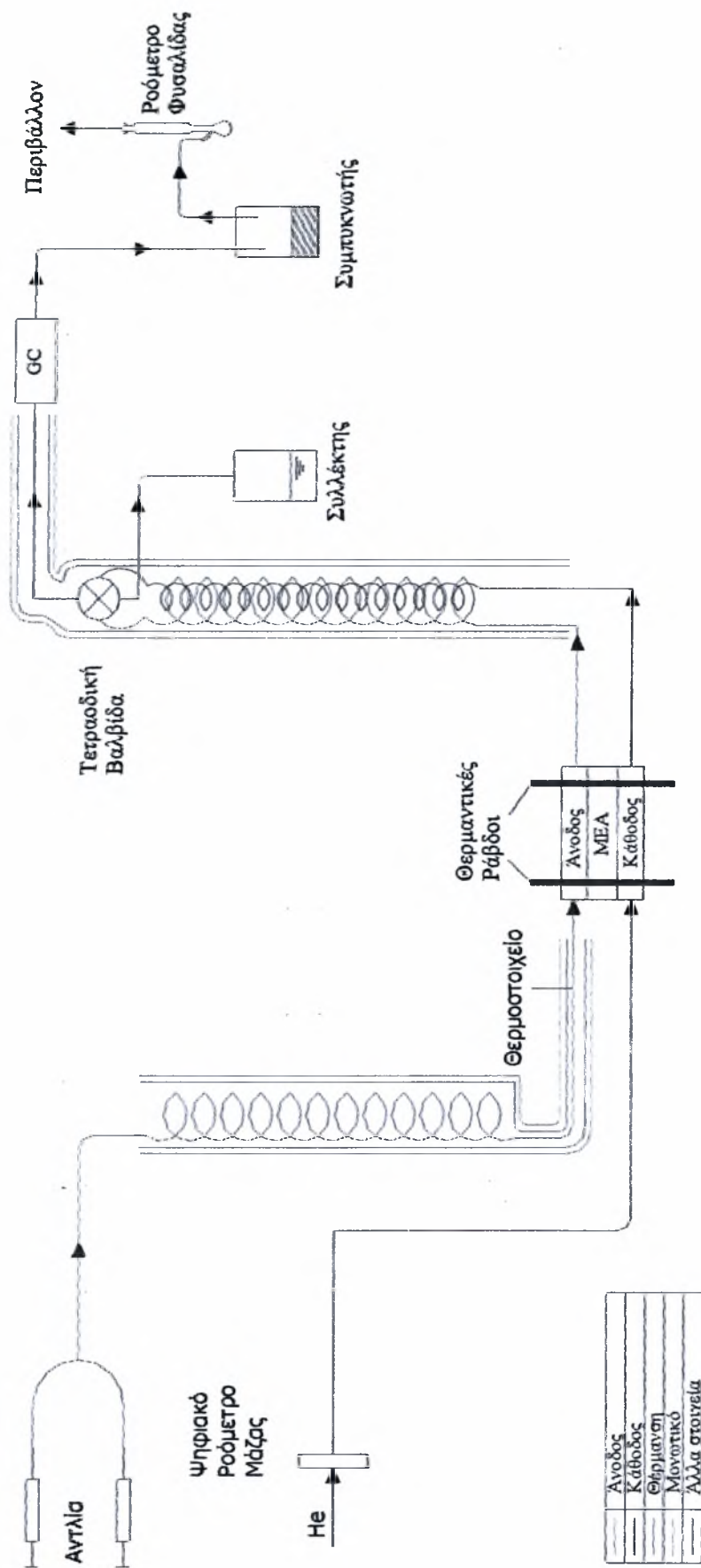


Σχήμα 4.2: Μέθοδος μεταφοράς ηλεκτροδίων

4.3 Πειραματική Διάταξη Κυψελίδας Καυσίμου

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων είναι μία κυψελίδα τύπου PEM, η οποία τροφοδοτείται απευθείας με υδατικό διάλυμα αιθανόλης. Αναλυτικότερα η διάταξη, που παρατίθεται σχηματικά ακολούθως (Σχήμα 5.3), διακρίνεται στα εξής τμήματα :

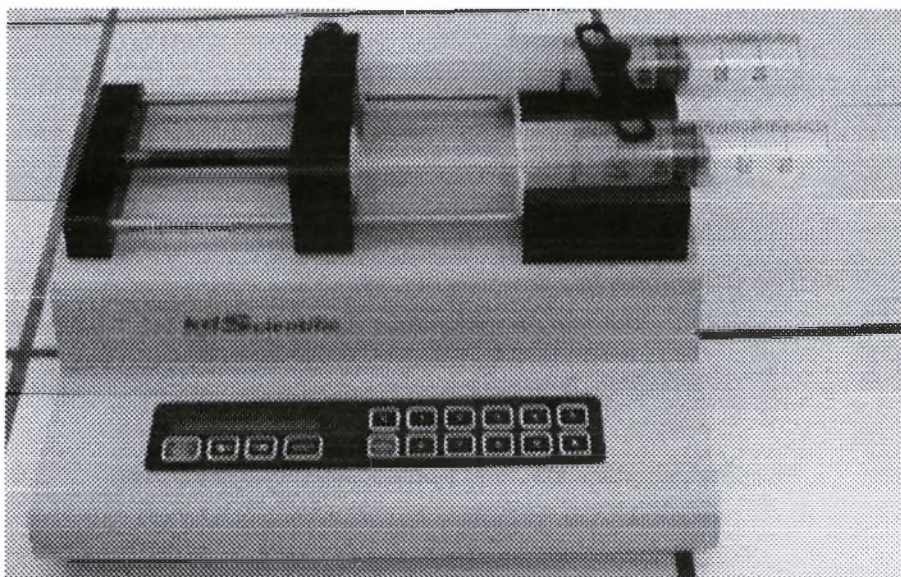
- σύστημα τροφοδοσίας και εξόδου
- σύστημα κυψελίδας
- σύστημα ανάλυσης
- σύστημα καταγραφής και επεξεργασίας



Σχήμα 4.3: Πειραματική διάταξη



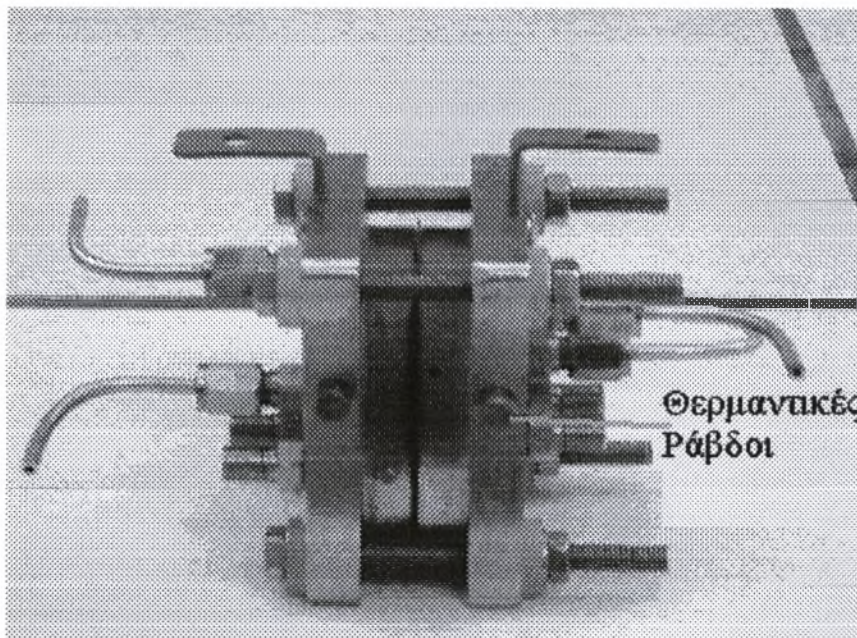
Για τη διεξαγωγή του πειράματος ακολουθείται η εξής διαδικασία: αρχικά το υδατικό διάλυμα της αιθανόλης, συγκέντρωσης από 0 έως 12 mol/L τοποθετείται σε αντλία (kd Scientific dual-syringe pump series 200) με ρυθμό ροής 0,1 ml/min. Το μίγμα διέρχεται μέσα από χαλκοσωλήνα, που του έχει δοθεί μορφή τυλίγματος προκειμένου να μειωθεί ο όγκος της διάταξης, αλλά παράλληλα να υπάρχει ο απαιτούμενος χώρος για το μίγμα να αποκτήσει την επιθυμητή θερμοκρασία. Το τυλίγμα του χαλκοσωλήνα θερμαίνεται με τη βοήθεια θερμαντικού μανδύα (heating tape), προκειμένου το διάλυμα της αιθανόλης να εισέρχεται στην άνοδο της κυψελίδας στην επιθυμητή θερμοκρασία, η οποία κυμαίνεται από 30 έως 90°C. Παράλληλα, τροφοδοτείται αέριο ήλιο (He) μέσω χαλύβδινης σωλήνωσης, στην κάθοδο της κυψελίδας, προκειμένου να προσδιοριστεί η ποσότητα του μίγματος που διαπερνά στην κάθοδο για τη μελέτη της διαπερατότητας. Το αέριο ρεύμα εισέρχεται στην κυψελίδα με ρυθμό ροής 80-1500 cc/min, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε πίεση 1atm.



Σχήμα 4.4: Αντλία kd Scientific dual-syringe pump series 200

Στο εσωτερικό της κυψελίδας, η οποία όπως αναφέρθηκε τροφοδοτείται στην άνοδο με υδατικό διάλυμα αιθανόλης, ένα μέρος του μίγματος συνεχίζει να κινείται προς την έξοδο της ανόδου, ενώ ένα άλλο μέρος διαπερνά τη μεμβράνη και εισέρχεται στην κάθοδο της κυψελίδας όπου εκεί παρασύρεται από το φέρον αέριο, στη συγκεκριμένη περίπτωση το He, και οδηγείται στην έξοδο της καθόδου. Η πίεση στην κυψελίδα είναι 1atm, ενώ η θερμοκρασία λειτουργίας κυμαίνεται από 30 έως

90°C. Η θερμοκρασία της κυψελίδας ρυθμίζεται με θερμαντικές ράβδους (heating rods), οι οποίες βρίσκονται τοποθετημένες στο εσωτερικό των διπολικών δίσκων και έχουν πάντα την ίδια θερμοκρασία με αυτή που έχει το μίγμα που εισέρχεται από το τύλιγμα της τροφοδοσίας.



Σχήμα 4.5: Κυψελίδα με το σύστημα θέρμανσης

Η έξοδος της κυψελίδας περιλαμβάνει δύο ρεύματα, το ρεύμα του υδατικού διαλύματος αιθανόλης που ανακτάται από την άνοδο και το ρεύμα του αέριου μίγματος που σχηματίζεται στην κάθοδο. Τα δύο αυτά ρεύματα οδηγούνται μέσω δύο ομόκεντρων τυλιγμάτων από χαλυβδοσωλήνα σε μια τετραοδική βαλβίδα, η οποία έχει τοποθετηθεί σε τέτοια θέση ώστε να οδηγεί το ρεύμα της ανόδου σε ένα δοχείο, όπου και συλλέγεται και το ρεύμα της καθόδου για ανάλυση στον αέριο χρωματογράφο, όπου προσδιορίζεται το ποσοστό της αιθανόλης και του νερού που διαπέρασε τη μεμβράνη. Τα δύο τυλίγματα των ρευμάτων των εξόδων της ανόδου και της καθόδου θερμαίνονται με τη βοήθεια θερμαντικού μανδύα σε θερμοκρασία 150°C, ώστε να αποφεύγεται η δημιουργία συμπυκνωμάτων μέσα στις σωληνώσεις.

Αφού το ρεύμα της καθόδου αναλυθεί στον αέριο χρωματογράφο οδηγείται στο συμπυκνωτή, για την απομάκρυνση των υδρατμών και των ποσοτήτων αιθανόλης που υπάρχουν στο μίγμα. Από εκεί το αέριο μίγμα περνά στο ροόμετρο φυσαλίδας, όπου προσδιορίζεται η ογκομετρική του παροχή και τέλος τα αέρια κατευθύνονται στον απαγωγό και από εκεί στο περιβάλλον.

4.4 Σύστημα Τροφοδοσίας και Εξόδου

Το σύστημα τροφοδοσίας αερίου και υγρού καυσίμου που χρησιμοποιήθηκε μπορεί να διακριθεί στα ακόλουθα συστατικά στοιχεία:

1. Ήλιο σε φιάλη υπό πίεση.
2. Δίκτυο σωληνώσεων χαλύβδινων σωλήνων διαμέτρου 1/8".
3. Δίκτυο σωληνώσεων χάλκινων σωλήνων διαμέτρου 1/8".
4. Αντλία.
5. Θερμαντικός μανδύας.
6. Θερμαντική ράβδος.
7. Θερμοστοιχείο/Θερμορυθμιστής.
8. Δεξαμενή ανακτημένου διαλύματος αιθανόλης.
9. Ψηφιακό ροόμετρο μάζας.
10. Συμπυκνωτής.
11. Πολύμετρα.
12. Ροόμετρο φυσαλίδας.
13. Απαγωγός αερίων.

4.5 Ψηφιακό Ροόμετρο Μάζας

Για τον έλεγχο της ροής του αερίου ρεύματος στην έξοδο χρησιμοποιήθηκαν ψηφιακά ροόμετρα μάζας (Brooks 5850S Smart Mass Flow Controllers). Η επιλογή ψηφιακών ροόμετρων, σε σύγκριση με αυτή των αναλογικών, εξασφαλίζει μεγαλύτερη ακρίβεια στον έλεγχο της ροής των αερίων, ευκολία στο χειρισμό τους και αυτοματοποίηση της διεργασίας μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή.

Το ψηφιακό ροόμετρο αποτελείται από τον μετρητή ροής μάζας και τον αναλογικό ρυθμιστή. Η ρύθμιση της ροής γίνεται από τον ρυθμιστή, ηλεκτρομαγνητικά, μέσω μιας βαλβίδας.

Για τον έλεγχο των ψηφιακών ροόμετρων μάζας χρησιμοποιήθηκε κατάλληλο λογισμικό (Smart DDE), το οποίο παρείχε τη δυνατότητα συνεχούς λήψης των

ενδείξεων των ροόμετρων (ροή σε cc/min, % ροή ροόμετρου στη συνολική ροή των ροόμετρων κτλ), καθώς και η δυνατότητα επιβολής της επιθυμητής ροής.

4.6 Σύστημα Ελέγχου Θερμοκρασίας

Η θερμοκρασία του υδατικού διαλύματος της αιθανόλης που διέρχεται από το τμήμα των σωληνώσεων από την έξοδο της αντλίας μέχρι την είσοδο στην κυβελίδα, ρυθμίζεται σε ένα εύρος από 30-90°C, προκειμένου το μίγμα να εισέλθει στη συσκευή στην επιθυμητή θερμοκρασία. Το αέριο ρεύμα εξόδου οδηγείται, μέσω χαλύβδινων σωληνώσεων, στον αέριο χρωματογράφο, σε θερμοκρασία 150°C.

Για το σκοπό αυτό, οι παραπάνω σωληνώσεις επικαλύπτονται με ειδικό θερμαντικό μανδύα, στον οποίο η παροχή ηλεκτρικής ενέργειας γίνεται με κατάλληλο τροφοδοτικό, ενώ το ρόλο μέτρησης της επιβαλλόμενης θερμοκρασίας αναλαμβάνει ένα θερμοστοιχείο τύπου K, το οποίο είναι συνδεδεμένο με θερμορυθμιστή (JUMO dTRON 04.1). Το θερμοστοιχείο μετρά, συνεχώς, τη θερμοκρασία του θερμαντικού μανδύα, όπου είναι τοποθετημένο, και η αντίστοιχη ένδειξη εμφανίζεται στην οθόνη του θερμορυθμιστή.

Το ίδιο σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας (θερμοστοιχείο/θερμορυθμιστής) χρησιμοποιείται και στην περίπτωση της κυβελίδας, προκειμένου να ρυθμιστεί η θερμοκρασία λειτουργίας (30-90°C).

Το θερμοστοιχείο (ή θερμοζεύγος) είναι ουσιαστικά ένα σύρμα που αποτελείται από δυο ανόμοια μέταλλα που συνδέονται μεταξύ τους σε δυο σημεία και σχηματίζουν ένα κλειστό κύκλωμα. Η μια επαφή βρίσκεται σε προστατευτική θήκη κι αποτελεί το μετρητή του οργάνου, αφού έρχεται σε επαφή με το σώμα άγνωστης θερμοκρασίας.

Η λειτουργία του θερμοστοιχείου βασίζεται στο φαινόμενο Peltier, κατά το οποίο μεταξύ δυο σημείων σύνδεσης δυο διαφορετικών μετάλλων ή ημιαγωγών που βρίσκονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες αναπτύσσεται ηλεκτρικό δυναμικό. Το θερμοστοιχείο, λοιπόν, είναι ένας μετατροπέας διαφοράς θερμοκρασίας σε διαφορά δυναμικού.

Τυπικά μέταλλα που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των αγωγών των θερμοζευγών είναι το ρόδιο, κράματα νικελίου και χρωμίου, κράματα αλουμινίου και

νικελίου και κράματα νικελίου και χαλκού. Τα ανόμοια μέταλλα που συνδυάζονται με αυτά περιλαμβάνουν τον λευκόχρυσο, τον χαλκό και τον σίδηρο. Η προστατευτική επικάλυψη που τίθεται στο μετρητή μπορεί να κατασκευαστεί από διάφορα υλικά για να παρέχει αντοχή σε διαβρωτικά περιβάλλοντα.

4.7 Συμπυκνωτής

Ο συμπυκνωτής χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση των υδρατμών που υπάρχουν στο αέριο μίγμα κατά την έξοδο του από την κυψελίδα καυσίμου. Στο ρεύμα αυτό, λόγω του φαινομένου του “crossover” είναι πιθανή η ύπαρξη μικρής ποσότητας αιθανόλης, η οποία συμπυκνώνεται μαζί με τους υδρατμούς.

Ο συμπυκνωτής είναι ένα δοχείο από χαλκό, μέσα στο οποίο γίνεται η κυκλοφορία του μίγματος. Το μίγμα εξόδου περιλαμβάνει, όπως αναφέρθηκε περισσότερους υδρατμούς και μικροποσότητες αιθανόλης. Κατά συνέπεια, η συμπύκνωση τους είναι ικανοποιητική όταν το δοχείο διατηρείται σε θερμοκρασία -3°C , εφόσον το σημείο βρασμού του νερού και της αιθανόλης είναι 100 και 78°C , αντίστοιχα. Στο κάτω άκρο του συμπυκνωτή υπάρχει βαλβίδα για την απομάκρυνση του συμπυκνώματος.

4.8 Ροόμετρο Φυσαλίδας

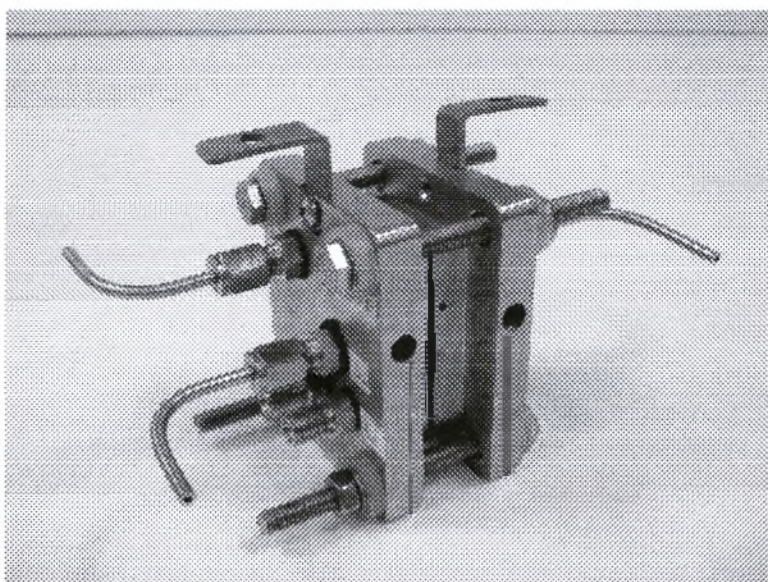
Για τον υπολογισμό της ογκομετρικής παροχής του αερίου μίγματος στην έξοδο χρησιμοποιείται ροόμετρο φυσαλίδας. Πρόκειται για ένα κυλινδρικό γυάλινο δοχείο με διαβαθμίσεις στη διάμετρο, το οποίο τοποθετείται στο τελευταίο τμήμα των σωληνώσεων ροής των αερίων, ακριβώς πριν αυτά οδηγηθούν στον απαγωγό κι εξέλθουν στην ατμόσφαιρα.

4.9 Σύστημα Κυψελίδας

Η κυψελίδα καυσίμου που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων είναι μια κυψελίδα τύπου PEM (single fuel cell). Η σύνθεσή της, περιλαμβάνει μια πολυμερική μεμβράνη τύπου Nafion[®]-115 (Du Pont Co), σε ρόλο ηλεκτρολύτη, η οποία παρεμβάλλεται μεταξύ των ηλεκτροδίων. Ως κάθοδος

λαμβάνεται ο ηλεκτρο-καταλύτης Pt/C, για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου. Σημειώνεται ότι η ενεργός επιφάνεια των ηλεκτροδίων της κυψελίδας είναι $2 \times 2 \text{ cm}^2$.

Η διάταξη ηλεκτροδίου/μεμβράνης (MEA) παρεμβάλλεται μεταξύ δύο διπολικών δίσκων από ανοξείδωτο χάλυβα, στο εσωτερικό των οποίων υπάρχουν κανάλια, με διάταξη σε μορφή πλέγματος, μέσα από τα οποία διοχετεύονται τα αντιδρώντα στα ηλεκτρόδια και εξέρχονται τα προϊόντα. Για την διασφάλιση της στεγανότητας της διάταξης του κελιού και την αποφυγή διαρροών, το MEA αρχικά περιβάλλεται από μια μορφή πολυεστέρα.



Σχήμα 4.6: Απεικόνιση της κυψελίδας καυσίμου PEMFC της πειραματικής διάταξης

Η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας, η οποία είναι $30-90^\circ\text{C}$, ρυθμίζεται με έναν ηλεκτρικό θερμαντήρα, που είναι ενσωματωμένος στο κέντρο της εξωτερικής επιφάνειας των διπολικών δίσκων.

4.10 Σύστημα Ανάλυσης

Το σύστημα με το οποίο πραγματοποιήθηκε η ποιοτική ανάλυση του αερίου ρεύματος των προϊόντων, καθώς και ο ποσοτικός προσδιορισμός του καυσίμου, περιλαμβάνει τον αέριο χρωματογράφο και φασματογράφο. Ο φασματογράφος χρησιμοποιήθηκε για τον ποιοτικό προσδιορισμό του νερού και της αιθανόλης.

Η αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται για να αποκαλύψει τη σύσταση του μίγματος ή την καθαρότητα μιας ενώσεως (ποιοτική ανάλυση), να επιβεβαιώσει την

παρουσία ή την απουσία μιας ουσίας από ένα δείγμα, μέσω διαδικασιών ταυτοποίησης και τέλος να προσδιορίσει της ποσότητες των συστατικών του μίγματος (ποσοτική ανάλυση).

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε χρωματογράφος τύπου Shimadzu (GC-14B) TCD/FID, οποίος είναι εφοδιασμένος με στήλη Porapak-N 1/8. Επιπλέον, προσδιορίζεται η ποσότητα της αιθανόλης, που μεταφέρεται στο ηλεκτρόδιο της καθόδου, κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων προσδιορισμού της διαπερατότητας του καυσίμου διαμέσου της μεμβράνης (ethanol crossover).

Η αέρια χρωματογραφία είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό του αερίου μίγματος στα συστατικά του με διαδοχικές κατανομές τους ανάμεσα σε μια κινητή αέρια φάση και μια στατική στερεή φάση. Ο διαχωρισμός τους γίνεται ανάλογα με την ικανότητα προσρόφησης τους στη στερεά φάση, καθώς περνούν από μια κατάλληλη στήλη. Τα συστατικά εκλύονται με την αέρια κινητή φάση κι αναδύονται από τη στήλη. Στη συνέχεια, οδηγούνται στον ανιχνευτή, που στη συγκεκριμένη περίπτωση, στηρίζεται στη θερμική αγωγιμότητα (TCD), ενώ οι μεταβολές καταγράφονται σε έναν καταγραφέα (ηλεκτρονικό υπολογιστή).

Το χρωματογράφημα είναι ένα διάγραμμα που καταγράφει τις αποκρίσεις σε συνάρτηση με το χρόνο. Σημειώνεται ότι ο χρόνος που απαιτείται για κάθε συστατικό να εξέλθει από τη στήλη ονομάζεται χρόνος κατακράτησεως, t_R , και είναι σταθερός για ορισμένη στήλη και θερμοκρασία, και για δεδομένο αδρανές αέριο με συγκεκριμένη ταχύτητα ροής. Το γινόμενο του χρόνου κατακράτησης t_R , επί την ταχύτητα ροής F , ονομάζεται όγκος κατακράτησης V_R , και δίνει τον όγκο του αδρανούς αερίου που περνάει από τη στήλη, για κάθε συστατικό, στο χρόνο κατακράτησής του. Οι δυο αυτές παράμετροι είναι χαρακτηριστικές για κάθε συστατικό του μίγματος και η γνώση τους επιτρέπει τον ποιοτικό προσδιορισμό των διαφόρων συστατικών.

Κατά τη διεργασία της αέριας χρωματογραφίας, το αδρανές αέριο, εισέρχεται στο χρωματογράφο κάτω από ορισμένη πίεση κι αναμειγνύεται με το αέριο μίγμα, το οποίο έχει εισαχθεί με χρήση ηλεκτρονικού συστήματος ψεκασμού. Το αδρανές αέριο παρασέρνει το μίγμα και το αναγκάζει να περάσει από τη στήλη που είναι πληρωμένη με στερεό υλικό το οποίο αποτελεί τη σταθερή φάση. Μέσα στη στήλη τα συστατικά διαχωρίζονται ύστερα από συνεχείς και διαδοχικές ανακατανομές, ανάμεσα στη

σταθερή και στην κινητή φάση. Η κίνηση των συστατικών του μίγματος ρυθμίζεται από τους συντελεστές κατανομής. Κάθε συστατικό έχει ένα χαρακτηριστικό συντελεστή κατανομής, ο οποίος δίνεται από την παρακάτω εξίσωση :

$$K = (\text{Βάρος συστ./ml στατ. Φάσης}) / (\text{Βάρος συστ./ml κιν. Φάσης}) \quad (5.1)$$

Κάθε συστατικό που εγκαταλείπει τη στήλη οδηγείται στον ανιχνευτή (TCD) μαζί με το αδρανές αέριο (He), το οποίο καταλήγει, με ένα ανεξάρτητο κύκλωμα σωληνώσεων, στην ίδια θερμοκρασία. Οι θερμοκρασίες στις δυο ξεχωριστές σωληνώσεις ελέγχονται με δυο θερμίστορες, που αποτελούν τα ρυθμιζόμενα σκέλη μιας γέφυρας αντιστάσεων Wheatstone. Πριν από τη χρήση της συσκευής διαβιβάζεται στις δυο σωληνώσεις μόνο He στην ίδια θερμοκρασία, οπότε οι αντιστάσεις των θερμίστορων είναι ίσες και η γέφυρα βρίσκεται στη θέση ισορροπίας. Όταν στη σωλήνωση που συνδέεται με τη στήλη φτάνει ένα συστατικό, απάγει κάποιο ποσό θερμότητας, ανάλογο με τη μάζα του και το συντελεστή θερμικής αγωγιμότητάς του. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να ελαττωθεί η αντίσταση του αντίστοιχου θερμίστορα και να καταστραφεί η ισορροπία στη γέφυρα, η οποία τότε διαρέεται από ρεύμα που διαρκεί όσο η έξοδος του συστατικού από τη στήλη και αποκτά μια μέγιστη τιμή. Το ρεύμα αυτό καταγράφεται ως σήμα στον H/Y σε συνάρτηση με το χρόνο κι αποτελεί την κορυφή του συστατικού στο χρωματογράφημα.

Ο χρωματογράφος υποστηρίχθηκε από το λογισμικό ClassVP, σύμφωνα με το οποίο ήταν δυνατή η λήψη των χρωματογραφημάτων.

4.11 Βαθμονόμηση – Σφάλματα

Για τη διασφάλιση της αξιοπιστίας των πειραματικών αποτελεσμάτων, ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στον περιορισμό των σφαλμάτων μέτρησης και επαναληψιμότητας.

Τα σφάλματα μέτρησης είναι δυνατόν να περιοριστούν, πραγματοποιώντας συχνά βαθμονόμηση του αέριου χρωματογράφου με πρότυπες φιάλες καθορισμένης σύστασης. Απαραίτητη προϋπόθεση για τη σωστή ρύθμιση των συσκευών, είναι η πλήρης θεωρητική ανάλυση της χημικής διεργασίας, έτσι ώστε να ανιχνευτούν όλες οι χημικές ενώσεις που σχηματίζονται. Επιπλέον, για την προστασία της κυψελίδας

καυσίμου, αλλά και τη λήψη αξιόπιστων ηλεκτροχημικών μετρήσεων, απαιτείται η προκαταρκτική ενυδάτωση της πολυμερικής μεμβράνης, η οποία πραγματοποιήθηκε, διοχετεύοντας στη διάταξη της κυψελίδας νερό, με συνεχή ροή, μέσω κατάλληλης αντλίας, για 4 ώρες.

Σχετικά με την επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων, τα πειράματα επαναλήφθηκαν αρκετές φορές, προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν τα σφάλματα.

Σημειώνεται τέλος ότι, κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων τηρήθηκαν όλες οι απαιτούμενες προφυλάξεις για την αντιμετώπιση πιθανών προβλημάτων. Έτσι, γινόταν συχνός έλεγχος για τυχόν διαρροές, κατεστραμμένες σωληνώσεις, χρήση ελαττωματικών υλικών, λάθος συνδέσεις, καθώς και για τη διασφάλιση της ορθής λειτουργίας των μετρητικών συστημάτων.

Βιβλιογραφία

1. K. Scott, W.M. Taama, P. Argyropoulos, One-dimensional thermal model for direct methanol fuel cell stacks, *J. Power Sources* 79 (1) (1999) 43
2. Z.B. Wei, S.L. Wang, B.L. Yi, J.G. Liu, L.K. Chen, W.J. Zhou, W.Z. Li, Q. Xin, Influence of electrode structure on the performance of a direct methanol fuel cell, *J. Power Sources* 106 (2002) 364
3. S.Q. Song, Z.X. Liang, W.J. Zhou, G.Q. Sun, Q. Xin, V. Stergiopoulos, P. Tsiakaras, Direct methanol fuel cells: The effect of electrode fabrication procedure on MEAs structural properties and cell performance, *J. Power Sources*, Article in press
4. P. Elgar. Αισθητήρες μέτρησης κι ελέγχου, Εκδόσεις Α. Τζιόλα Ε., 1998
5. J. M. Smith, Μηχανική Χημικών Διεργασιών, Εκδόσεις Α. Τζιόλα, Θεσσαλονίκη 1997
6. Pecsok, Shields, Cairns, McWilliam, «Σύγχρονες μέθοδοι στη χημική ανάλυση», Αθήνα 1980

Κεφάλαιο 5

Πειραματικά Αποτελέσματα

5.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τη μελέτη της διαπερατότητας του νερού και της αιθανόλης διαμέσου της μεμβράνης Nafion[®] σε κυψελίδα καυσίμου τύπου PEM. Αρχικά, γίνεται βιβλιογραφική ανασκόπηση που αφορά στη διαπερατότητα των μορίων του νερού και της αιθανόλης λόγω διάχυσης, αλλά και λόγω ηλεκτροόσμωσης όταν η κυψελίδα τροφοδοτείται με καύσιμο στην άνοδο και οξειδωτικό στην κάθοδο. Στη συνέχεια παρουσιάζονται αναλυτικά διαγράμματα του ρυθμού διαπερατότητας του νερού και της αιθανόλης σε συνάρτηση με τις παραμέτρους λειτουργίας του συστήματος (θερμοκρασία, ροή He στη κάθοδο, συγκέντρωση υδατικού διαλύματος) καθώς και διαγράμματα Arrhenius από τα οποία προκύπτουν οι ενέργειες ενεργοποίησης για το νερό και την αιθανόλη. Παράλληλα, γίνεται εκτενής σχολιασμός των αποτελεσμάτων και παρουσιάζονται συγκριτικά διαγράμματα για τους ρυθμούς διαπερατότητας του νερού και της αιθανόλης.

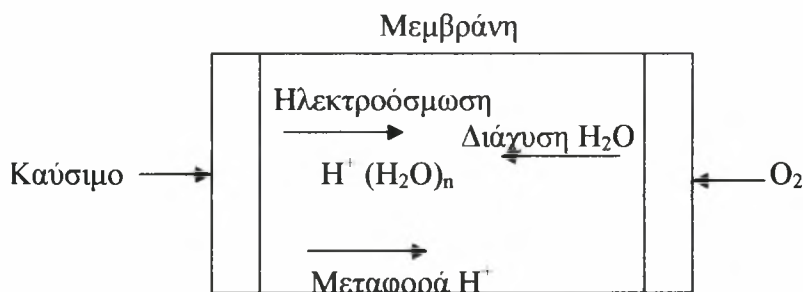
5.2 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

5.2.1 Διαπερατότητα Νερού

Ο συνηθέστερος τύπος μεμβράνης που χρησιμοποιείται στις κυψελίδες καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία αλκοολών (DAFC) είναι, όπως αναφέρθηκε, οι μεμβράνες Nafion[®], που παίζουν το ρόλο του ηλεκτρολύτη για τη μεταφορά των πρωτονίων από την άνοδο στην κάθοδο. Η μεμβράνη άγει τα ιόντα παρουσία νερού και η αγωγιμότητά της ελαττώνεται όσο μειώνεται το ποσοστό της υγρασίας της. Κατά την τροφοδοσία της ανόδου με υδατικό διάλυμα αιθανόλης τα ιόντα του υδρογόνου διαπερνούν τη μεμβράνη και μεταφέρονται στην κάθοδο, όπου αντιδρούν με το οξειδωτικό (οξυγόνο ή αέρας) προς σχηματισμό νερού.

Ένα μέρος του νερού που παράγεται στην κάθοδο επιστρέφει στην άνοδο με διάχυση. Ακόμη, καθώς τα πρωτόνια κινούνται προς την κάθοδο λόγω της διαφοράς δυναμικού, παρασύρουν αρκετά μόρια νερού και διαπερνούν τη μεμβράνη με τη μορφή ενυδατωμένων πρωτονίων. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ηλεκτροόσμωση. Ως συντελεστής της ηλεκτροοσμωτικής δύναμης ορίζεται ο αριθμός των μορίων νερού που μεταφέρονται από την άνοδο στην κάθοδο, ανά πρωτόνιο. Η μεταφορά του νερού διαμέσου της μεμβράνης κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου είναι ένας συνδυασμός διάχυσης και ηλεκτροόσμωσης [1].

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται η μεταφορά του νερού διαμέσου της μάνης σε μια κυψελίδα καυσίμου.



Σχήμα 5.1: Μεταφορά νερού σε κυψελίδα καυσίμου [1]

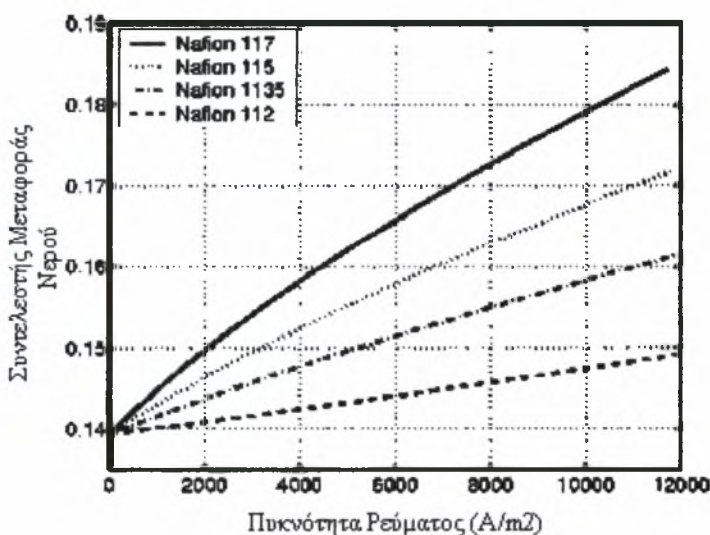
Οι Choi et al. [8] μέτρησαν τη ροή του νερού που αποβάλλεται στην άνοδο και την κάθοδο, σε διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος και προσδιόρισαν τον καθαρό συντελεστή της ηλεκτροοσμωτικής δύναμης συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος (Πίνακας 5.1).

Πίνακας 5.1: Καθαρός συντελεστής ηλεκτροοσμωτικής δύναμης [8]

Πυκνότητα Ρεύματος (mA cm^{-2})	Καθ. Συντ. Ηλεκτροοσμωτικής Δύναμης
60	0.55
120	0.41
200	0.30
260	0.32
320	0.31
400	0.31

Από τα ίδια πειραματικά αποτελέσματα προέκυψε ότι σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος η ενυδάτωση της μεμβράνης επιτυγχάνεται κυρίως μέσω της καθόδου. Αυτό αλλάζει καθώς αυξάνεται η πυκνότητα ρεύματος και γίνεται πιο σημαντική η συνεισφορά της ανόδου. Ο συντελεστής της ηλεκτροοσμωτικής δύναμης που υπολογίστηκε, μειώνεται απότομα με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος και γίνεται σχεδόν σταθερός για τιμές μεγαλύτερες των 200 mA/cm^2 .

Οι Meier et al. [9] περιέγραψαν τη μεταφορά του H_2O διαμέσου της μεμβράνης, λόγω της διαφοράς του χημικού δυναμικού. Στο μοντέλο που ανέπτυξαν για τη ροή του νερού διαμέσου της μεμβράνης λαμβάνεται υπόψη η μικροδομή της. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι για μια μεμβράνη με αρκετά μεγάλο πάχος, η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος περιορίζεται από ωμικές απώλειες στη μεμβράνη, ενώ για μια πιο λεπτή μεμβράνη περιορίζεται από φαινόμενα μεταφοράς μάζας στην κάθοδο (Σχήμα 5.2), που οφείλονται στην παρουσία του νερού σε υγρή μορφή.



Σχήμα 5.2: Μεταφορά νερού διαμέσου της μεμβράνης Nafion® [9].

Στο πρώτο μέρος των πειραματικών μετρήσεων που αφορούν στη μελέτη της διαπερατότητας του νερού διαμέσου της πολυμερικής μεμβράνης, τα μόρια του νερού

μεταφέρονται από την άνοδο στην κάθοδο λόγω της διάχυσης που οφείλεται στη διαφορά συγκέντρωσης ανάμεσα στην άνοδο και την κάθοδο. Η διάχυση περιγράφεται από το νόμο του Fick

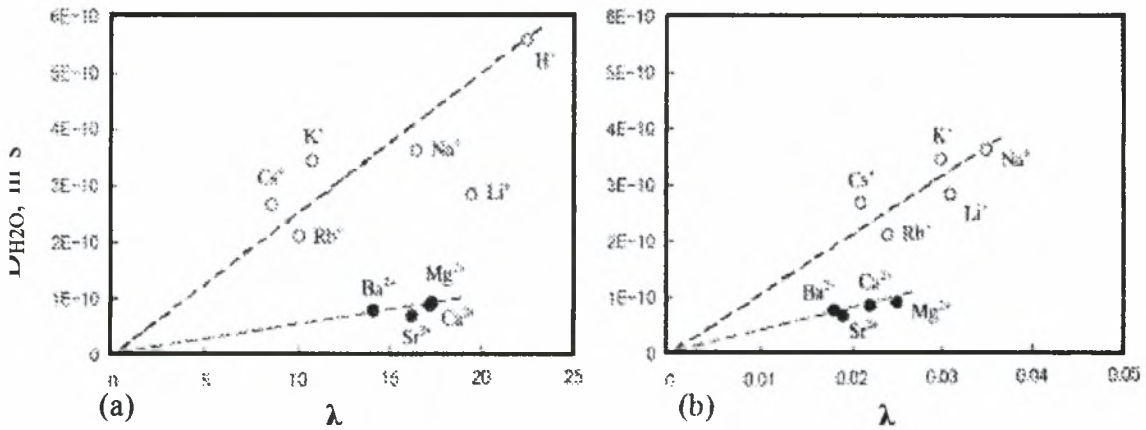
$$J = -D * \Delta C / \Delta x \quad (5.1)$$

όπου D ο συντελεστής διάχυσης και ΔC η διαφορά συγκέντρωσης ανάμεσα στην άνοδο και την κάθοδο.

Η μικροδομή της μεμβράνης παίζει σημαντικό ρόλο στη μεταφορά του νερού, αφού αυτή λαμβάνει χώρα στους υδρόφιλους πόρους της μεμβράνης οι οποίοι περιβάλλονται από τον υδρόφοβο βασικό σκελετό (backbone) του πολυμερούς, σχηματίζοντας έτσι μια σπογγώδη δομή. Σύμφωνα με τον Eikerling [3,4] η μεταφορά του νερού από την άνοδο προς την κάθοδο προκαλείται από μια ροή που μπορεί να περιγραφεί από το νόμο του D'Arcy, λόγω διαφοράς πίεσης στο εσωτερικό της μεμβράνης.

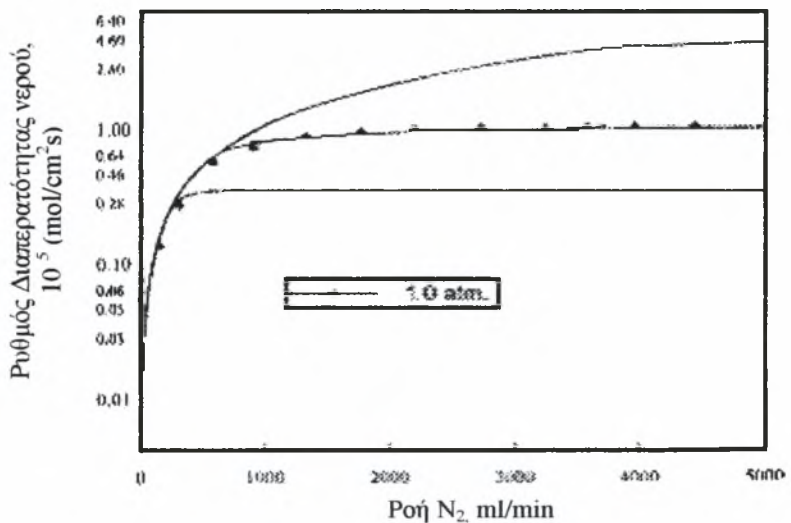
Οι Okada et al. [2] επανεξέτασαν όλα τα χαρακτηριστικά της μεμβράνης Nafion[®] που ευνοούν τη μεταφορά του νερού. Βρέθηκε ότι ο συντελεστής μεταφοράς του H_2O καθορίζεται από δύο παράγοντες: την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων και των διπόλων του νερού και την επίδραση που οφείλεται στο μέγεθος των κατιόντων. Το μέγεθος του ιόντος σε σχέση με τη διάμετρο του καναλιού επιδρά άμεσα στην ηλεκτρική αγωγιμότητα και στη μεταφορά του νερού. Τα υδρόφιλα κατιόντα μπορούν να καταλάβουν ένα σημαντικό μέρος της μεμβράνης, γεγονός που συνοδεύεται από μείωση της αντίστασης της μεμβράνης.

Στη συνέχεια συσχέτισαν το συντελεστή διάχυσης του νερού D_{H_2O} με την περιεκτικότητα της μεμβράνης σε νερό (Σχήμα 5.3(α)) και την αγωγιμότητά της (Σχήμα 5.3(β)). Από τη συσχέτιση αυτή προέκυψε μια σχέση ανάμεσα στις παραμέτρους που δείχνει ότι τα ιόντα και το νερό κινούνται στους ίδιους υδρόφιλους τομείς (paths) της μεμβράνης, ανεξάρτητα με το εάν τα μόρια του νερού διαχέονται ή μεταφέρονται λόγω της ηλεκτροόσμωσης. Η υψηλή αγωγιμότητα της μεμβράνης συνδέεται με τη μεγάλη περιεκτικότητα σε νερό στους υδρόφιλους τομείς της.



Σχήμα 5.3: (α) Η μεταβολή του συντελεστή διάχυσης D_{H_2O} του νερού σε μεμβράνη Nafion®-117 σε σχέση με την περιεκτικότητά της σε νερό, σε κατάσταση πλήρους ενυδάτωσης. (β) Η μεταβολή του συντελεστή διάχυσης D_{H_2O} του νερού σε σχέση με την αγωγιμότητα της μεμβράνης k [2].

Οι Motupally et al. [1] μελέτησαν πειραματικά και παράλληλα ανέπτυξαν ένα μοντέλο για τη διαπερατότητα του νερού διαμέσου της πολυμερικής μεμβράνης Nafion και τα αποτελέσματά τους σχετικά με το ρυθμό διαπερατότητας του νερού συναρτήσει της ροής του φέροντος αερίου στην κάθοδο φαίνονται στο Σχήμα 5.4.

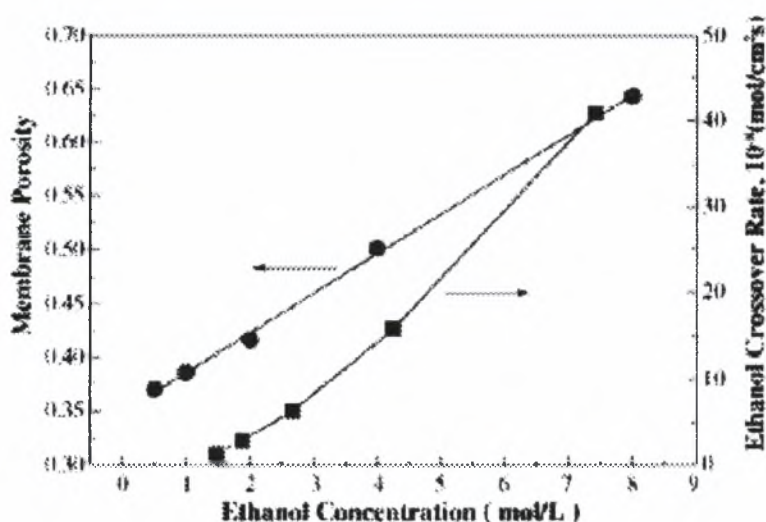


Σχήμα 5.4: Πειραματικά και υπολογιστικά δεδομένα για το ρυθμό διαπερατότητας του νερού συναρτήσει της ροής του αερίου στην κάθοδο [1].

Με συνεχείς γραμμές απεικονίζονται τα θεωρητικά αποτελέσματα για το ρυθμό διαπερατότητας του νερού, ενώ τα σύμβολα αντιστοιχούν στα πειραματικά αποτελέσματα. Γίνεται φανερό ότι καθώς αυξάνεται η ροή του φέροντος αερίου η καμπύλη που αναπαριστά το ρυθμό διαπερατότητας του νερού μπαίνει σε plateau.

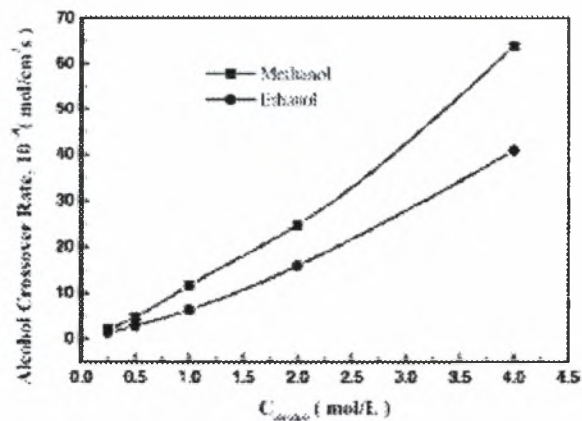
5.2.2 Διαπερατότητα Αιθανόλης

Οι Song et al. [6] μελέτησαν το ρυθμό της διαπερατότητας της αιθανόλης διαμέσου της μεμβράνης Nafion[®]-115 χρησιμοποιώντας υδατικά διαλύματα αιθανόλης διαφορετικής συγκέντρωσης, σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Βρέθηκε ότι η μεμβράνη διογκώνεται περισσότερο με αύξηση της συγκέντρωσης της αιθανόλης και ότι ο ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσής της στο υδατικό διάλυμα και με αύξηση της θερμοκρασίας (Σχήμα 5.5). Ακόμη βρέθηκε ότι η διαπερατότητα της αιθανόλης έχει αρνητική επίδραση στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (OCV) και ότι η απόδοση της κυψελίδας αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, παρά το γεγονός ότι ταυτόχρονα αυξάνεται και η διαπερατότητα της αιθανόλης.



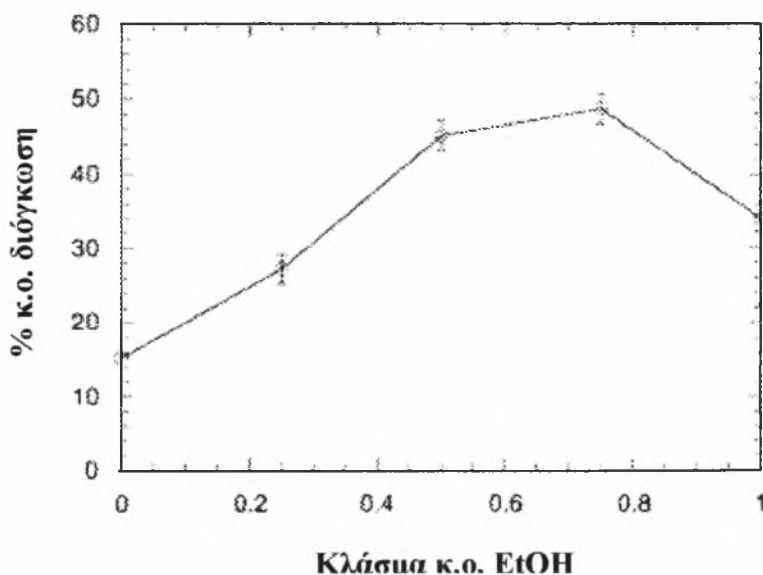
Σχήμα 5.5: Το πορόδες της μεμβράνης και ο ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης στους 75°C για διαφορετικές συγκεντρώσεις αιθανόλης [6].

Στη συνέχεια μέτρησαν και σύγκριναν τους ρυθμούς διαπερατότητας της μεθανόλης και της αιθανόλης διαμέσου της μεμβράνης Nafion[®]-115 [7]. Βρέθηκε ότι ο ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης είναι μικρότερος από αυτόν της μεθανόλης (Σχήμα 5.6). Επιπλέον, βρέθηκε ότι η αιθανόλη παρουσιάζει λιγότερο αρνητική επίδραση στην απόδοση της καθόδου, λόγω της μικρότερης διαπερατότητάς της και λόγω της πιο αργής κινητικής της ηλεκτροχημικής οξείδωσής της στο ηλεκτρόδιο Pt/C της καθόδου.



Σχήμα 5.6: Επίδραση της συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος της μεθανόλης και της αιθανόλης στη διαπερατότητα τους διαμέσου της μεμβράνης Nafion[®]-115 στους 75°C. Ροή υδατικών διαλυμάτων: 1.0mL/min, $P_{N_2} = 2$ atm, $F_{N_2} = 290$ mL/min [7].

Οι Elliot et al. [10] μελέτησαν τη μικροσκοπική και τη μακροσκοπική διόγκωση της μεμβράνης Nafion[®] σε υδατικά διαλύματα αιθανόλης διαφορετικής συγκέντρωσης και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η μικροσκοπική διόγκωση της μεμβράνης μειώθηκε με αύξηση της συγκέντρωσης της αιθανόλης, ενώ αντίθετα η μακροσκοπική διόγκωση αυξήθηκε και παρουσίασε μέγιστο για υδατικό διάλυμα που περιείχε 75% αιθανόλη και 25% νερό. Στο Σχήμα 5.7 παρουσιάζεται η διόγκωση της αιθανόλης συναρτήσει της ποσότητάς της στο υδατικό διάλυμα.



Σχήμα 5.7: Μακροσκοπική διόγκωση της μεμβράνης Nafion

5.3 Σύντομη Ανασκόπηση της Πειραματικής Διαδικασίας

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε η μελέτη της διαπερατότητας (crossover) του νερού και της αιθανόλης σε κυψελίδες καυσίμου τύπου PEM με μεμβράνη Nafion[®]-115, σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης. Ειδικότερα μελετήθηκε η επίδραση των παραμέτρων λειτουργίας της κυψελίδας στη διαπερατότητα, δηλαδή η επίδραση της θερμοκρασίας, της ροής τροφοδοσίας του He στην κάθοδο καθώς και της συγκέντρωσης του διαλύματος αιθανόλης/νερού που τροφοδοτείται στην άνοδο.

Για την πραγματοποίηση των πειραματικών μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε η πειραματική διάταξη που περιγράφηκε αναλυτικά στο προηγούμενο κεφάλαιο (Κεφάλαιο 4). Η ενεργός επιφάνεια της μεμβράνης ήταν 4cm². Η άνοδος της κυψελίδας τροφοδοτήθηκε με υδατικά μίγματα αιθανόλης στα οποία η συγκέντρωση της αιθανόλης κυμάνθηκε από 0 έως 12 M. Η τροφοδοσία των μιγμάτων έγινε με αντλία (kd Scientific dual-syringe pump series 200) με ρυθμό 0,2 ml/min. Η κάθοδος τροφοδοτήθηκε με ξηρό ήλιο προκειμένου να απομακρυνθούν πιο εύκολα το νερό και η αιθανόλη που διαπερνούν τη μεμβράνη και να οδηγηθούν στο σύστημα ανάλυσης. Η ροή του ηλίου κυμάνθηκε από 80 έως 1500 ml/min. Ο έλεγχος της ροής του He έγινε με τη βοήθεια ψηφιακών ροομέτρων μάζας (Brooks Smart DDE). Ο ποσοτικός προσδιορισμός του νερού και της αιθανόλης στην κάθοδο πραγματοποιήθηκε σε μόνιμες συνθήκες κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της κυψελίδας με αέριο χρωματογράφο (Shimadzu GC 14B). Η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας ήταν 30, 45, 60, 75 και 90°C. Η ρύθμιση της θερμοκρασίας πραγματοποιήθηκε με ειδικό ψηφιακό θερμορυθμιστή (Variac).

5.4 Διαπερατότητα του Νερού Διαμέσου της Πολυμερικής Μεμβράνης (water crossover)

Η διαπερατότητα του νερού διαμέσου της πολυμερικής μεμβράνης επηρεάζεται από τη συγκέντρωση της αιθανόλης στο υδατικό διάλυμα, τη ροή του He στην κάθοδο της κυψελίδας και από τη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας.

Στα Σχήματα 5.8 και 5.9 παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης της αιθανόλης στο υδατικό διάλυμα στο ρυθμό διαπερατότητας του νερού. Όπως φαίνεται, ο ρυθμός διαπερατότητας παρουσιάζει μέγιστο για συγκέντρωση αιθανόλης ίση με 2 M και στη συνέχεια ελαττώνεται με αύξηση της συγκέντρωσης. Για συγκέντρωση αιθανόλης ίση με 12 M οι τιμές του ρυθμού σε κάθε ροή He και κάθε θερμοκρασία συγκλίνουν.

Η μείωση του ρυθμού διαπερατότητας του νερού οφείλεται στο ότι καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση της αιθανόλης στο υδατικό διάλυμα ελαττώνεται η ποσότητα του νερού και συνεπώς μειώνεται ο αριθμός των μορίων του νερού που διαχέονται διαμέσου της μεμβράνης. Επιπλέον, με την αύξηση της συγκέντρωσης τα μόρια της αιθανόλης καταλαμβάνουν το χώρο στους πόρους της μεμβράνης από τους οποίους διέρχεται το νερό. Ο μηχανισμός σύμφωνα με τον οποίο τα μόρια της αιθανόλης διογκώνουν τη μεμβράνη και παρεμποδίζουν την διείσδυση των μορίων του νερού περιγράφεται στη συνέχεια (Παράγραφος 5.5).

Στο Σχήμα 5.10 παρουσιάζεται η επίδραση της ροής του He στο ρυθμό διαπερατότητας του νερού. Όπως γίνεται φανερό με αύξηση της ροής του He ο ρυθμός διαπερατότητας του νερού αρχικά αυξάνεται και στη συνέχεια μπαίνει σε plateau. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί αν ληφθεί υπόψη η ενεργότητα του νερού a_w . Στην άνοδο η ενεργότητα του νερού είναι ίση με τη μονάδα, ενώ στην είσοδο της καθόδου είναι μηδέν και αυξάνεται κατά μήκος του καναλιού ροής. Καθώς το νερό διαχέεται κατά μήκος της πολυμερικής μεμβράνης από την ανοδική προς την καθοδική πλευρά της κυψελίδας η ενεργότητά του στην κάθοδο αυξάνεται. Το He διέρχεται από την κάθοδο και συμπαρασύρει την ποσότητα νερού η οποία έχει διαπεράσει τη μεμβράνη, με αποτέλεσμα τη συσσώρευση νερού στο κανάλι ροής. Αφού συσσωρευθεί αρκετή ποσότητα νερού, η ενεργότητά του πλησιάζει τη μονάδα, οπότε επέρχεται ισορροπία και η διάχυση σταματά [1].

Σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας, οποιαδήποτε μεταβολή στη ροή του He ή στην πίεση της κυψελίδας επιδρά στην ενεργότητα του νερού και έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της ροής του νερού που διαπερνά τη μεμβράνη. Η ενεργότητα του νερού συναρτηθεί της ογκομετρικής παροχής του αερίου της καθόδου και της πίεσης δίνεται από τη σχέση:

$$a_w = \frac{\dot{V}_w}{\dot{V}_w + \dot{V}_{He}} \frac{P}{P^*(T)} \quad (5.2)$$

όπου \dot{V}_w η ροή του νερού στην άνοδο, \dot{V}_{He} η ροή του He στην κάθοδο, P η πίεση της κυψελίδας και P^* η πίεση του ατμού.

Στην παρούσα εργασία η πίεση της κυψελίδας παρέμεινε σταθερή και ίση με 1 atm, καθώς και η ροή του νερού η οποία ήταν ίση με 0,2 ml/min. Από τη σχέση (5.2) γίνεται φανερό ότι αύξηση της ροής του He προκαλεί μείωση της ενεργότητας του

νερού. Κατά συνέπεια, περισσότερη ποσότητα νερού διαπερνά τη μεμβράνη, ώστε το σύστημα να τείνει στην ισορροπία.

Τα πειραματικά αποτελέσματα συμφωνούν με αυτά που αναφέρονται στη βιβλιογραφία [1] και αναλύονται στην βιβλιογραφική ανασκόπηση (Παράγραφος 5.2).

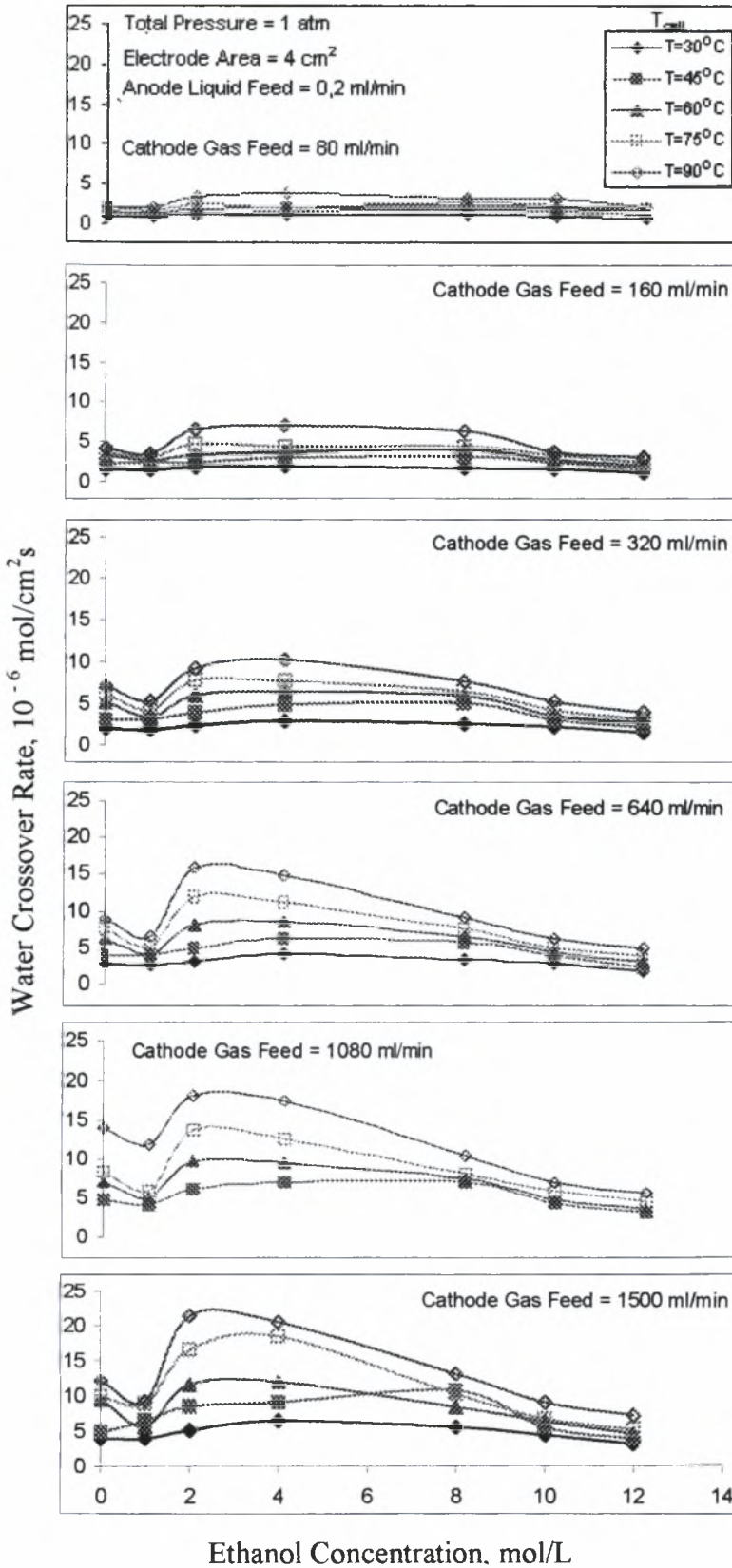
Εκτός από τη ροή του He στην κάθοδο, σημαντικό ρόλο στη διαπερατότητα του νερού παίζει και η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου. Στο Σχήμα 5.11 απεικονίζεται η επίδραση της θερμοκρασίας και γίνεται φανερό ότι σε κάθε συγκέντρωση αιθανόλης, αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού διαπερατότητας του νερού. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την κινητικότητα και τη διεισδυτικότητα των μορίων του νερού και κατά συνέπεια το συντελεστή διάχυσης του νερού D .

Στο Σχήμα 5.12 παρουσιάζονται τα διαγράμματα Arrhenius του νερού για όλες τις συγκεντρώσεις αιθανόλης στο υδατικό διάλυμα. Η διαπερατότητα του νερού διαμέσου της πολυμερικής μεμβράνης είναι ένα φυσικό φαινόμενο και όπως φαίνεται από τον Πίνακα 5.2 απαιτείται μικρή ποσότητα ενέργειας για να λάβει χώρα.

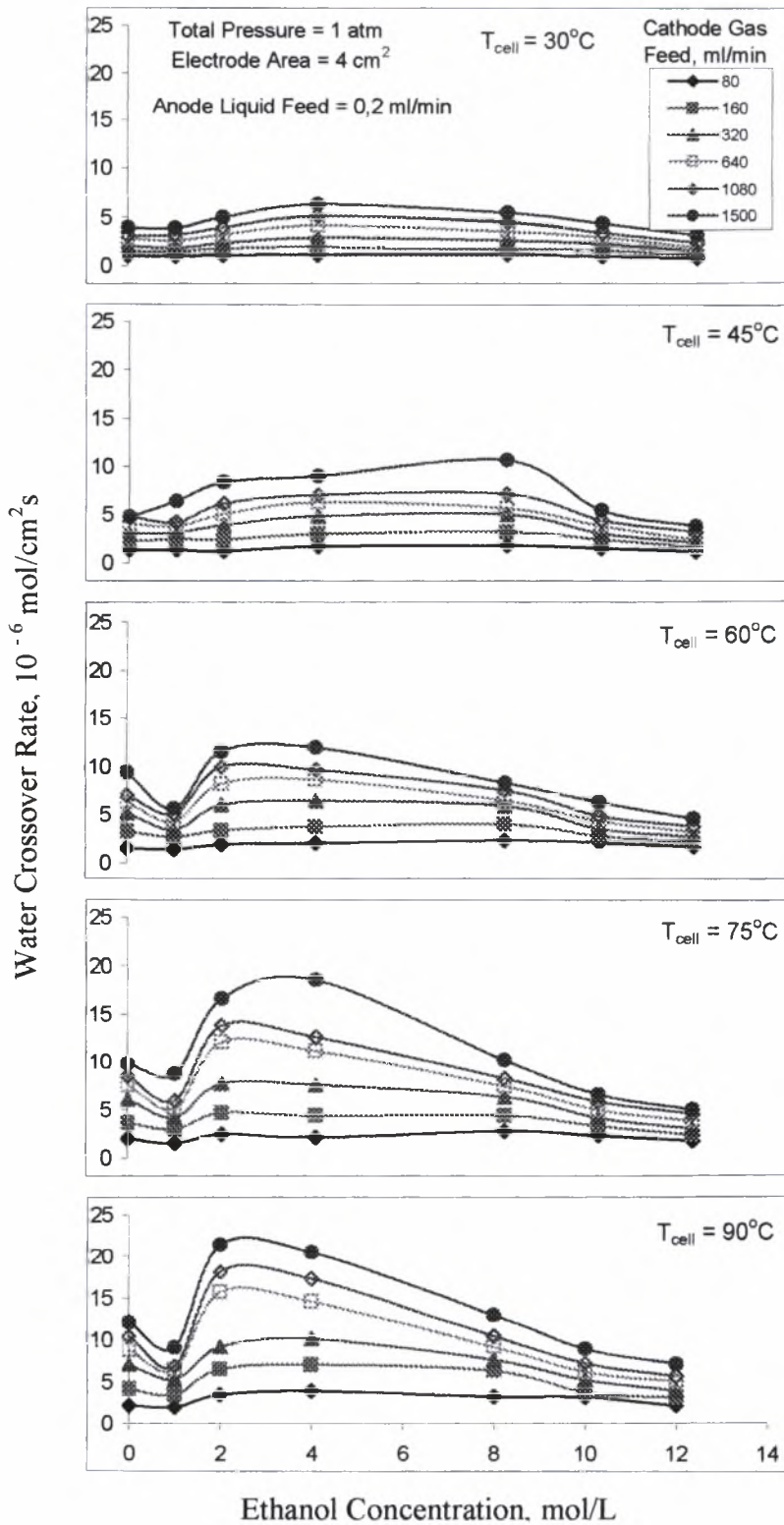
Πίνακας 5.2: Ενέργεια ενεργοποίησης του νερού σε kJ/mol

	1 M	2 M	4 M	8 M	10 M	12 M
80	14,683	18,391	16,744	15,639	17,701	15,24
160	18,357	20,053	18,307	18,44	12,779	15,373
320	14,441	21,143	18,316	14,957	12,463	13,934
640	15,871	24,9	19,022	13,643	11,024	14,857
1080	13,427	23,761	18,374	11,465	10,983	12,82
1500	12,529	21,808	18,756	10,517	10,018	11,764

Επίδραση της συγκέντρωσης της αιθανόλη στο υδατικό διάλυμα στο ρυθμό διαπερατότητας του νερού

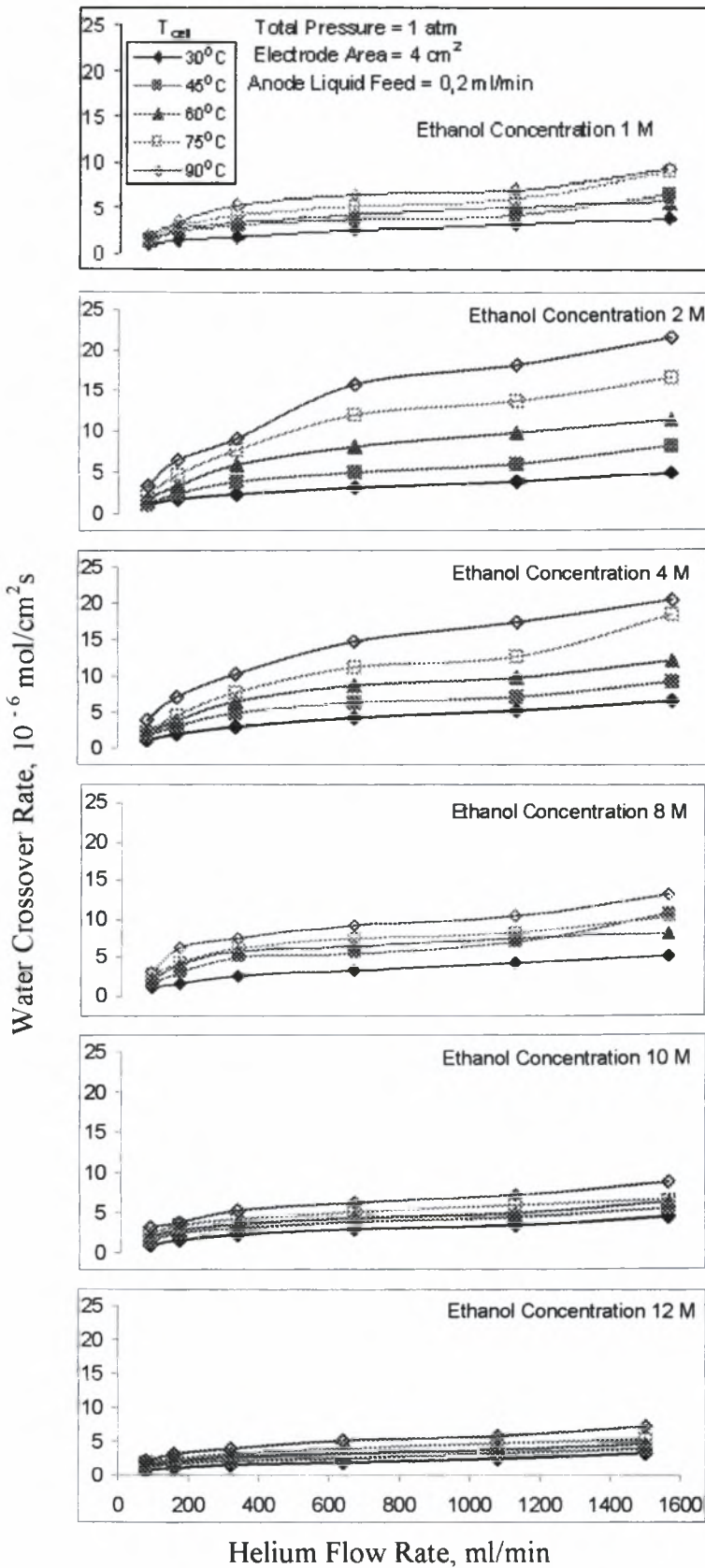


Σχήμα 5.8: Ρυθμός διαπερατότητας του νερού συναρτήσει της συγκέντρωσης της αιθανόλης στο μίγμα τροφοδοσίας της ανόδου, για διάφορες θερμοκρασίες λειτουργίας της κυψελίδας



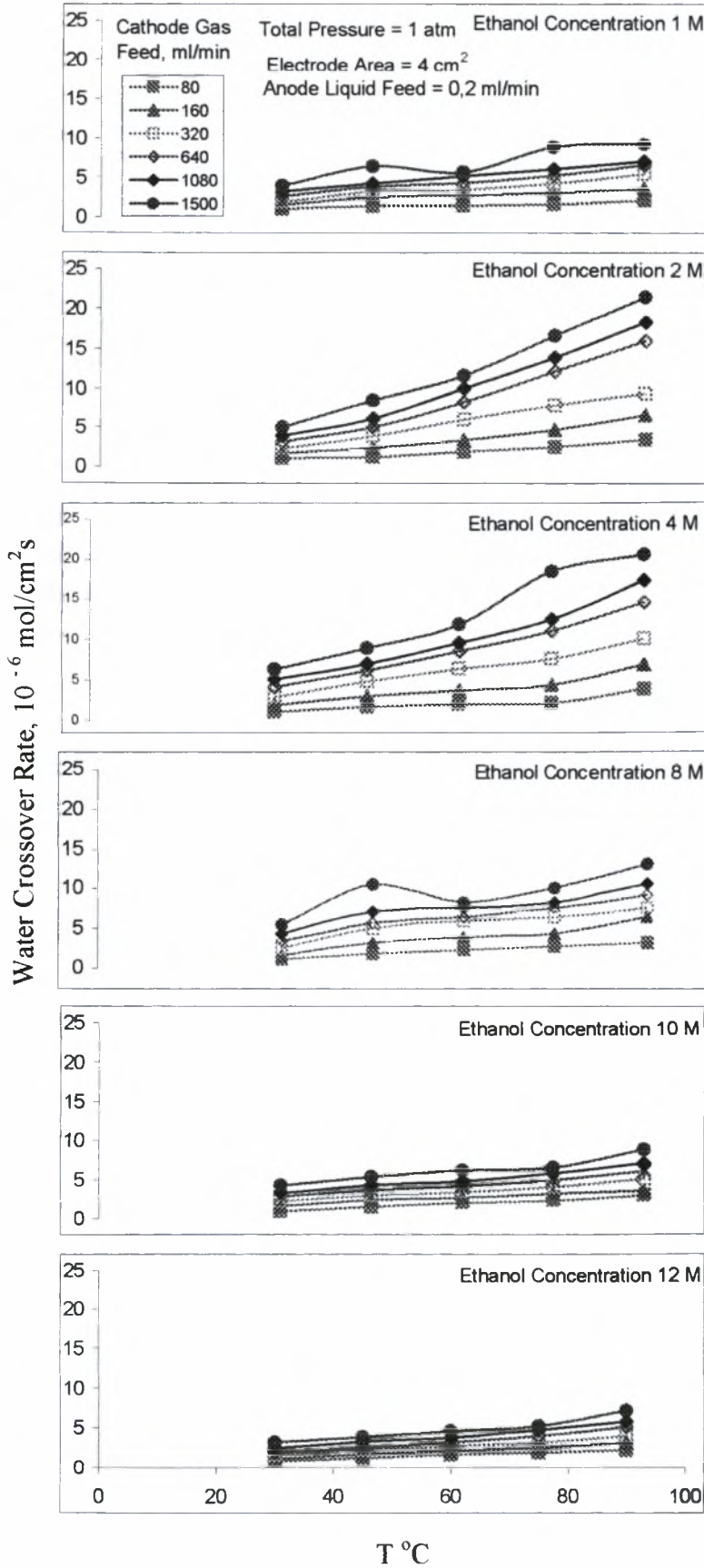
Σχήμα 5.9: Ρυθμός διαπερατότητας του νερού συναρτήσει της συγκέντρωσης της αιθανόλης στο μίγμα τροφοδοσίας της ανόδου για διάφορες ροές αερίου στην κάθοδο και για σταθερή θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας.

Επίδραση της ροής του αερίου της καθόδου στο ρυθμό διαπερατότητας του νερού

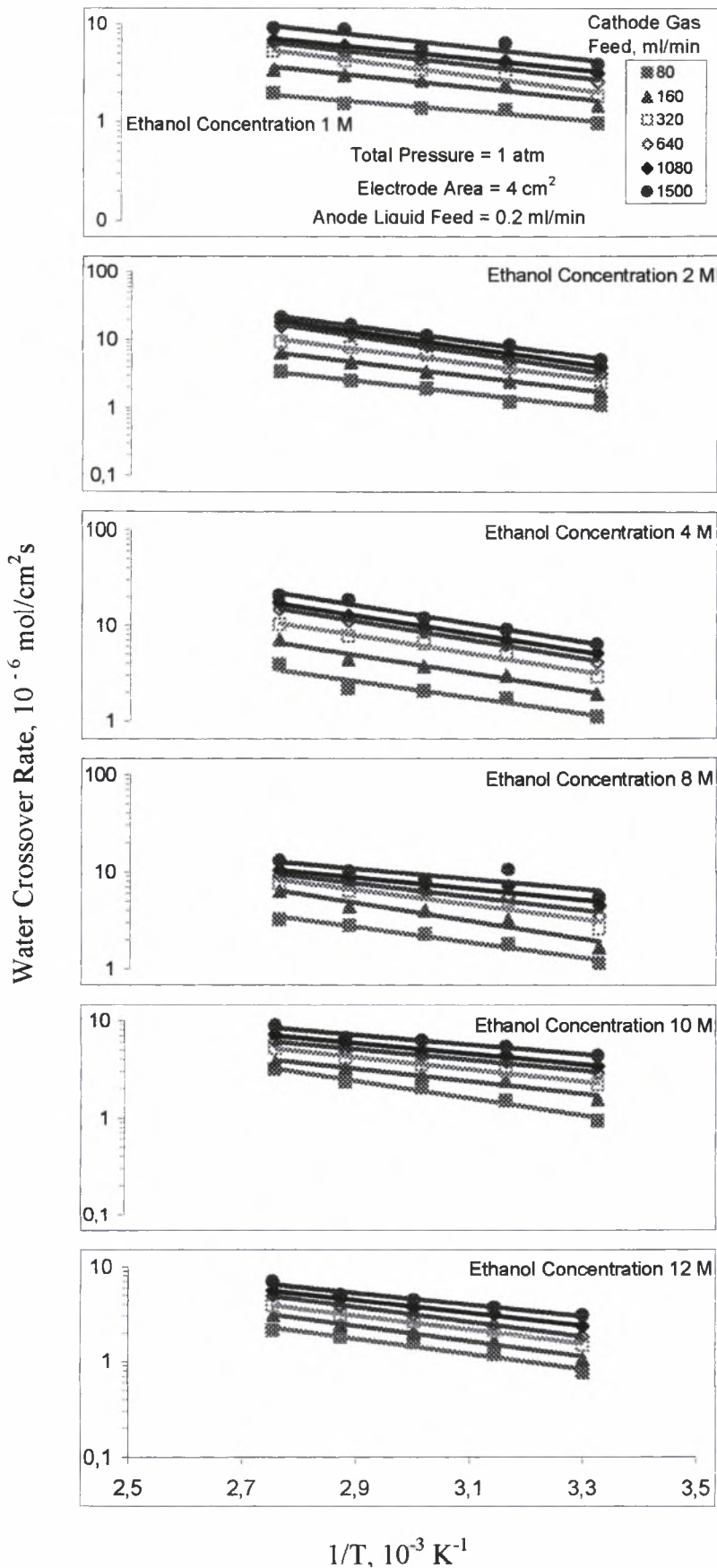


Σχήμα 5.10: Ρυθμός διαπερατότητας του νερού συναρτήσει της ροής του αερίου της καθόδου για διάφορες θερμοκρασίες λειτουργίας της κυψελίδας.

Επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας στο ρυθμό διαπερατότητας του νερού



Σχήμα 5.11: Ρυθμός διαπερατότητας του νερού συναρτήσει της θερμοκρασίας λειτουργίας της κυψελίδας για διάφορες ροές αερίου στην κάθοδο.



Σχήμα 5.12: Διαγράμματα Arrhenius για υδατικά διαλύματα αιθανόλης για διαφορετικές ροές αερίου στην κάθοδο.

5.5 Διαπερατότητα της Αιθανόλης Διαμέσου της Πολυμερικής Μembrάνης (ethanol crossover)

Οι παράμετροι λειτουργίας του συστήματος (συγκέντρωση αιθανόλης, ροή He, θερμοκρασία λειτουργίας) επηρεάζουν και το ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης με τρόπο παρόμοιο με αυτόν που επηρεάζουν το ρυθμό διαπερατότητας του νερού.

Στα Σχήματα 5.13 και 5.14 παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης της αιθανόλης στο υδατικό διάλυμα στο ρυθμό με τον οποίο τα μόρια της αιθανόλης διαπερνούν την πολυμερική μεμβράνη. Όπως γίνεται φανερό ο ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης. Η διάχυση της αιθανόλης διαμέσου της μεμβράνης λαμβάνει χώρα λόγω διαφοράς συγκέντρωσης. Ο ρυθμός διαπερατότητας της δίνεται από την εξίσωση [6]:

$$j = \frac{C_1}{\left(\frac{l}{D} + \frac{1}{k}\right) + \frac{K}{kD} \Delta P} \quad (5.4)$$

όπου l το πάχος της μεμβράνης, D ο συντελεστής διάχυσης, K μια σταθερά που συνδέεται με τη υδραυλική διαπερατότητα, k ο συντελεστής μεταφοράς μάζας για την κάθοδο και C_1 η συγκέντρωση του διαλύματος σε αιθανόλη. Η πίεση παρέμεινε σταθερή σε όλη τη διάρκεια του πειράματος, συνεπώς η εξίσωση 5.4 απλοποιείται στην

$$j = \frac{C_1}{\left(\frac{l}{D} + \frac{1}{k}\right)} \quad (5.5)$$

Από την εξίσωση γίνεται φανερό ότι αυξάνοντας τη συγκέντρωση της αιθανόλης, αυξάνεται η διαπερατότητά της διαμέσου της μεμβράνης.

Ο ρυθμός διαπερατότητας αυξάνεται έως τη συγκέντρωση 8 M όπου παρουσιάζει μέγιστο. Η συμπεριφορά αυτή σχετίζεται με τη διόγκωση (swelling) της μεμβράνης η οποία παρατηρείται όταν αυτή έρθει σε επαφή με το υδατικό διάλυμα της αιθανόλης.

Καθώς το υδατικό διάλυμα της αιθανόλης διαπερνά τη μεμβράνη προκαλεί την αύξηση του πορώδους της μεμβράνης και κατά συνέπεια την αύξηση της διόγκωσής της. Το πορώδες της μεμβράνης (ε) δίνεται από την εξίσωση:

$$\varepsilon = \frac{\text{όγκος απορροφώμενου διαλύματος}}{\text{συνολικός όγκος}} = \frac{(W_{wet} - W_{dry}) \rho_{dry}}{(W_{wet} - W_{dry}) \rho_{dry} + W_{dry} \rho_{sol}} \quad (5.6)$$

όπου ρ_{dry} είναι η πυκνότητα της ξηρής μεμβράνης ($2,075 \text{ g cm}^{-3}$), ρ_{sol} η πυκνότητα του υδατικού διαλύματος και W_{wet} και W_{dry} το βάρος της υγρής και της ξηρής μεμβράνης, αντίστοιχα.

Στον Πίνακα 5.3 φαίνεται η αύξηση του πορώδους της μεμβράνης καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση της αιθανόλης [5].

Πίνακας 5.3: Πορώδες της μεμβράνης Nafion® - 115 παρουσία υδατικών διαλυμάτων αιθανόλης διαφορετικών συγκεντρώσεων [5].

$C_{\text{eth}} (\text{mol L}^{-1})$	Πορώδες Μεμβράνης (ϵ)
0.5	0.3706
1.0	0.3862
2.0	0.4162
4.0	0.5012
8.0	0.6433

Η διόγκωση που παρατηρείται είναι μικροσκοπικής και μακροσκοπικής φύσεως. Η μικροσκοπική διόγκωση της μεμβράνης σχετίζεται με την ποσότητα του νερού που προσροφάται από τα συσσωματώματα των ιόντων της μεμβράνης, ενώ η μακροσκοπική με την ποσότητα της αιθανόλης που διεισδύει στους πόρους της μεμβράνης και πλαστικοποιεί το βασικό σκελετό του φθοροπολυμερούς, αυξάνοντας έτσι την πυκνότητα των συσσωματωμάτων. Σε συγκέντρωση αιθανόλης ίση με 8 M μεγιστοποιείται η μακροσκοπική διόγκωση της μεμβράνης. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις οι πόροι της μεμβράνης φράσσονται από μόρια αιθανόλης, τα οποία διεισδύουν στους πόρους της μεμβράνης, με αποτέλεσμα να μικραίνει ο ρυθμός διαπερατότητας της μεμβράνης. Σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 8 M ο ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης ελαττώνεται, καθώς τα μόριά της που έχουν συσσωρευθεί στους πόρους της μεμβράνης παρεμποδίζουν τη διάχυση του υδατικού διαλύματος.

Στο Σχήμα 5.15 παρουσιάζεται η επίδραση της ροής του He στην κάθοδο της κυψελίδας στο ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης. Ο ρυθμός αυξάνεται με αύξηση της ροής.

Στο Σχήμα 5.16 φαίνεται η επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας της κυψελίδας στο ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης. Ο ρυθμός αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας γεγονός που οφείλεται στο ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας επιμηκύνεται ο βασικός σκελετός του πολυμερούς, λόγω της χαλάρωσης της

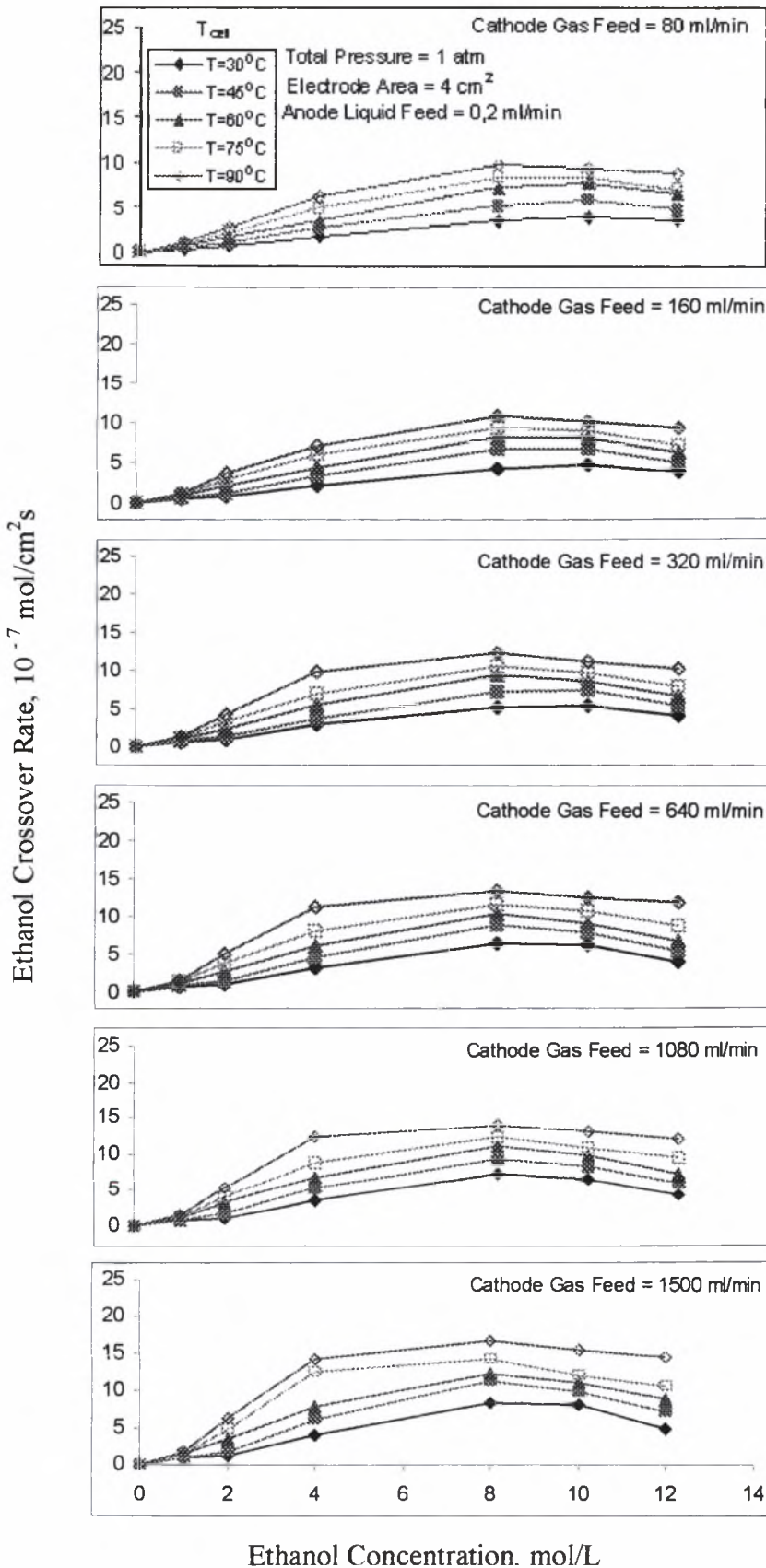
φθοριοποιημένης αλυσίδας. Ακόμη, η αυξημένη θερμοκρασία επιταχύνει θερμοδυναμικά την κίνηση των μορίων της αιθανόλης και διευκολύνει τη μεταφορά τους διαμέσου της μεμβράνης.

Στο Σχήμα 5.17 παρουσιάζονται τα διαγράμματα Arrhenius για την αιθανόλη. Στον Πίνακα 5.4 συνοψίζονται οι ενέργειες ενεργοποίησης για κάθε συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος σε αιθανόλη και για κάθε ροή αερίου στην κάθοδο. Γίνεται φανερό ότι κατά μέσο όρο απαιτείται η ίδια ενέργεια ενεργοποίησης για τη διαπερατότητα τόσο του νερού όσο και της αιθανόλης, επομένως τα μόρια τους διαπερνούν τη μεμβράνη με τον ίδιο μηχανισμό, αυτόν της διάχυσης.

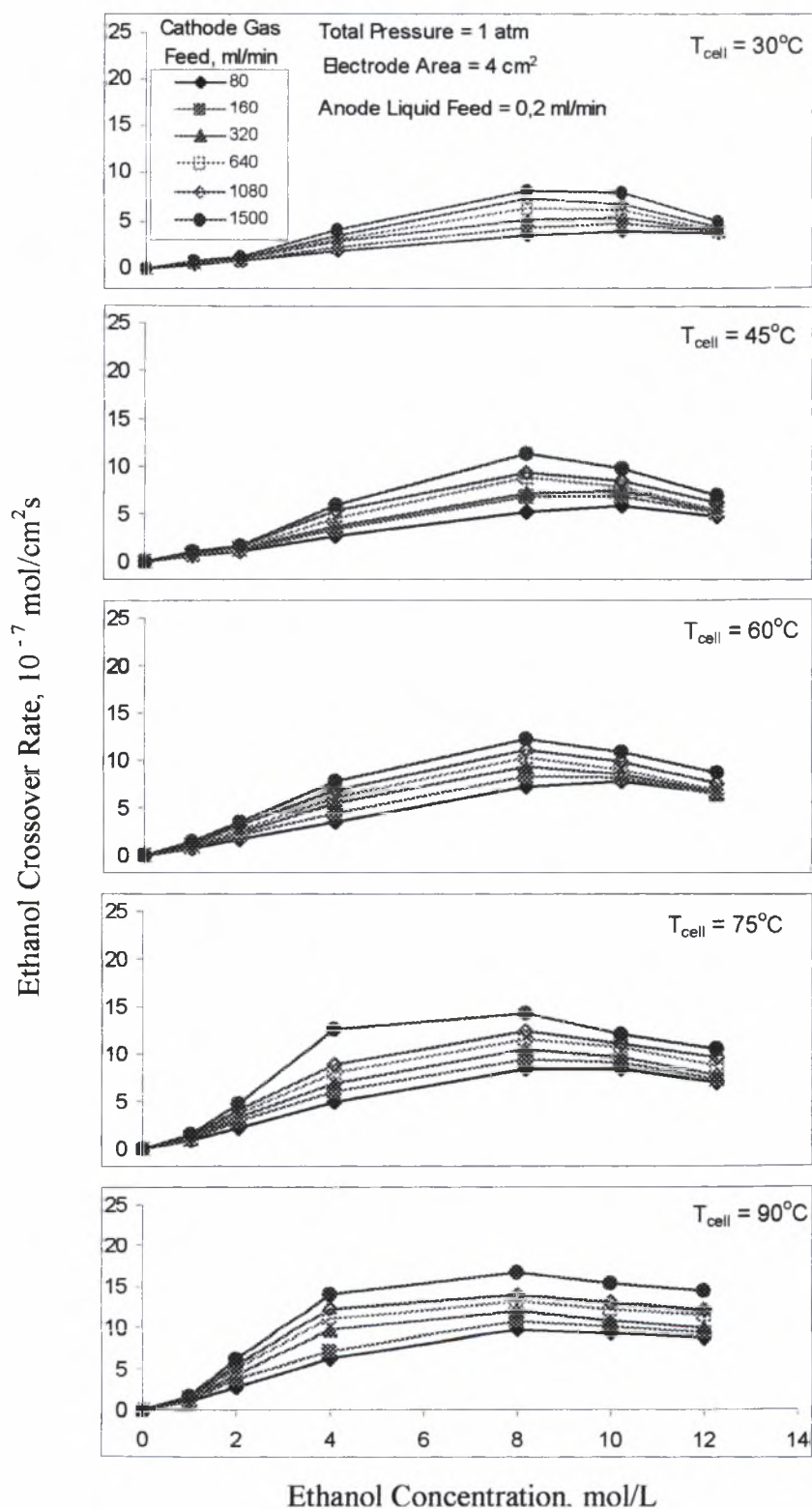
Πίνακας 5.4: Ενέργεια ενεργοποίησης της αιθανόλης σε kJ/mol

	1 M	2 M	4 M	8 M	10 M	12 M
80	13,918	20,353	18,773	15,398	12,745	13,003
160	12,804	23,978	18,133	13,535	11,108	13,07
320	12,346	24,019	18,449	13,045	10,625	13,668
640	12,346	26,164	18,981	10,725	10,459	16,229
1080	12,138	25,524	18,499	9,744	9,827	15,605
1500	9,594	26,397	19,746	10,259	9,245	15,98

Επίδραση της συγκέντρωσης της αιθανόλης στο υδατικό διάλυμα στο ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης

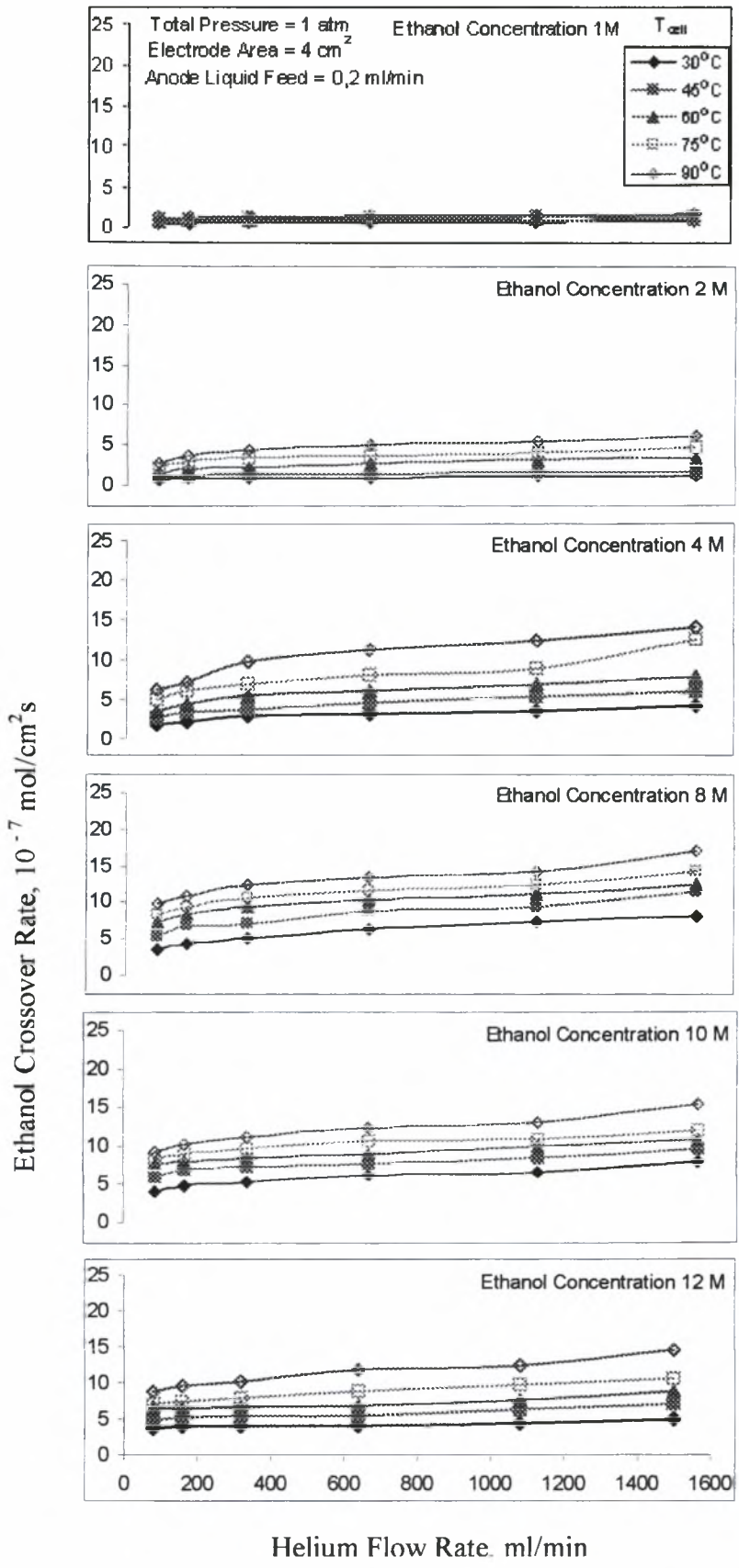


Σχήμα 5.13: Ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης συναρτήσει της συγκέντρωσης της αιθανόλης στο μέγιστο τροφοδοσίας της ανόδου, για διάφορες θερμοκρασίες λειτουργίας της κυψελίδας



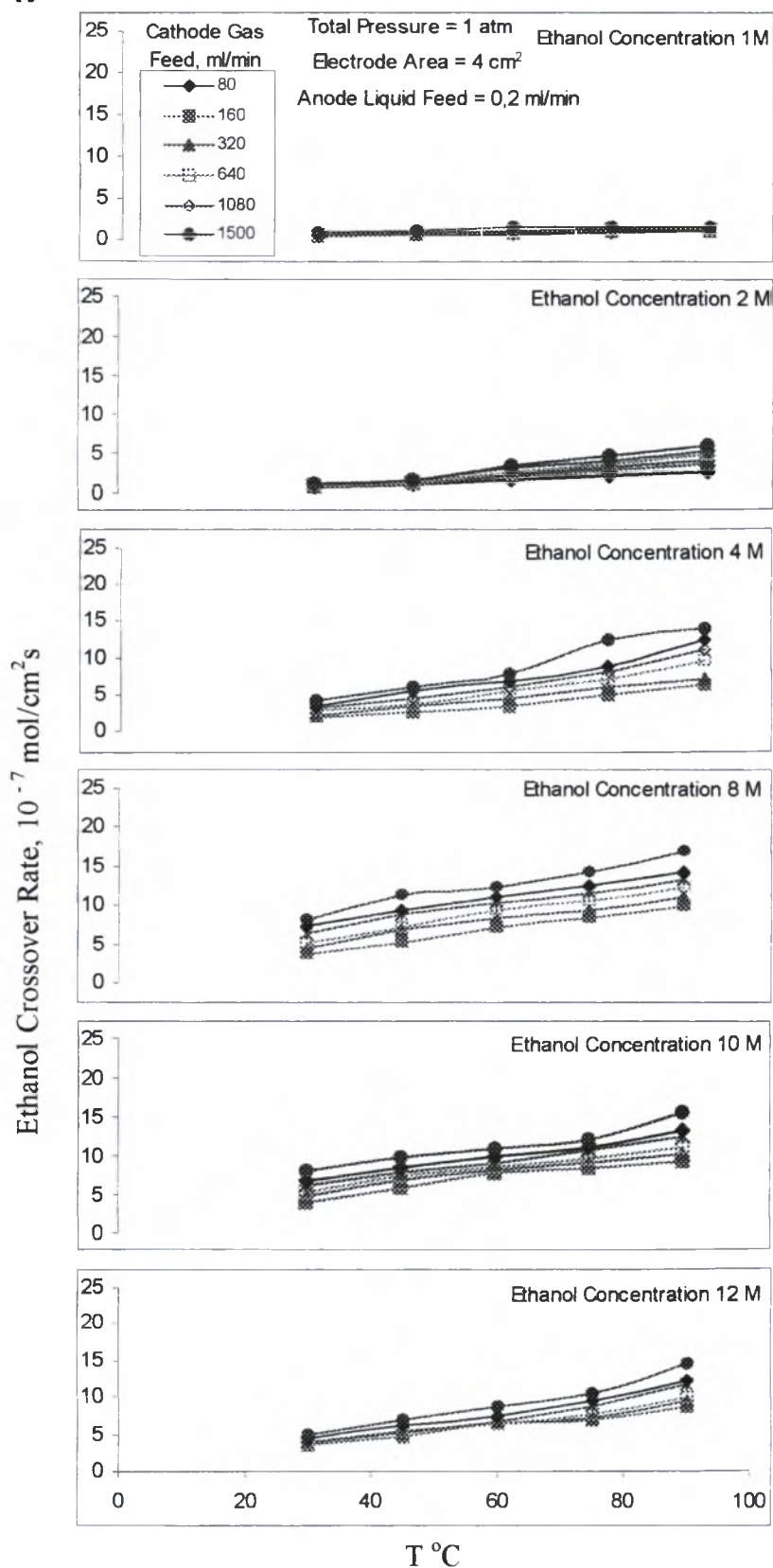
Σχήμα 5.14: Ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης συναρτήσει της συγκέντρωσης της αιθανόλης στο μίγμα τροφοδοσίας της ανόδου για διάφορες ροές αερίου στην κάθοδο και για σταθερή θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας.

Επίδραση της ροής του αερίου της καθόδου στο ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης

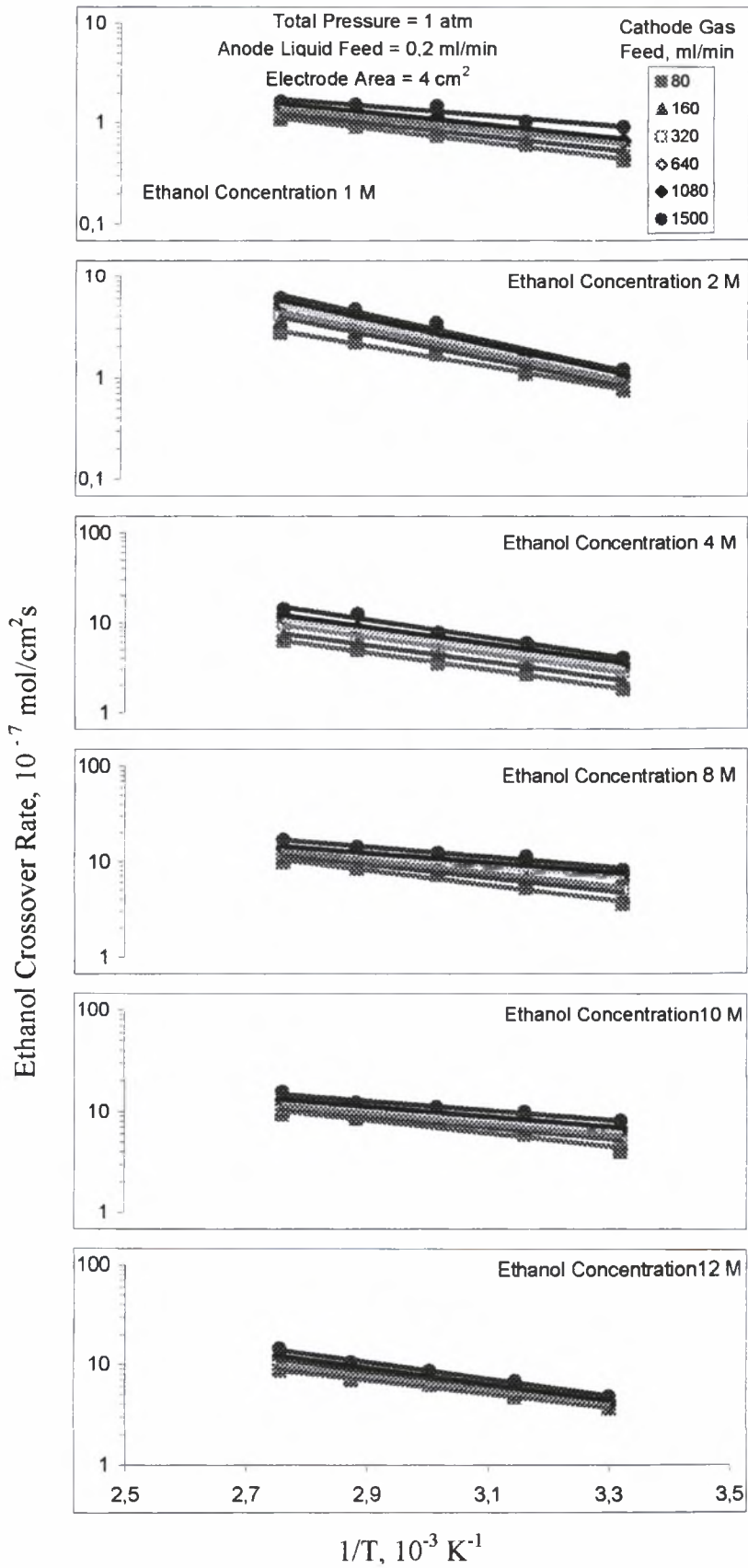


Σχήμα 5.15: Ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης συναρτήσει της ροής του αερίου της καθόδου για διάφορες θερμοκρασίες λειτουργίας της κυψελίδας.

Επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας στο ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης



Σχήμα 5.16: Ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης συναρτήσει της θερμοκρασίας λειτουργίας της κυνελίδας για διάφορες ροές αερίου στην κάθοδο.



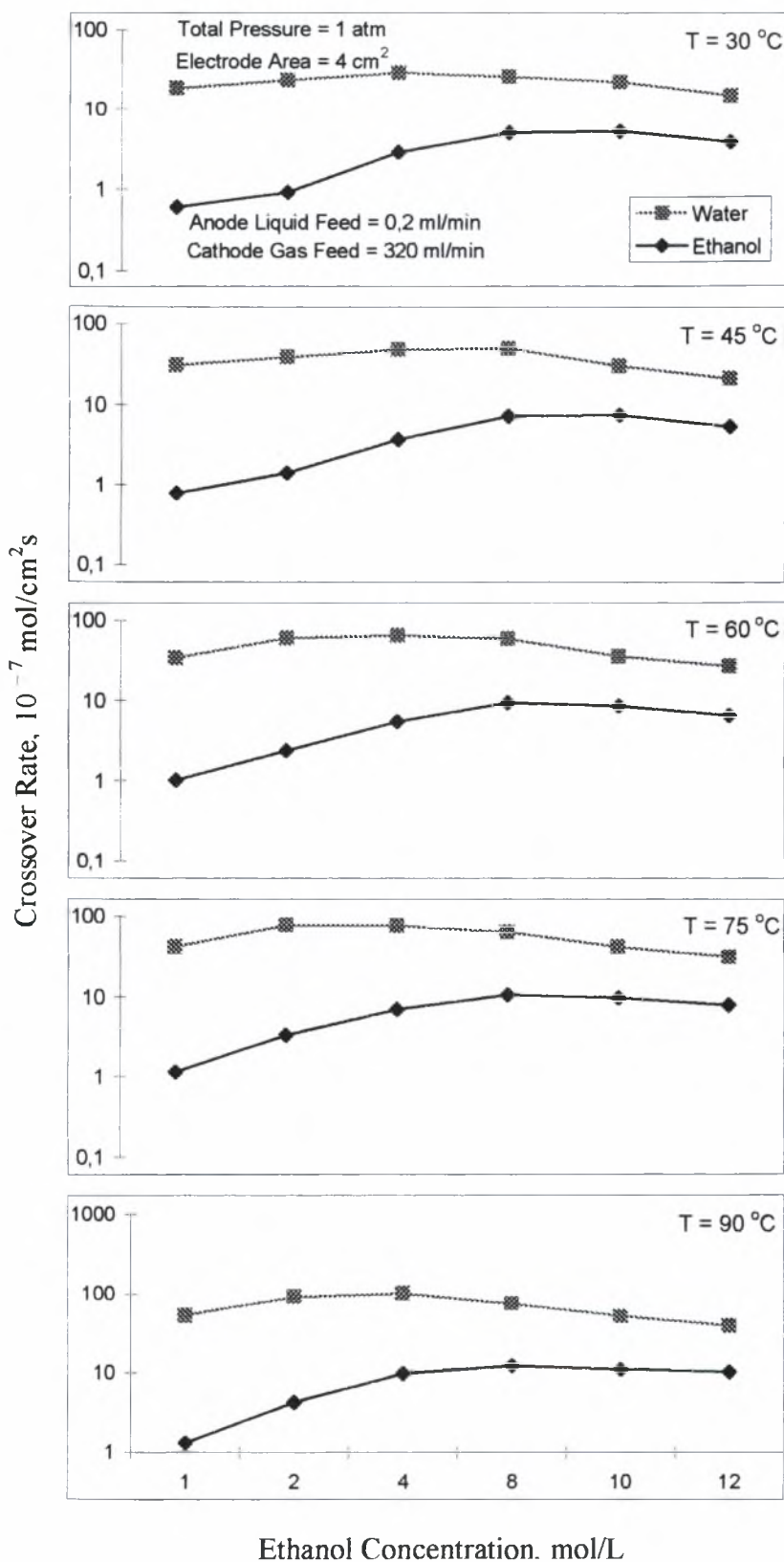
Σχήμα 5.17: Διαγράμματα Arrhenius για υδατικά διαλύματα αιθανόλης για διαφορετικές ροές αερίου στην κάθοδο.

5.6 Σύγκριση Ρυθμών Διαπερατότητας Νερού/Αιθανόλης

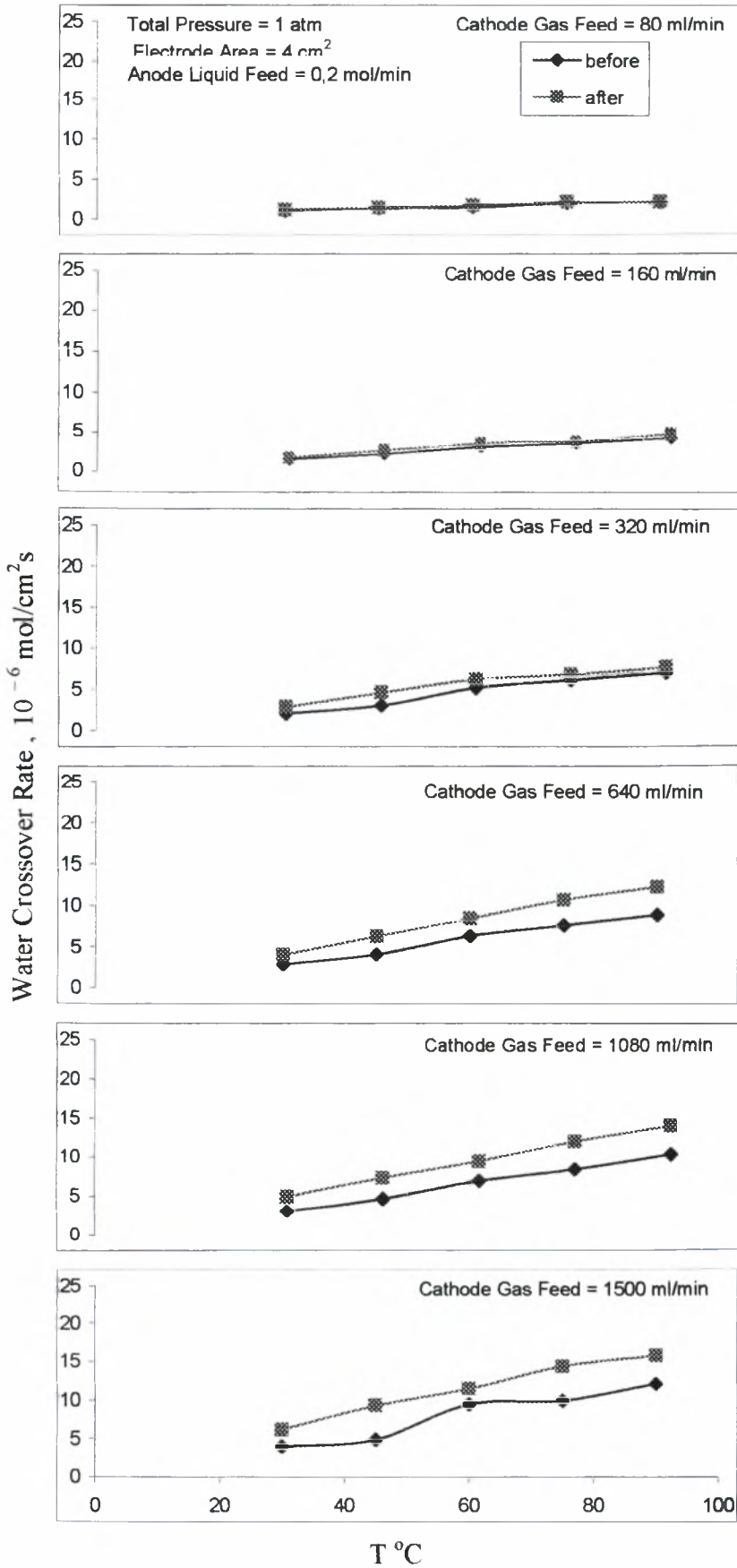
Όπως αναφέρθηκε, το νερό και η αιθανόλη διαπερνούν τη μεμβράνη με τον ίδιο μηχανισμό, αυτόν της διάχυσης. Από τους πίνακες της ενέργειας ενεργοποίησης προκύπτει ότι απαιτείται η ίδια ποσότητα ενέργειας ώστε τα μόρια του νερού και της αιθανόλης να διαπεράσουν τη μεμβράνη. Στο Σχήμα 5.18 παρουσιάζεται ένα συγκριτικό διάγραμμα για τους ρυθμούς διαπερατότητας του νερού και της αιθανόλης. Όπως φαίνεται, ο ρυθμός διαπερατότητας του νερού είναι κατά μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερος από αυτόν της αιθανόλης, επομένως μεγαλύτερη ποσότητα νερού διαπερνά τη μεμβράνη.

Στο Σχήμα 5.19 παρουσιάζεται ένα συγκριτικό διάγραμμα για το ρυθμό διαπερατότητας του καθαρού νερού. Πριν τη χρήση υδατικών διαλυμάτων αιθανόλης, η κυψελίδα τροφοδοτήθηκε με καθαρό νερό και μετρήθηκε ο ρυθμός διαπερατότητάς του. Μετά από 20 μέρες συνεχούς λειτουργίας και αφού χρησιμοποιήθηκαν υδατικά διαλύματα αιθανόλης με συγκεντρώσεις από 0 έως 12 M, η κυψελίδα επανατροφοδοτήθηκε με καθαρό νερό και μετρήθηκε εκ νέου η διαπερατότητά του. Ο έλεγχος έγινε με σκοπό να προσδιοριστεί η καταστροφή που προκλήθηκε στη μεμβράνη μετά τη συνεχή λειτουργία της κυψελίδας. Από το σχήμα γίνεται φανερό ότι σε χαμηλές ροές He στην κάθοδο η ποσότητα του νερού που διαπερνά τη μεμβράνη είναι η ίδια. Σε ροές μεγαλύτερες από 320 ml/min η ποσότητα του νερού που διαπερνά τη μεμβράνη τη δεύτερη φορά είναι λίγο μεγαλύτερη.

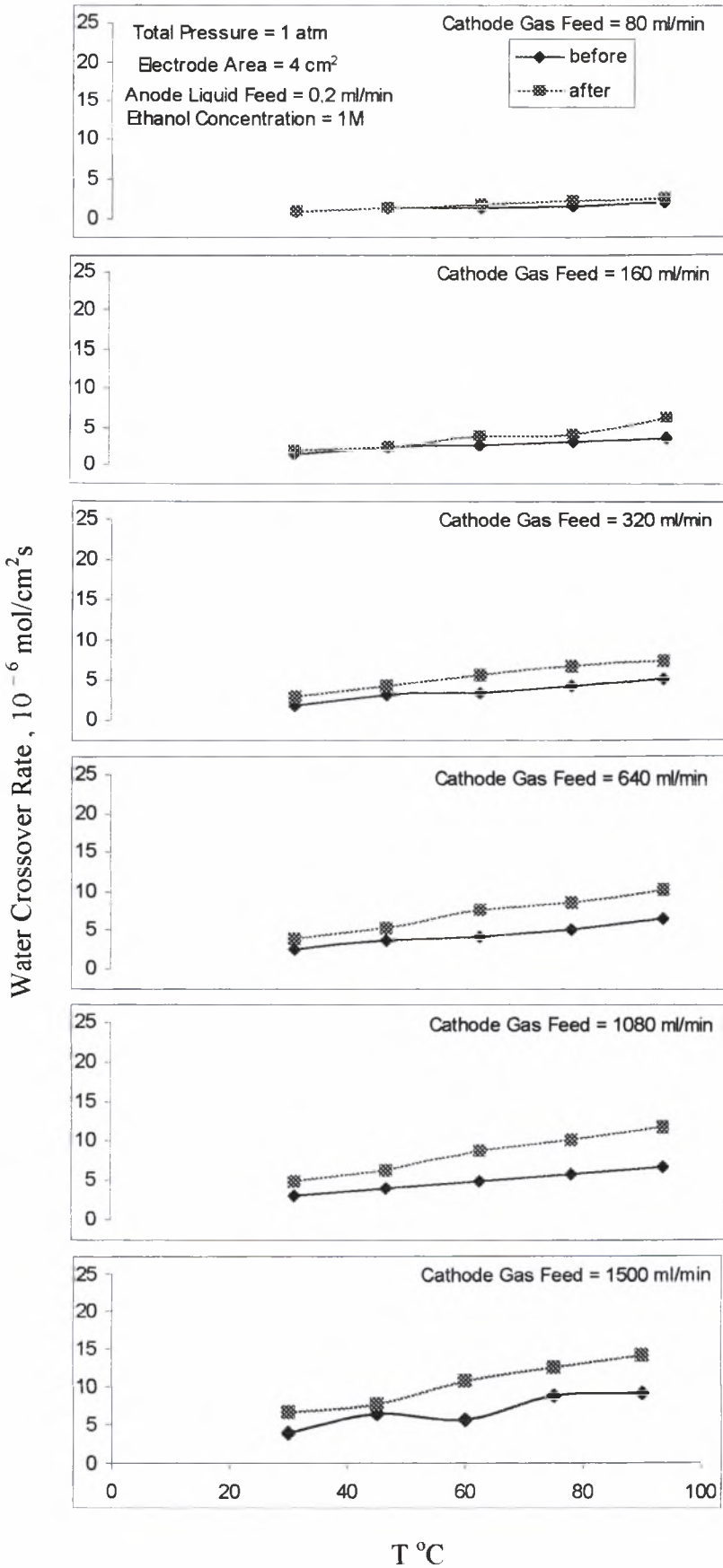
Ο ίδιος έλεγχος πραγματοποιήθηκε και για υδατικό διάλυμα αιθανόλης με συγκέντρωση 1M. Τα αποτελέσματα για τους ρυθμούς διαπερατότητας του νερού και της αιθανόλης παρατίθενται στα Σχήματα 5.20 και 5.21. Από τα σχήματα φαίνεται ότι η ποσότητα του νερού που διαπερνά τη μεμβράνη την πρώτη και τη δεύτερη φορά είναι η ίδια σε χαμηλές ροές He στην κάθοδο, ενώ για ροές μεγαλύτερες από 320 ml/min αυξάνεται τη δεύτερη φορά. Ο ρυθμός της αιθανόλης είναι ο ίδιος και στις δύο περιπτώσεις. Η συμπεριφορά αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το φαινόμενο της διόγκωσης της μεμβράνης είναι σχεδόν αντιστρεπτό (quasi-reversible), αφού παρά το γεγονός ότι τα μόρια της αιθανόλης ενίσχυσαν την πυκνότητα των συσσωματωμάτων στο βασικό σκελετό της μεμβράνης και εμπόδισαν τη διάχυση των μορίων του υδατικού διαλύματος για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 8 M, απομακρύνθηκαν στη συνέχεια με την έκπλυση της μεμβράνης με καθαρό νερό και η ίδια ποσότητα διαλύματος τη διαπέρασε.



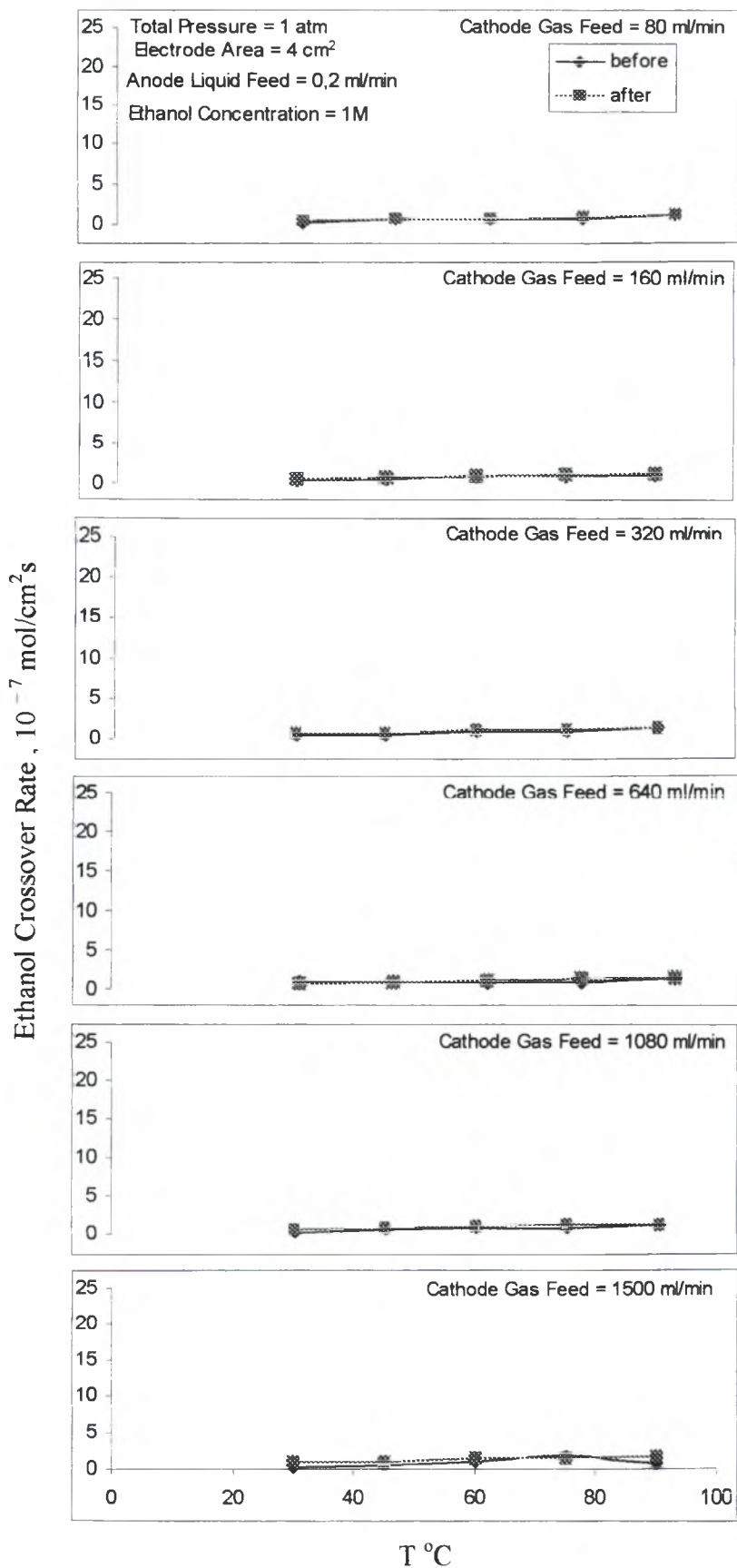
Σχήμα 5.18: Σύγκριση ρυθμού διαπερατότητας νερού/αιθανόλης για σταθερή ροή αερίου στην κάθοδο σε διαφορετικές θερμοκρασίες.



Σχήμα 5.19: Ρυθμός διαπερατότητας του καθαρού νερού πριν και μετά την έκθεση της μεμβράνης σε υδατικό διάλυμα αιθανόλης, συναρτήσεως της θερμοκρασίας.



Σχήμα 5.20: Ρυθμός διαπερατότητας νερού πριν και μετά την έκθεση της μεμβράνης σε υδατικό διάλυμα αιθανόλης συγκέντρωσης 1M, συναρτήσει της θερμοκρασίας.

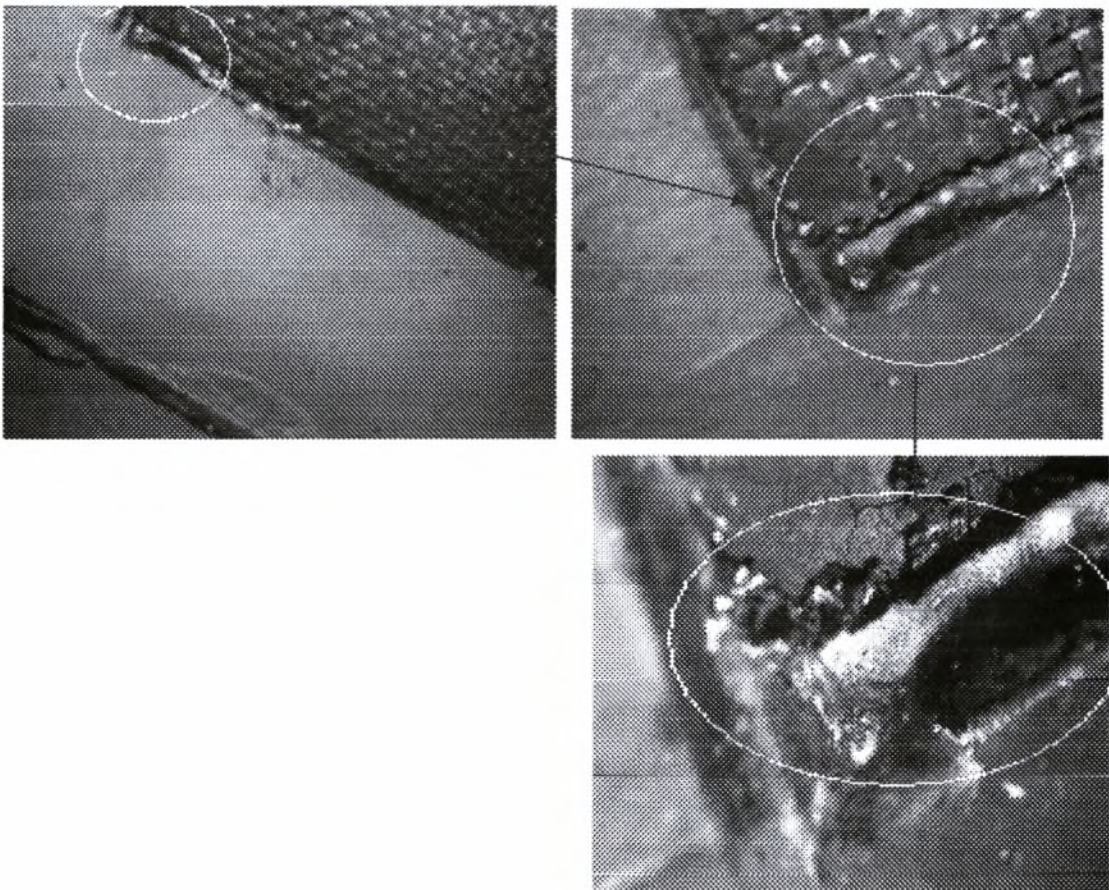


Σχήμα 5.21: Ρυθμός διαπερατότητας αιθανόλης πριν και μετά την έκθεση της μεμβράνης σε υδατικό διάλυμα αιθανόλης συγκέντρωσης 1M, συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Στο Σχήμα 5.22 παρουσιάζεται η φωτογραφία από οπτικό μικροσκόπιο της διάταξης ηλεκτροδίου/μεμβράνης (ΜΕΑ) πριν από τη χρήση της στην κυψελίδα καυσίμου τύπου PEM. Στο Σχήμα 5.23 απεικονίζεται η διάταξη μετά το πέρας των πειραμάτων. Γίνεται φανερό ότι το ηλεκτρόδιο έχει αποκολληθεί από τη μεμβράνη μετά τη συνεχή λειτουργία της κυψελίδας.



Σχήμα 5.22: Παρατήρηση της διάταξης ηλεκτροδίου/μεμβράνης σε οπτικό μικροσκόπιο



Σχήμα 5.23: Παρατήρηση της μεμβράνης σε οπτικό μικροσκόπιο

5.7 Συμπεράσματα

Με βάση τα παραπάνω προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα. Η αύξηση της συγκέντρωσης της αιθανόλης επιδρά αρνητικά στο ρυθμό διαπερατότητας του νερού, καθώς όπως φαίνεται από τα σχήματα 5.8 και 5.9 ο ρυθμός διαπερατότητας του νερού παρουσιάζει ένα τοπικό μέγιστο και στη συνέχεια ελαττώνεται. Αντίθετα, ο ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης και παρουσιάζει μέγιστο για συγκέντρωση ίση με 8 M, όπως φαίνεται στα σχήματα 5.13 και 5.14. Αύξηση της ροής του He στην κάθοδο επιφέρει αύξηση τόσο του ρυθμού διαπερατότητας του νερού όσο και του ρυθμού διαπερατότητας της αιθανόλης, όπως φαίνεται στα σχήματα 5.10 και 5.15. Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την κινητικότητα και τη διεισδυτικότητα των μορίων του νερού και της αιθανόλης και προκαλεί αύξηση των ρυθμών διαπερατότητάς τους, όπως φαίνεται στα σχήματα 5.11 και 5.16

Από τα διαγράμματα Arrhenius προκύπτει ότι οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης του νερού και της αιθανόλης βρίσκονται αρκετά κοντά, γεγονός που φανερώνει ότι τα μόριά τους διαπερνούν τη μεμβράνη με τον ίδιο τρόπο, όπως φαίνεται στους πίνακες 5.2 και 5.4.

Από τη σύγκριση των ρυθμών διαπερατότητας προκύπτει ότι ο ρυθμός διαπερατότητας του νερού είναι κατά μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερος από αυτόν της αιθανόλης.

Μετά την ολοκλήρωση της πρώτης σειράς των πειραμάτων σε συγκεντρώσεις από 0 έως 12 M επαναλήφθηκε η συγκέντρωση του 1 M και από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι ο ρυθμός διαπερατότητας του νερού και της αιθανόλης είναι σχεδόν ο ίδιος με τον αρχικό, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το φαινόμενο της διόγκωσης της μεμβράνης είναι σχεδόν αντιστρεπτό.

Βιβλιογραφία

1. S. Motupally, A. J. Becker, J. W. Weidner, Diffusion of Water in Nafion 115 Membranes, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 3171-3177
2. T. Okada, G. Xie, O. Gorseth, S. Kjelstrup, N. Nakamura and T. Arimura, Ion and water transport characteristics of Nafion membranes as electrolytes, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 3741-3747
3. M. Eikerling, Ph.D. Thesis, TU München, 1999
4. V. M. Barragán and A. Heinzl, Estimation of the membrane methanol diffusion coefficient from open circuit voltage measurements in a direct methanol fuel cell, *J. Power Sources* 104 (2002) 66-72
5. S. Song, G. Wang, W. Zhou, X. Zhao, G. Sun, Q. Xin, S. Kontou and P. Tsiakaras, The effect of the MEA preparation procedure on both ethanol crossover and DEFC performance, *J. Power Sources*, 140 (2004) 103-110
6. S. Song, W. Zhou, J. Tian, Rui Cai, G. Sun, Q. Xin, S. Kontou and P. Tsiakaras, Ethanol crossover phenomena and its influence on the performance of DEFC, *J. Power Sources*, 145 (2005) 266-271
7. S. Song, W. Zhou, Z. Liang, R. Cai, G. Sun, Q. Xin, V. Stergiopoulos and P. Tsiakaras, The effect of methanol and ethanol cross-over on the performance of PtRu/C-based anode DAFCs, *Applied Catal. B: Environmental* 55 (2005) 65-72
8. K-H. Choi, D-H. Peck, C.S. Kim, D-R. Shin, T-H. Lee, Water transport in polymer membranes for PEMFC, *J. Power Sources* 86 (2000) 197-201
9. F. Meier, G. Eigenberger, Transport parameters for the modelling of water transport in ionomer membranes for PEM-fuel cells, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 1731-1742
10. J. A. Elliott, S. Hanna, A. M. S. Elliott and G. E. Cooley, The swelling behaviour of perfluorinated ionomer membranes in ethanol/water mixtures, *Polymer*, 42 (2001) 2251-2253

Κεφάλαιο 6

Προσομοίωση των Πειραματικών Αποτελεσμάτων

6.1 Εισαγωγή

Όπως προαναφέρθηκε, τα μόρια του νερού και της αιθανόλης διαπερνούν την πολυμερική μεμβράνη κυρίως λόγω διάχυσης. Για τον προσδιορισμό του ρυθμού διαπερατότητάς τους είναι απαραίτητη η γνώση του συντελεστή διάχυσής τους. Στο παρόν κεφαλαίο υπολογίζεται θεωρητικά ο συντελεστής διάχυσης του νερού, D_w με βάση αναφορές που υπάρχουν στη βιβλιογραφία αλλά και από το Νόμο του Fick. Στη συνέχεια γίνεται σύγκριση ανάμεσα στο συντελεστή διάχυσης που προβλέπεται θεωρητικά και σε αυτόν που προκύπτει από τα πειραματικά αποτελέσματα.

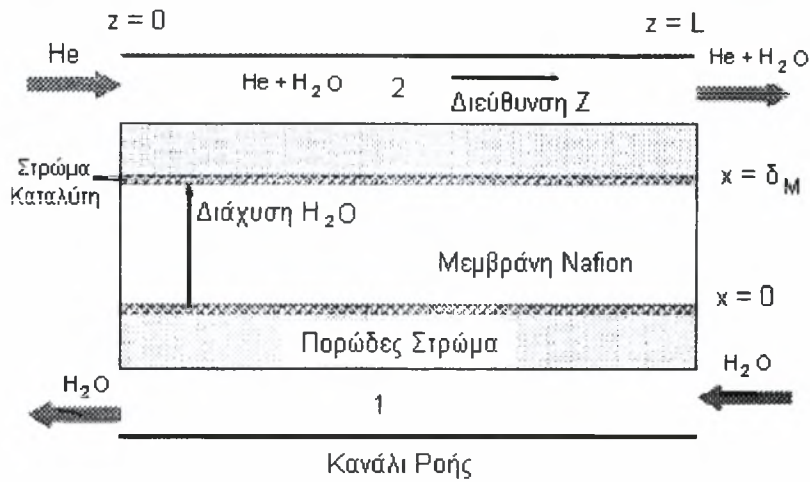
6.2 Προσδιορισμός του Συντελεστή Διάχυσης του Νερού D_w από αναφορές στη Βιβλιογραφία

Ο υπολογισμός του συντελεστή διάχυσης του νερού στηρίχτηκε στην εργασία των Motupally et al. [8] οι οποίοι προσδιόρισαν το συντελεστή διάχυσης D_w του νερού σαν συνάρτηση του νερού που περιέχεται στη μεμβράνη (λ) και της σχέσης ισορροπίας ανάμεσα στην ενεργότητα του νερού στην αέρια φάση (a_w) και του περιεχόμενου στη μεμβράνη νερού. Ως λ , ορίζεται ο αριθμός των μορίων του νερού που συνδέονται με ένα μόριο σουλφονικού οξέως μέσα στη μεμβράνη Nafion. Το νερό που περιέχεται στη μεμβράνη έχει προσδιοριστεί από τους Hinatsu et al. [1], τους Escoubes και Pineri [2] και τους Zawodzinski et al. [3, 4, 5] και τα αποτελέσματα που αναφέρονται και από τους τρεις είναι παρόμοια.

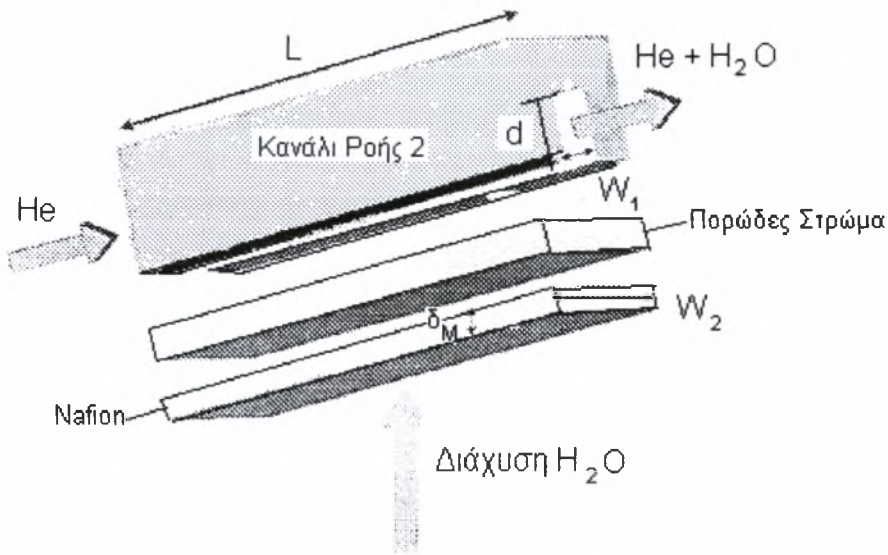
Οι παραδοχές που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη του μοντέλου είναι:

1. Η μεμβράνη Nafion αποτελεί την κύρια αντίσταση στη μεταφορά μάζας του νερού. Για το λόγο αυτό η συγκέντρωση του νερού κατά μήκος του στρώματος διάχυσης και του καναλιού ροής θεωρείται ομοιόμορφη.
2. Η διάχυση του He κατά μήκος της μεμβράνης είναι αμελητέα.
3. Το μίγμα He/νερού στο κανάλι ροής υπακούει στο νόμο των ιδανικών αερίων.
4. Η διάταξη της κυψελίδας καυσίμου διατηρείται σε ομοιόμορφη και σταθερή θερμοκρασία.

Στο Σχήμα 6.1 παρουσιάζεται η διάταξη της κυψελίδας καυσίμου στην οποία τροφοδοτείται νερό στο κανάλι ροής 1 και ξηρό He στο κανάλι ροής 2 και το νερό διαχέεται διαμέσου της μεμβράνης Nafion λόγω της διαφοράς (gradient) στην ενεργότητα του νερού ανάμεσα στη άνοδο και την κάθοδο. Στο Σχήμα 6.2 απεικονίζεται σε τρεις διαστάσεις το κανάλι ροής στο οποίο τροφοδοτείται το He. Με w_1 , d και L συμβολίζονται το πλάτος, το βάθος και το ύψος του, ενώ με w_2 το πάχος της μεμβράνης.



Σχήμα 6.1: Πλάγια όψη της κυψελίδας καυσίμου [8]



Σχήμα 6.2: Τρισδιάστατη απεικόνιση του καναλιού ροής [8]

Ισοζύγιο μάζας του υδρατμού στο κανάλι ροής

Το γραμμομοριακό κλάσμα του νερού στο ρεύμα του He αυξάνεται καθώς το αέριο διαπερνά την κυψελίδα, λόγω της διάχυσης του νερού διαμέσου της μεμβράνης. Η αλλαγή στον αριθμό των μορίων του νερού στο κανάλι ροής είναι ανάλογη με την ροή του νερού που διαπερνά τη μεμβράνη. Το διαφορικό ισοζύγιο μάζας για το νερό στο κανάλι ροής δίνεται από την εξίσωση:

$$\frac{dN_{w,z}}{dz} - \left(\frac{w_2}{w_1 d} \right) N_{w,x} = 0 \tag{6.1}$$

Η αξονική ροή του νερού σε κάθε σημείο στο κανάλι ροής σχετίζεται με το γραμμομοριακό κλάσμα του υδρατμού στην αέρια φάση σύμφωνα με την εξίσωση:

$$N_{w,z} = N_{He}^o \left(\frac{y_w}{1 - y_w} \right) \quad (6.2)$$

όπου N_{He}^o είναι η ροή του He στην είσοδο του καναλιού ροής. Με βάση την παραδοχή 2 η ροή αυτή είναι σταθερή. Με αντικατάσταση της (6.2) στην (6.1) προκύπτει

$$\frac{N_{He}^o}{(1 - y_w)^2} \frac{dy_w}{dz} - \left(\frac{w_2}{w_1 d} \right) N_{w,x} = 0 \quad (6.3)$$

Με ολοκλήρωση της εξίσωσης (6.3) κατά μήκος του καναλιού ροής και με αντικατάσταση της τιμής του y_w στο $z = L$ στην εξίσωση (6.2) προκύπτει η συνολική ποσότητα του νερού που διαπερνά τη μεμβράνη.

Ισοζύγιο μάζας του υγρού νερού κατά μήκος της μεμβράνης

Η ροή του νερού κατά μήκος της μεμβράνης σε μόνιμες συνθήκες στη διεύθυνση x είναι σταθερή, μεταβάλλεται όμως στη διεύθυνση z . Για το λόγο αυτό ισχύει:

$$\frac{dN_{w,x}}{dx} = 0 \quad (6.4)$$

Η ροή του νερού είναι ανάλογη του περιεχομένου της μεμβράνης σε νερό λ και μπορεί να περιγραφεί από το νόμο του Fick σύμφωνα με την εξίσωση:

$$N_{w,x} = - \frac{\rho_M}{M_M} D_{w,F} \frac{d\lambda}{dx} \quad (6.5)$$

όπου $D_{w,F}$ είναι ο συντελεστής διάχυσης του νερού στη μεμβράνη και $\frac{\lambda \rho_M}{M_M}$ η συγκέντρωση του νερού που περιέχεται στη μεμβράνη Nafion. Καθώς το $N_{w,x}$ είναι σταθερό η εξίσωση (6.4) μπορεί να ολοκληρωθεί από $x = 0$ έως $x = \delta_M$ και να δώσει:

$$N_{w,x}(z) = - \frac{\rho_M}{M_M \delta_M} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} D_{w,F} d\lambda \quad (6.6)$$

Το άνω και το κάτω όριο της ολοκλήρωσης αντιπροσωπεύει το νερό που περιέχεται στη μεμβράνη στην πλευρά της ανόδου και της καθόδου, αντίστοιχα.

Οι Zawodsinski et al. [3] μέτρησαν το νερό που περιέχεται στη μεμβράνη Nafion-117 και κατέληξαν στην ακόλουθη σχέση που συνδέει το λ με την ενεργότητα του νερού:

$$\lambda = 0.043 + 17.81\alpha_w - 39.85\alpha_w^2 + 36.0\alpha_w^3 \quad (6.7)$$

όπου η ενεργότητα του νερού δίνεται από την εξίσωση

$$\alpha_w = \frac{y_w P}{P^*(T)} \quad (6.8)$$

και η πίεση του υδρατμού σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας, $P^*(T)$ δίνεται από την εξίσωση (6.9)

$$\log[P^*(T)] = -2.18 + 0.029(T - 273.2) - 9.18 \times 10^{-5}(T - 273.2)^2 + 1.44 \times 10^{-7}(T - 273.2)^3$$

όπου T σε Kelvin. Αν και η εξίσωση (6.7) προέκυψε από μετρήσεις στους 30°C θεωρείται ότι ισχύει και για τις άλλες θερμοκρασίες.

Η μόνη παράμετρος που απαιτείται για τον υπολογισμό της ροής του νερού είναι ο συντελεστής διάχυσης νερού του νόμου του Fick ως συνάρτηση του λ . Σύμφωνα με τους Zawodsinski et al. [4] που υπολόγισαν το συντελεστή εσωδιάχυσης (intra-diffusion) με τη μέθοδο NMR προέκυψαν τιμές για το συντελεστή $D_{w,I}$ που κυμαίνονται από 0.80×10^{-6} έως $7.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ καθώς το λ κυμαίνεται από 2 έως 22, στους 30°C . Από τις τιμές αυτές του D προέκυψε η παρακάτω εμπειρική σχέση:

$$D_{w,I} = 6.31 \times 10^{-7} (\lambda - 0.0209 \lambda^2 - 0.501) \quad (6.10)$$

Για συστήματα όπου ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται είναι ίσος με το μηδέν ή τη μονάδα ο συντελεστής $D_{w,I}$ συσχετίζεται με τον $D_{w,F}$ με τη χρήση του 'παράγοντα Darken' [6] που είναι

$$D_{w,F} = D_{w,I} \left[\frac{\partial \ln(\alpha_w)}{\partial \ln(\lambda)} \right] \quad (6.11)$$

Ο παράγοντας Darken προέκυψε από το αντίστροφο του διαφορικού της εξίσωσης (6.7) ως προς α_w . Διάρθρωση της εξίσωσης (6.10) με τον παράγοντα Darken οδηγεί στο συντελεστή διάχυσης $D_{w,F}$. Ωστόσο, καθώς ο συντελεστής διάχυσης του Fick προέκυψε από μετρήσεις στους 30°C , ισχύει μόνο για αυτή τη θερμοκρασία. Για τον υπολογισμό του συντελεστή και σε άλλες θερμοκρασίες είναι απαραίτητη η διόρθωσή του με την ενθαλπία διάχυσης 4.84 kcal/molK που μετρήθηκε από τους Yeo και Eiseberg [7]. Η τελική μορφή της εξίσωσης για τον υπολογισμό του

συντελεστή διάχυσης συναρτήσει του λ και της θερμοκρασίας είναι αυτή που δίνεται από την εξίσωση (6.12)

$$D_{w,F} = 3.10 \times 10^{-3} \lambda (-1 + e^{0.28\lambda}) \exp\left[\frac{-2436}{T}\right], \text{ για } 0 < \lambda \leq 3 \quad (6.12\alpha)$$

$$D_{w,F} = 4.17 \times 10^{-4} (1 + 161e^{-\lambda}) \exp\left[\frac{-2436}{T}\right], \text{ για } 3 \leq \lambda < 17 \quad (6.12\beta)$$

Η ασυνέχεια στην εξίσωση (6.12) προκύπτει από την εξάρτηση του παράγοντα Darken από το λ , όπως αυτή φαίνεται στην εξίσωση (6.11). Λόγω της ασυνέχειας, δεν υπάρχει μία μόνο εξίσωση που να μπορεί να περιγράψει με ακρίβεια το συντελεστή διάχυσης σε όλη την κλίμακα του λ .

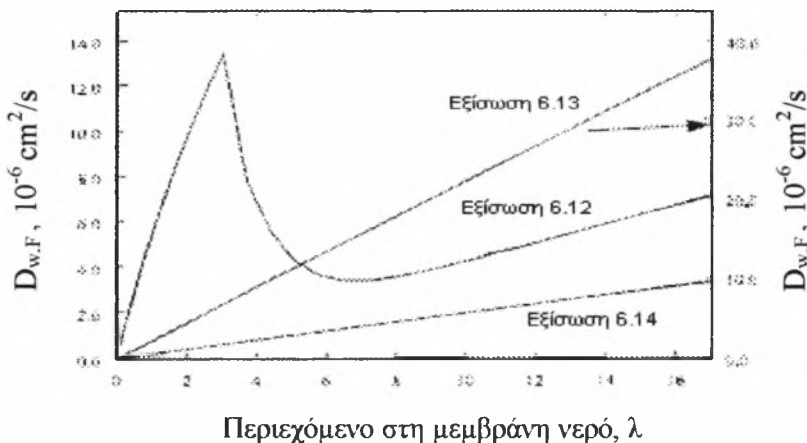
Οι Fuller et al. [8] παρουσιάζουν μια άλλη εκδοχή για την εξίσωση που περιγράφει το συντελεστή διάχυσης του νερού συναρτήσει της θερμοκρασίας T και του περιεχόμενου στη μεμβράνη νερού λ , η οποία είναι:

$$D_{w,F} = 2.1 \times 10^{-3} \lambda \exp\left[\frac{-2436}{T}\right] \quad (6.13)$$

Οι Nguyen and White [10] προτείνουν την εξίσωση (6.14) για την περιγραφή του συντελεστή διάχυσης

$$D_{w,F} = (1.76 \times 10^{-5} + 1.94 \times 10^{-4} \lambda) \exp\left[\frac{-2436}{T}\right] \quad (6.14)$$

Στο Σχήμα 6.3 παρουσιάζεται η γραφική παράσταση του συντελεστή $D_{w,F}$ συναρτήσει του λ στους 80°C , σύμφωνα με τις εξισώσεις (6.12), (6.13) και (6.14).



Σχήμα 6.3: Συντελεστής $D_{w,F}$ όπως υπολογίστηκε από τους Fuller, Nguyen και White και Zawodzinski et al. [8].

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τη σύγκριση του συντελεστή διάχυσης του νερού D_w με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα στους 75°C και τους 90°C , με τις καμπύλες που προκύπτουν θεωρητικά, με τη χρήση των εξισώσεων που προαναφέρθηκαν.

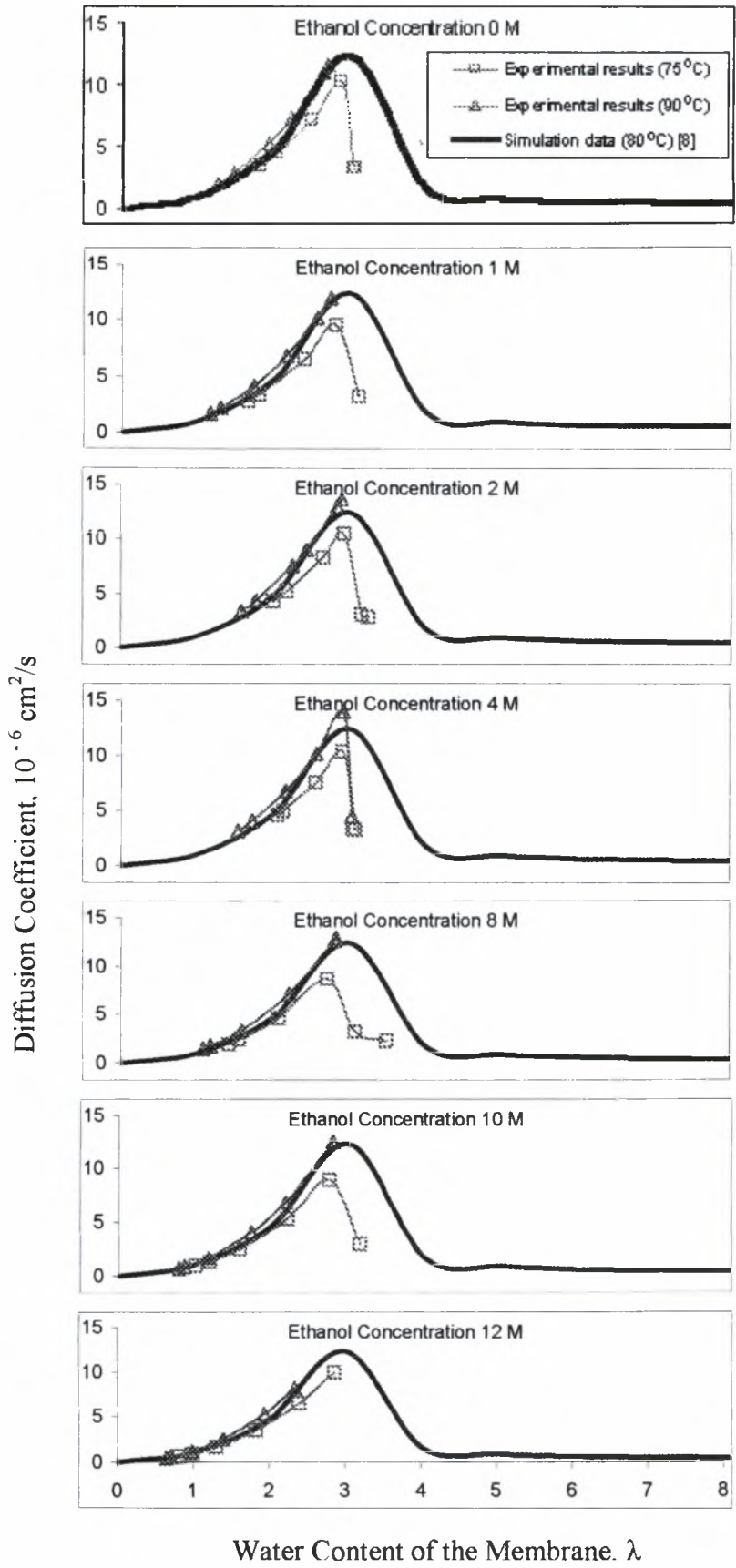
Στο Σχήμα 6.4 παρουσιάζεται ο συντελεστής διάχυσης $D_{w,F}$ όπως προέκυψε από την εξίσωση (6.12). Με συνεχή γραμμή απεικονίζεται ο συντελεστής διάχυσης όπως προέκυψε από τις μετρήσεις των Zawodsinski et al. [4] ενώ τα σημεία αντιστοιχούν στο συντελεστή διάχυσης που προέκυψε από την εξίσωση (6.12) με χρήση των πειραματικών αποτελεσμάτων για θερμοκρασίες 75°C και 90°C .

Στο Σχήμα 6.5 παρουσιάζεται ο συντελεστής διάχυσης $D_{w,F}$ όπως προέκυψε από την εξίσωση (6.13). Με συνεχή γραμμή απεικονίζεται και πάλι ο συντελεστής διάχυσης σύμφωνα με τις μετρήσεις των Fuller et al. [8] και τα σημεία αντιστοιχούν στο συντελεστή που υπολογίστηκε από την ίδια εξίσωση με τη χρήση των πειραματικών αποτελεσμάτων για θερμοκρασίες 75°C και 90°C .

Τέλος, στο Σχήμα 6.6 απεικονίζεται ο συντελεστής διάχυσης $D_{w,F}$ με βάση την εξίσωση (6.14). Η συνεχής γραμμή αντιστοιχεί στις μετρήσεις των Nguyen and White [10] και τα σημεία στο συντελεστή που υπολογίστηκε από την εξίσωση αυτή με τη χρήση των πειραματικών αποτελεσμάτων για θερμοκρασίες 75°C και 90°C .

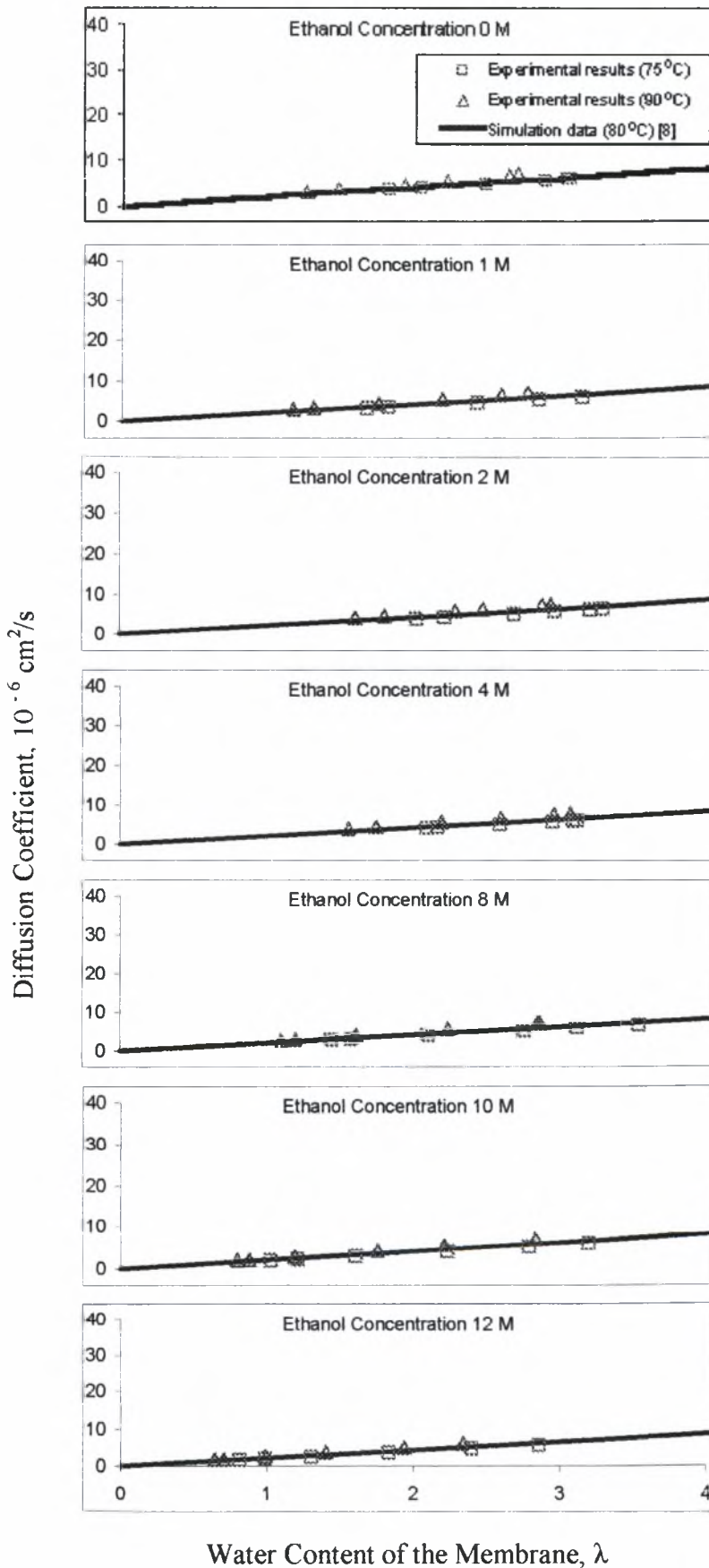
Όπως φαίνεται στα Σχήματα 6.5 και 6.6 ο συντελεστής διάχυσης εξαρτάται γραμμικά από το λ , ενώ στο Σχήμα 6.4 παρουσιάζει μέγιστο για κάποιες τιμές του λ .

Μοντέλο Zawodsinski



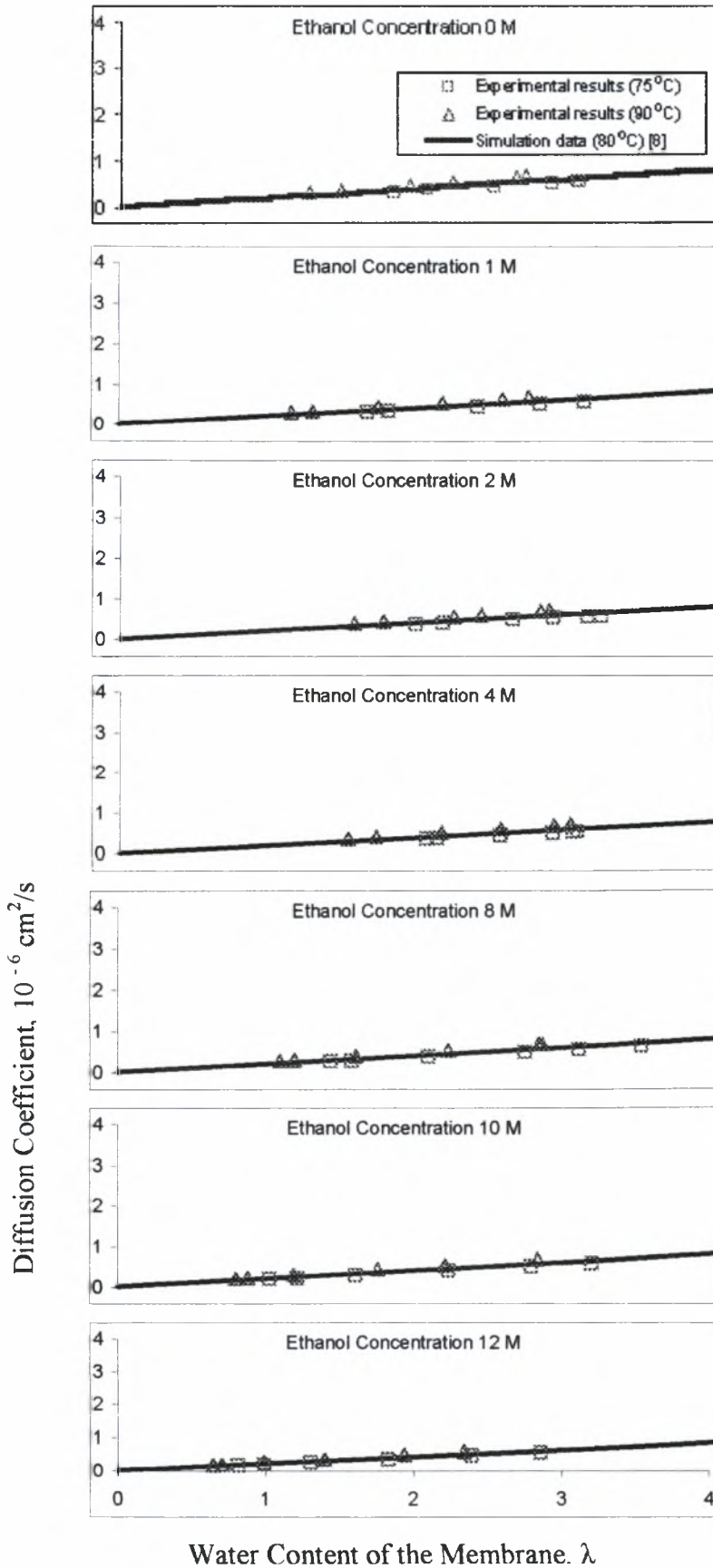
Σχήμα 6.4: Συντελεστής διάχυσης του νερού με βάση τις μετρήσεις των Zawodsinski et al. [4] και σύγκριση με τα πειραματικά αποτελέσματα.

Μοντέλο Fuller



Σχήμα 6.5: Συντελεστής διάχυσης του νερού με βάση τις μετρήσεις των Fuller et al. [8] και σύγκριση με τα πειραματικά αποτελέσματα.

Μοντέλο Nguyen & White



Σχήμα 6.6: Συντελεστής διάχυσης του νερού με βάση τις μετρήσεις των Nguyen and White et al. [10] και σύγκριση με τα πειραματικά αποτελέσματα.

6.3 Προσδιορισμός του Συντελεστή Διάχυσης του Νερού D_w από το Νόμο του Fick

Ο συντελεστής διάχυσης του νερού D_w προσδιορίζεται στη συνέχεια από το νόμο του Fick ο οποίος δίνεται από την εξίσωση:

$$j = -D_w \frac{\Delta C}{\Delta x} \quad (6.15)$$

όπου ΔC είναι η διαφορά συγκέντρωσης του νερού που διαπερνά τη μεμβράνη και μετράται στην κάθοδο και του νερού που τροφοδοτείται αρχικά στην άνοδο, Δx είναι το πάχος της μεμβράνης που είναι ίσο με 0.015 cm και j ο ρυθμός διαπερατότητας του νερού που προκύπτει από την εξίσωση

$$j = \frac{F_{He} \cdot C_w}{22400 \cdot 100 \cdot 60 \cdot 4} \quad [= \text{mol/cm}^2\text{s}] \quad (6.16)$$

όπου F_{He} η ροή του He στην κάθοδο και C_w η συγκέντρωση του νερού που διαπερνά τη μεμβράνη. Από τις εξισώσεις (6.15) και (6.16) προέκυψε ο συντελεστής διάχυσης D_w , με χρήση των πειραματικών αποτελεσμάτων, για κάθε συγκέντρωση αιθανόλης στο υδατικό διάλυμα, σε κάθε ροή και κάθε θερμοκρασία.

Στο Σχήμα 6.7 παρουσιάζονται τα διαγράμματα Arrhenius για το συντελεστή διάχυσης του νερού. Από τα διαγράμματα προκύπτει η ενέργεια ενεργοποίησης για κάθε ροή και κάθε συγκέντρωση η οποία φαίνεται στον Πίνακα 6.1. Από τον πίνακα γίνεται φανερό ότι η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης βρίσκεται πολύ κοντά σε αυτή που προκύπτει από τα διαγράμματα Arrhenius που παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 5 (Παράγραφος 5.).

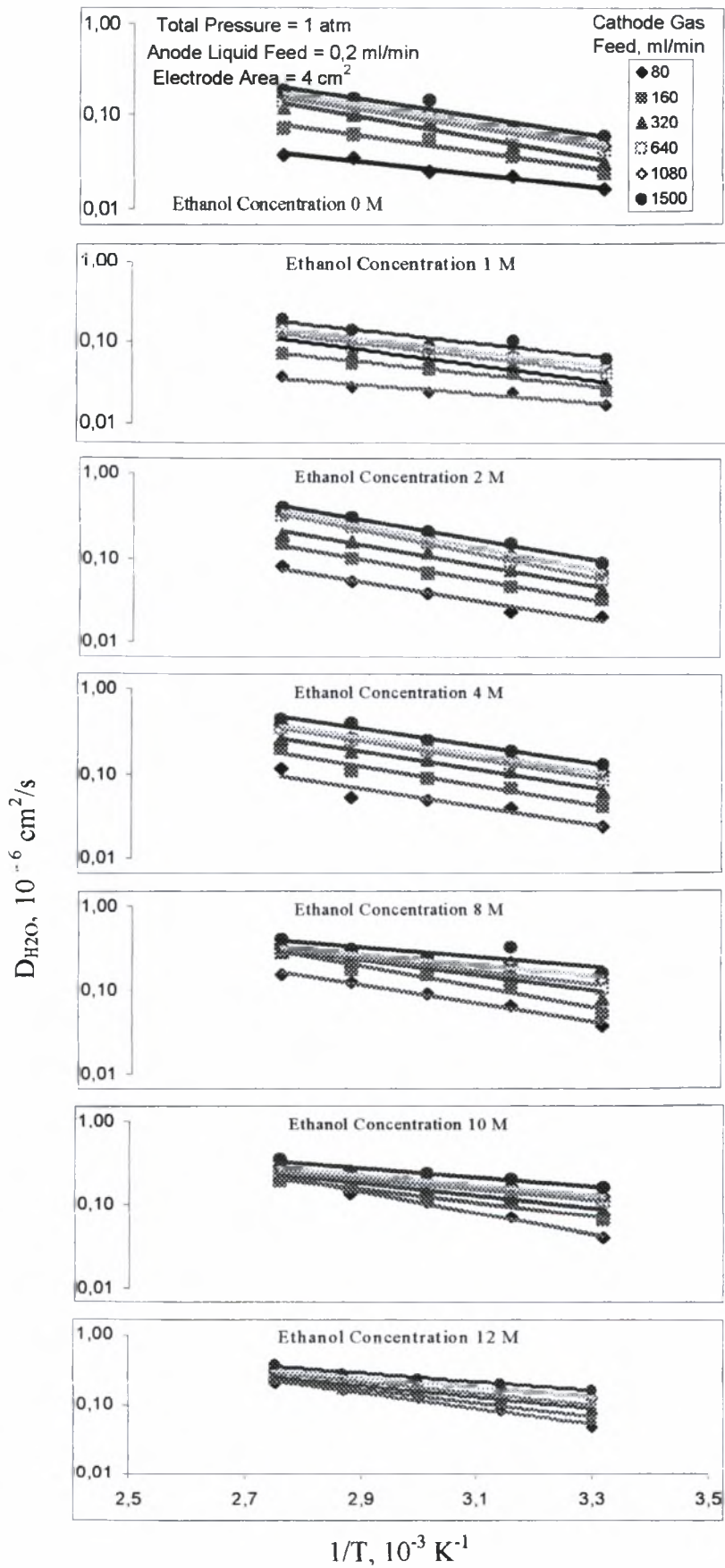
Πίνακας 6.1: Ενέργεια ενεργοποίησης του νερού

F	$E_a(\text{kJ/mol})$						
	0 M	1 M	2 M	4 M	8 M	10 M	12 M
80	13,194	11,043	21,716	20,810	21,267	25,541	22,140
160	16,794	14,832	23,288	22,157	23,928	16,113	19,638
320	21,317	18,765	23,462	21,051	17,634	14,533	16,237
640	18,781	16,803	26,971	20,968	15,073	12,089	16,312
1080	19,014	16,329	25,108	19,663	12,296	11,698	13,693
1500	18,831	15,514	23,063	19,929	11,174	10,600	12,488

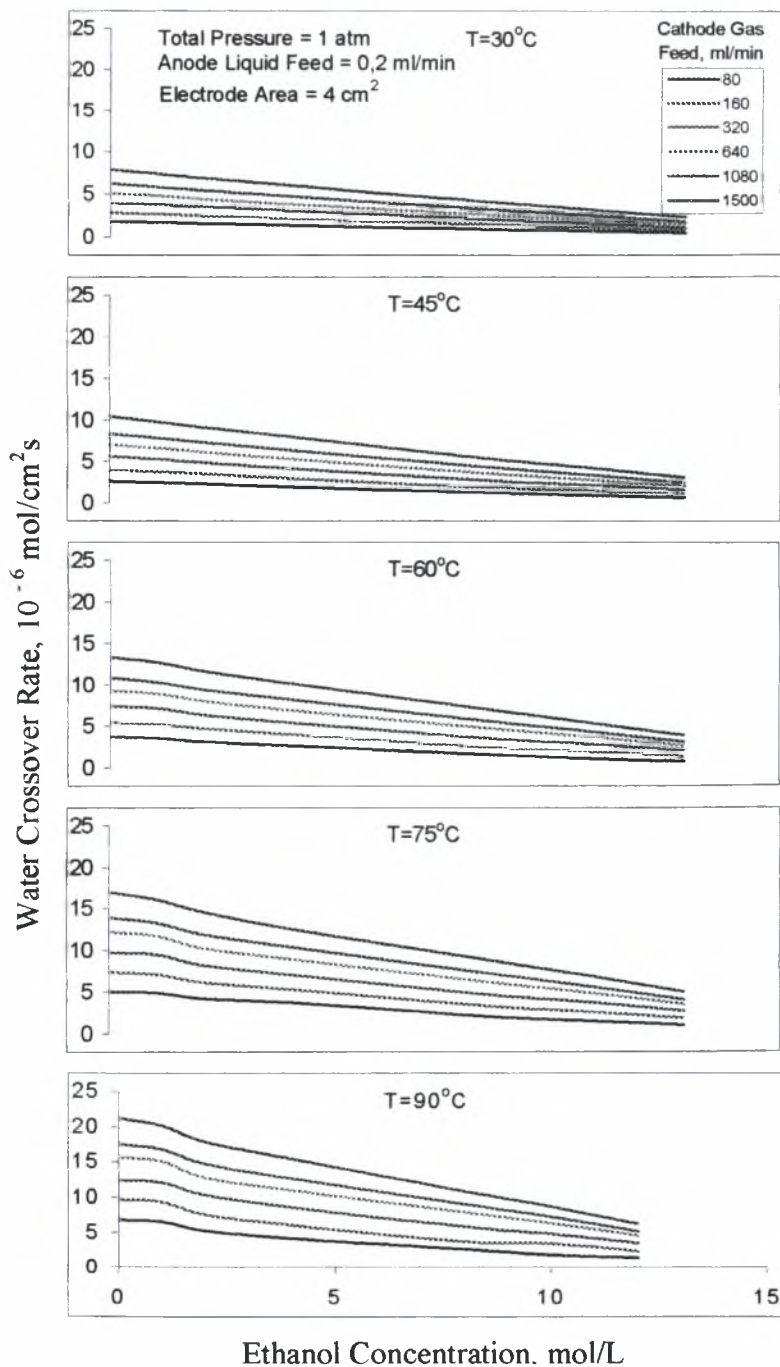
Στη συνέχεια υπολογίζεται ο μέσος όρος του συντελεστή διάχυσης D_{av} σε κάθε θερμοκρασία και κάθε ροή ο οποίος χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του

ρυθμού διαπερατότητας του νερού. Στο Σχήμα 6.8 παρουσιάζεται ο ρυθμός διαπερατότητας του νερού συναρτήσει της συγκέντρωσης της αιθανόλης σε κάθε θερμοκρασία και στο Σχήμα 6.9 ο ρυθμός διαπερατότητας συναρτήσει της συγκέντρωσης, σε κάθε ροή He στην κάθοδο. Γίνεται φανερό ότι ο ρυθμός διαπερατότητας παρουσιάζει πτωτική τάση και οι τιμές του τείνουν να συγκλίνουν καθώς η συγκέντρωση της αιθανόλης αυξάνεται και φτάνει τα 12 M.

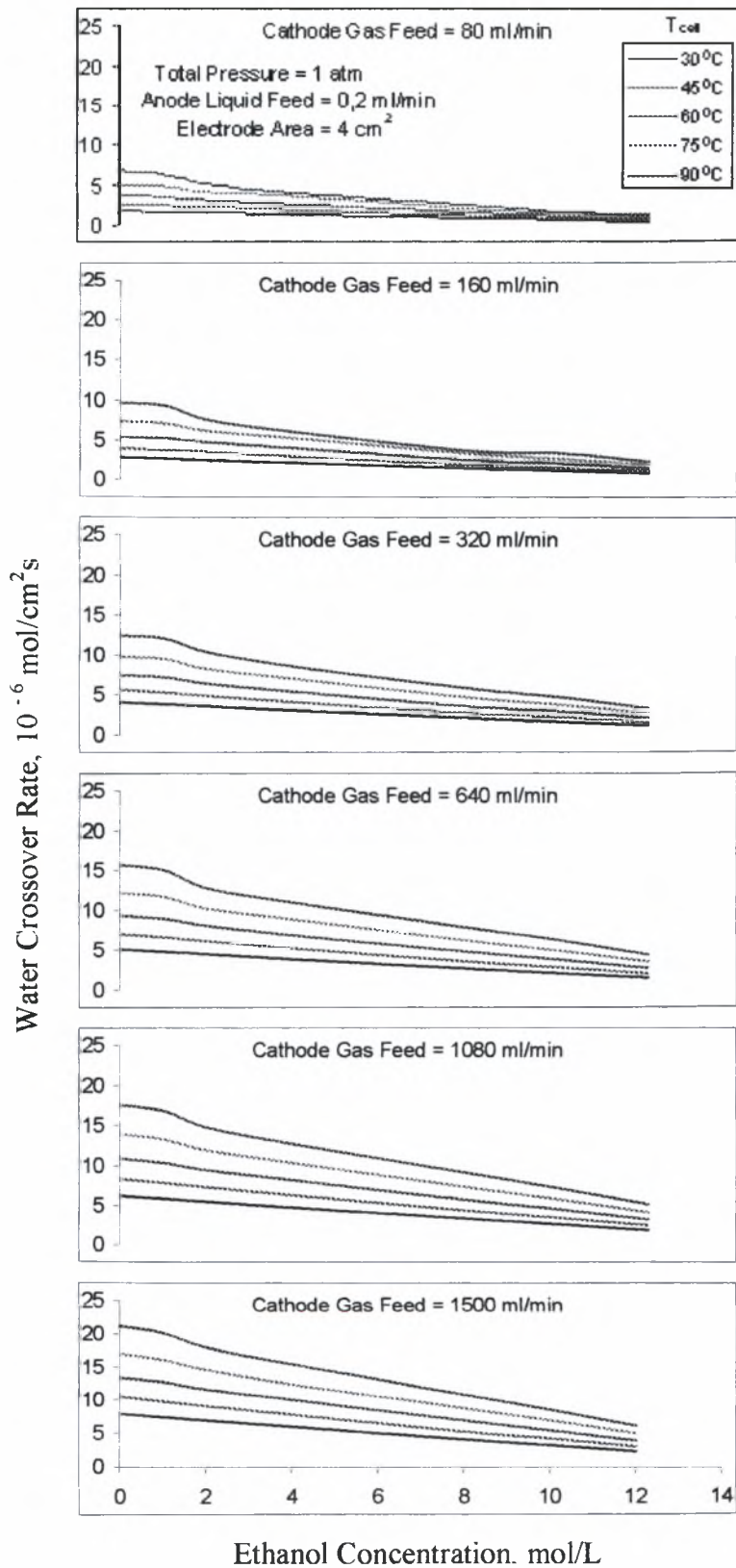
Στο Σχήμα 6.10 με συνεχή γραμμή παρουσιάζεται ο ρυθμός διαπερατότητας του νερού για ροή He ίση με 320 ml/min όπως προβλέπεται θεωρητικά από το Νόμο του Fick, ενώ τα σημεία αντιστοιχούν στο ρυθμό που προβλέπεται από τα πειραματικά αποτελέσματα. Γίνεται φανερό ότι οι θεωρητικές τιμές προσεγγίζουν αρκετά ικανοποιητικά τα πειραματικά αποτελέσματα με εξαίρεση τις συγκεντρώσεις των 0 και 1M όπου οι πειραματικές τιμές είναι χαμηλότερες.



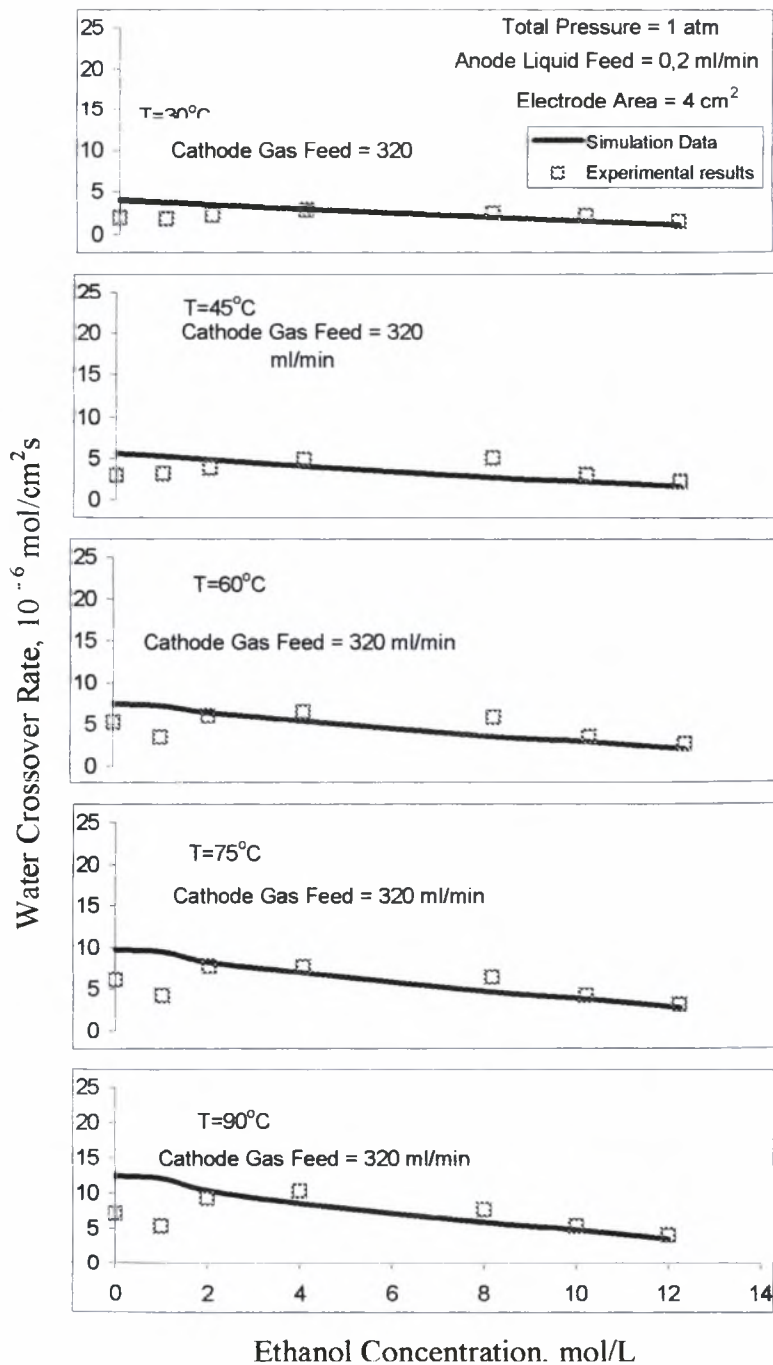
Σχήμα 6.7: Διαγράμματα Arrhenius για το συντελεστή διάχυσης του νερού που προκύπτει από το νόμο του Fick.



Σχήμα 6.8: Ρυθμός διαπερατότητας του νερού συναρτήσει της συγκέντρωσης της αιθανόλης σε διαφορετικές ροές He στην κάθοδο.



Σχήμα 6.9: Ρυθμός διαπερατότητας του νερού συναρτήσει της συγκέντρωσης της αιθανόλης σε διαφορετικές θερμοκρασίες.



Σχήμα 6.10: Σύγκριση θεωρητικών και πειραματικών αποτελεσμάτων για το ρυθμό διαπερατότητας του νερού σε διαφορετικές θερμοκρασίες και ροή He στην κάθοδο ίση με 320 ml/min.

6.4 Συμπεράσματα

Με βάση τα αποτελέσματα προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα. Τα θεωρητικά μοντέλα που υπάρχουν στη βιβλιογραφία για τον υπολογισμό του συντελεστή διάχυσης του νερού προσεγγίζουν αρκετά ικανοποιητικά το συντελεστή διάχυσης που υπολογίζεται από τα πειραματικά αποτελέσματα, όπως φαίνεται στα Σχήματα 6.4 – 6.6. Επιπλέον, ο ρυθμός διαπερατότητας του νερού που προκύπτει από το Νόμο του Fick, μέσω μιας αντίστροφης διαδικασίας υπολογισμού, περιγράφει τον ρυθμό που υπολογίζεται πειραματικά, για όλες τις συγκεντρώσεις αιθανόλης, εκτός από τη συγκέντρωση 1 M, γεγονός που οφείλεται πιθανόν σε πειραματικό σφάλμα. Από τα διαγράμματα Arrhenius του Σχήματος 6.7 υπολογίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης για το νερό και με σύγκριση με την ενέργεια ενεργοποίησης που υπολογίστηκε στο Κεφάλαιο 5 προκύπτει το συμπέρασμα ότι είναι σχεδόν η ίδια με αυτή που προέκυψε από τα πειραματικά αποτελέσματα.

Βιβλιογραφία

1. J. T. Hinatsu, M. Mizuhata, and H. Takenaka, *J. Electrochem. Soc.*, 141, 1493 (1994)
2. H. R. Zelsmann, M. Pineri, M. Thomas, and M. Escoubes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 41, 1673 (1990)
3. T. A. Zawodzinski, T. E. Springer, J. Davey, R. Jestel, C. Lopez, J. Valerio, and S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, 140, 1981 (1993)
4. T. A. Zawodzinski, M. Neeman, L. O. Sillerud, and S. Gottesfeld, *J. Phys. Chem.*, 95, 6040 (1991)
5. T. A. Zawodzinski, C. Derouin, S. Radzinski, R. J. Sherman, V. T. Smith, T. E. Springer, and S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, 140, 1041 (1993)
6. W. Weppner and R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, 124, 1569 (1977)
7. S. W. Yeo and A. Eisenberg, *J. Appl. Polym. Sci.*, 875 (1977)
8. S. Motupally, A. J. Becker and J. W. Weidner, Diffusion of Water in Nafion 115 Membranes, *Journal of The Electrochemical Society*, 147 (2000) 3171-3177
9. S. Kato, K. Nagahama, H. Noritomi and H. Asai, Permeation rates of aqueous alcohol solutions in pervaporation through Nafion membrane, *J. of membrane Sci.*, 72 (1992) 31-41
10. T. V. Nguyen and R. E. White, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 2178

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πειραματικά Δεδομένα**T=30°C****H₂O**

GC	80	160	320	640	1080	1500
0	6,730	5,164	3,389	2,363	1,554	1,403
1	6,491	4,917	3,091	2,171	1,584	1,387
2	7,277	5,897	3,913	2,685	1,954	1,796
4	7,398	6,413	4,859	3,495	2,562	2,280
8	7,676	5,610	4,325	2,943	2,224	1,957
10	6,296	5,223	3,711	2,435	1,684	1,558
12	5,180	3,590	2,530	1,576	1,190	1,118

Rates	80	160	320	640	1080	1500
0	1,001	1,537	2,017	2,813	3,122	3,915
1	0,966	1,463	1,840	2,585	3,182	3,870
2	1,083	1,755	2,329	3,196	3,925	5,011
4	1,101	1,909	2,892	4,161	5,147	6,362
8	1,142	1,670	2,574	3,504	4,468	5,460
10	0,937	1,554	2,209	2,899	3,383	4,347
12	0,771	1,068	1,506	1,876	2,391	3,119

EtOH

GC	80	160	320	640	1080	1500
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	0,289	0,173	0,102	0,055	0,034	0,033
2	0,505	0,279	0,156	0,081	0,053	0,043
4	1,224	0,731	0,492	0,264	0,175	0,147
8	2,394	1,445	0,864	0,536	0,366	0,293
10	2,678	1,613	0,899	0,519	0,336	0,288
12	2,455	1,305	0,670	0,333	0,214	0,174

Rates	80	160	320	640	1080	1500
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	0,430	0,515	0,607	0,655	0,683	0,921
2	0,751	0,830	0,929	0,964	1,065	1,200
4	1,821	2,176	2,929	3,143	3,516	4,102
8	3,563	4,301	5,143	6,381	7,353	8,175
10	3,985	4,801	5,351	6,179	6,750	8,036
12	3,653	3,884	3,988	3,964	4,299	4,855

T=45°C**H₂O**

GC	80	160	320	640	1080	1500
0	9,083	7,611	5,085	3,384	2,371	1,702
1	8,987	8,176	5,251	3,173	2,084	2,282
2	8,189	8,116	6,525	4,235	3,041	3,007
4	11,496	10,048	8,120	5,237	3,507	3,230
8	12,018	10,763	8,417	4,725	3,546	3,816
10	10,039	8,113	5,087	3,176	2,195	1,942
12	7,983	5,597	3,583	2,047	1,589	1,356

Rates	80	160	320	640	1080	1500
0	1,352	2,265	3,027	4,029	4,763	4,749
1	1,337	2,433	3,126	3,777	4,187	6,367
2	1,219	2,415	3,884	5,042	6,109	8,390
4	1,711	2,990	4,833	6,235	7,045	9,012
8	1,788	3,203	5,010	5,625	7,124	10,647
10	1,494	2,415	3,028	3,781	4,410	5,419
12	1,188	1,666	2,133	2,437	3,192	3,783

EtOH

GC	80	160	320	640	1080	1500
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	0,413	0,227	0,132	0,068	0,044	0,037
2	0,732	0,402	0,235	0,117	0,083	0,060
4	1,802	1,145	0,620	0,381	0,266	0,212
8	3,492	2,286	1,204	0,743	0,465	0,406
10	3,937	2,300	1,240	0,657	0,421	0,350
12	3,194	1,721	0,894	0,453	0,308	0,248

Rates	80	160	320	640	1080	1500
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	0,615	0,676	0,786	0,810	0,884	1,032
2	1,089	1,196	1,399	1,393	1,667	1,674
4	2,682	3,408	3,690	4,536	5,344	5,915
8	5,196	6,804	7,167	8,845	9,342	11,328
10	5,859	6,845	7,381	7,821	8,458	9,766
12	4,753	5,122	5,321	5,393	6,188	6,920

T=60°C**H₂O**

GC	80	160	320	640	1080	1500
0	10,041	10,919	8,703	5,273	3,495	3,365
1	9,233	8,991	5,721	3,564	2,534	2,008
2	12,801	11,284	10,046	6,877	4,935	4,139
4	13,701	12,523	10,792	7,225	4,815	4,282
8	15,395	13,484	9,836	5,403	3,729	2,970
10	13,764	9,279	5,901	3,619	2,421	2,239
12	10,726	6,888	4,482	2,634	1,856	1,618

Rates	80	160	320	640	1080	1500
0	1,494	3,250	5,180	6,277	7,021	9,389
1	1,374	2,676	3,405	4,243	5,091	5,603
2	1,905	3,358	5,980	8,187	9,914	11,549
4	2,039	3,727	6,424	8,601	9,673	11,948
8	2,291	4,013	5,855	6,432	7,491	8,287
10	2,048	2,762	3,513	4,308	4,864	6,247
12	1,596	2,050	2,668	3,136	3,729	4,515

EtOH

GC	80	160	320	640	1080	1500
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	0,501	0,302	0,171	0,089	0,057	0,053
2	1,148	0,725	0,399	0,222	0,160	0,125
4	2,355	1,484	0,919	0,511	0,341	0,279
8	4,843	2,793	1,574	0,867	0,553	0,440
10	5,201	2,739	1,434	0,759	0,492	0,391
12	4,363	2,138	1,101	0,566	0,374	0,312

Rates	80	160	320	640	1080	1500
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	0,746	0,899	1,018	1,060	1,145	1,479
2	1,708	2,158	2,375	2,643	3,214	3,488
4	3,504	4,417	5,470	6,083	6,850	7,785
8	7,207	8,313	9,369	10,321	11,109	12,277
10	7,740	8,152	8,536	9,036	9,884	10,910
12	6,493	6,363	6,554	6,738	7,513	8,705

T=75°C**H₂O**

GC	80	160	320	640	1080	1500
0	13,515	12,203	10,27	6,364	4,24	3,525
1	10,337	10,127	7,049	4,355	2,982	3,148
2	16,800	15,831	13,027	10,138	6,870	5,941
4	14,528	14,887	12,885	9,375	6,270	6,637
8	18,985	14,885	10,744	6,305	4,136	3,655
10	15,842	11,164	7,031	4,235	2,925	2,379
12	12,377	8,211	5,219	3,271	2,309	1,835

Rates	80	160	320	640	1080	1500
0	2,011	3,632	6,113	7,576	8,518	9,835
1	1,538	3,014	4,196	5,185	5,991	8,783
2	2,500	4,712	7,754	12,069	13,801	16,576
4	2,162	4,431	7,670	11,161	12,596	18,518
8	2,825	4,430	6,395	7,506	8,309	10,198
10	2,357	3,323	4,185	5,042	5,876	6,638
12	1,842	2,444	3,107	3,894	4,639	5,120

EtOH

GC	80	160	320	640	1080	1500
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	0,615	0,353	0,194	0,109	0,067	0,055
2	1,506	0,994	0,560	0,314	0,205	0,171
4	3,327	2,039	1,161	0,673	0,441	0,451
8	5,653	3,169	1,765	0,971	0,617	0,511
10	5,645	3,054	1,624	0,898	0,550	0,432
12	4,698	2,460	1,310	0,736	0,480	0,377

Rates	80	160	320	640	1080	1500
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	0,915	1,051	1,155	1,298	1,346	1,535
2	2,241	2,958	3,333	3,738	4,118	4,771
4	4,951	6,068	6,911	8,012	8,859	12,584
8	8,412	9,432	10,506	11,560	12,395	14,258
10	8,400	9,089	9,667	10,690	11,049	12,054
12	6,991	7,321	7,798	8,762	9,643	10,519

T=90°C**H₂O**

GC	80	160	320	640	1080	1500
0	14,481	14,045	11,909	7,4	5,198	4,336
1	13,197	11,611	8,885	5,408	3,447	3,270
2	23,147	21,940	15,431	13,284	9,060	7,684
4	26,116	23,674	17,140	12,372	8,662	7,372
8	21,740	21,344	12,771	7,720	5,230	4,698
10	21,201	12,546	8,755	5,203	3,593	3,209
12	14,305	10,365	6,538	4,220	2,823	2,538

Rates	80	160	320	640	1080	1500
0	2,155	4,180	7,089	8,810	10,442	12,098
1	1,964	3,456	5,289	6,438	6,925	9,124
2	3,444	6,530	9,185	15,814	18,201	21,440
4	3,886	7,046	10,202	14,729	17,401	20,569
8	3,235	6,352	7,602	9,190	10,507	13,108
10	3,155	3,734	5,211	6,194	7,218	8,954
12	2,129	3,085	3,892	5,024	5,671	7,081

EtOH

GC	80	160	320	640	1080	1500
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	0,737	0,393	0,221	0,119	0,074	0,059
2	1,853	1,257	0,719	0,420	0,270	0,220
4	4,190	2,401	1,639	0,943	0,619	0,507
8	6,571	3,672	2,060	1,121	0,703	0,603
10	6,262	3,444	1,863	1,045	0,657	0,555
12	5,848	3,184	1,697	0,991	0,615	0,523

Rates	80	160	320	640	1080	1500
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	1,097	1,170	1,315	1,417	1,487	1,646
2	2,757	3,741	4,280	5,000	5,424	6,138
4	6,235	7,146	9,756	11,226	12,435	14,146
8	9,778	10,929	12,262	13,345	14,123	16,825
10	9,318	10,250	11,089	12,440	13,199	15,485
12	8,702	9,476	10,101	11,798	12,355	14,593

Σύγκριση H₂O (1 M)

T=30°C

GC	80	160	320	640	1080	1500
before	6,491	4,917	3,091	2,171	1,584	1,387
after	6,74	6,075	4,882	3,268	2,488	2,344

Rates	80	160	320	640	1080	1500
before	0,966	1,463	1,840	2,585	3,182	3,870
after	1,003	1,808	2,906	3,890	4,998	6,540

T=45°C

GC	80	160	320	640	1080	1500
before	8,987	8,176	5,251	3,173	2,084	2,282
after	9,25	7,975	7,358	4,434	3,185	2,741

Rates	80	160	320	640	1080	1500
before	1,337	2,433	3,126	3,777	4,187	6,367
after	1,376	2,374	4,380	5,279	6,398	7,648

T=60°C

GC	80	160	320	640	1080	1500
before	9,233	8,991	5,721	3,564	2,534	2,008
after	11,992	12,304	9,516	6,446	4,357	3,836

Rates	80	160	320	640	1080	1500
before	1,374	2,676	3,405	4,243	5,091	5,603
after	1,785	3,662	5,664	7,674	8,753	10,703

T=75°C

GC	80	160	320	640	1080	1500
before	10,337	10,127	7,049	4,355	2,982	3,148
after	15,312	13,356	11,201	7,223	5,075	4,505

Rates	80	160	320	640	1080	1500
before	1,538	3,014	4,196	5,185	5,991	8,783
after	2,279	3,975	6,667	8,599	10,195	12,570

T=90°C

GC	80	160	320	640	1080	1500
before	13,197	11,611	8,885	5,408	3,447	3,270
after	17,189	20,081	12,379	8,647	5,888	5,092

Rates	80	160	320	640	1080	1500
before	1,964	3,456	5,289	6,438	6,925	9,124
after	2,558	5,976	7,368	10,294	11,829	14,208

Σύγκριση H₂O (0 M)

T=30°C

GC	80	160	320	640	1080	1500
before	6,73	5,164	3,389	2,363	1,554	1,403
after	7,805	6,167	4,736	3,353	2,503	2,176

Rates	80	160	320	640	1080	1500
before	1,001	1,537	2,017	2,813	3,122	3,915
after	1,161	1,835	2,819	3,992	5,028	6,071

T=45°C

GC	80	160	320	640	1080	1500
before	9,083	7,611	5,085	3,384	2,371	1,702
after	9,582	9,4	7,702	5,222	3,697	3,292

Rates	80	160	320	640	1080	1500
before	1,352	2,265	3,027	4,029	4,763	4,749
after	1,426	2,798	4,585	6,217	7,427	9,185

T=60°C

GC	80	160	320	640	1080	1500
before	10,041	10,919	8,703	5,273	3,495	3,365
after	11,468	11,872	10,394	7,069	4,749	4,103

Rates	80	160	320	640	1080	1500
before	1,494	3,250	5,180	6,277	7,021	9,389
after	1,707	3,533	6,187	8,415	9,540	11,448

T=75°C

GC	80	160	320	640	1080	1500
before	13,515	12,203	10,27	6,364	4,24	3,525
after	11,468	13,17	11,45	8,95	5,997	5,172

Rates	80	160	320	640	1080	1500
before	2,011	3,632	6,113	7,576	8,518	9,835
after	2,131	3,920	6,815	10,655	12,048	14,431

T=90°C

GC	80	160	320	640	1080	1500
before	14,481	14,045	11,909	7,4	5,198	4,336
after	14,411	15,619	12,982	10,29	6,992	5,677

Rates	80	160	320	640	1080	1500
before	2,155	4,180	7,089	8,810	10,442	12,098
after	2,144	4,649	7,727	12,250	14,046	15,840

Σύγκριση EtOH (1 M)

T=30°C

GC	80	160	320	640	1080	1500
before	0,223	0,124	0,065	0,068	0,016	0,007
after	0,289	0,173	0,102	0,055	0,034	0,033

Rates	80	160	320	640	1080	1500
before	0,332	0,369	0,387	0,810	0,321	0,195
after	0,430	0,515	0,607	0,655	0,683	0,921

T=45°C

GC	80	160	320	640	1080	1500
before	0,405	0,193	0,080	0,075	0,032	0,017
after	0,413	0,227	0,132	0,068	0,044	0,037

Rates	80	160	320	640	1080	1500
before	0,603	0,574	0,476	0,893	0,643	0,474
after	0,615	0,676	0,786	0,810	0,884	1,032

T=60°C

GC	80	160	320	640	1080	1500
before	0,47	0,295	0,138	0,07	0,052	0,033
after	0,501	0,302	0,171	0,089	0,057	0,053

Rates	80	160	320	640	1080	1500
before	0,699	0,878	0,821	0,833	1,045	0,921
after	0,746	0,899	1,018	1,060	1,145	1,479

T=75°C

GC	80	160	320	640	1080	1500
before	0,498	0,311	0,14	0,076	0,042	0,060
after	0,615	0,353	0,194	0,109	0,067	0,055

Rates	80	160	320	640	1080	1500
before	0,741	0,926	0,833	0,905	0,844	1,674
after	0,915	1,051	1,155	1,298	1,346	1,535

T=90°C

GC	80	160	320	640	1080	1500
before	0,806	0,358	0,218	0,115	0,065	0,027
after	0,737	0,393	0,221	0,119	0,074	0,059

Rates	80	160	320	640	1080	1500
before	1,199	1,065	1,298	1,369	1,306	0,753
after	1,097	1,170	1,315	1,417	1,487	1,646

Μοντέλο Zawodsinski

T = 75°C						
0 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	3,06	3,05	2,89	2,49	2,04	1,83
D	3,256	3,306	10,207	7,132	4,479	3,461
1 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	3,10	3,10	2,81	2,40	1,80	1,65
D	3,138	3,140	9,547	6,503	3,335	2,768
2 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	3,24	3,15	2,92	2,64	2,17	1,99
D	2,791	3,016	10,448	8,214	5,168	4,219
4 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	3,04	3,07	2,90	2,55	2,06	2,13
D	3,324	3,238	10,344	7,559	4,556	4,931
8 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	3,48	3,07	2,71	2,07	1,56	1,42
D	2,268	3,238	8,711	4,592	2,412	1,967
10 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	3,15	2,75	2,20	1,58	1,19	1,01
D	3,014	9,044	5,331	2,506	1,346	0,939
12 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	2,86	2,39	1,83	1,30	0,99	0,81
D	9,967	6,490	3,480	1,631	0,890	0,592

T = 90°C						
0 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	2,64	2,71	2,22	1,93	1,47	1,26
D	10,995	11,621	7,252	5,245	2,852	2,021
1 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	2,56	2,74	2,16	1,73	1,29	1,15
D	10,171	11,936	6,806	4,085	2,137	1,664
2 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	2,89	2,83	2,43	2,25	1,77	1,58
D	13,643	12,983	9,000	7,474	4,321	3,328
4 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	3,02	2,91	2,56	2,16	1,72	1,53
D	4,496	13,928	10,140	6,800	4,029	3,111
8 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	2,82	2,80	2,20	1,58	1,18	1,08
D	12,873	12,653	7,096	3,354	1,743	1,446
10 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	2,80	2,18	1,73	1,17	0,87	0,79
D	12,573	6,930	4,097	1,727	0,900	0,736
12 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	2,34	1,94	1,40	0,99	0,71	0,64
D	8,212	5,294	2,550	1,197	0,585	0,483

Μοντέλο Fuller

T = 75°C

0 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	3,06	3,05	2,89	2,49	2,04	1,83
D	5,889	5,855	5,553	4,790	3,929	3,512

1 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	3,10	3,10	2,81	2,40	1,80	1,65
D	5,970	5,968	5,404	4,607	3,455	3,181

2 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	3,24	3,15	2,92	2,64	2,17	1,99
D	6,228	6,056	5,606	5,080	4,179	3,829

4 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	3,04	3,07	2,90	2,55	2,06	2,13
D	5,844	5,901	5,583	4,907	3,958	4,096

8 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	3,48	3,07	2,71	2,07	1,56	1,42
D	6,699	5,901	5,204	3,972	2,992	2,730

10 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	3,15	2,75	2,20	1,58	1,19	1,01
D	6,058	5,285	4,235	3,044	2,297	1,944

12 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	2,86	2,39	1,83	1,30	0,99	0,81
D	5,500	4,603	3,520	2,507	1,896	1,568

T = 90°C						
0 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	2,64	2,71	2,22	1,93	1,47	1,26
D	6,789	6,946	5,699	4,956	3,782	3,235
1 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	2,56	2,74	2,16	1,73	1,29	1,15
D	6,573	7,023	5,546	4,440	3,318	2,959
2 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	2,89	2,83	2,43	2,25	1,77	1,58
D	7,417	7,269	6,245	5,773	4,552	4,054
4 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	3,02	2,91	2,56	2,16	1,72	1,53
D	7,763	7,480	6,564	5,544	4,413	3,933
8 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	2,82	2,80	2,20	1,58	1,18	1,08
D	7,244	7,193	5,646	4,068	3,023	2,773
10 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	2,80	2,18	1,73	1,17	0,87	0,79
D	7,174	5,589	4,446	3,010	2,222	2,021
12 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	2,34	1,94	1,40	0,99	0,71	0,64
D	6,008	4,976	3,596	2,540	1,812	1,655

Μοντέλο Nguyen & White

$T = 75^{\circ}\text{C}$						
--------------------------	--	--	--	--	--	--

0 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	3,06	3,05	2,89	2,49	2,04	1,83
D	0,560	0,557	0,529	0,459	0,379	0,341

1 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	3,10	3,10	2,81	2,40	1,80	1,65
D	0,568	0,567	0,515	0,442	0,335	0,310

2 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	3,24	3,15	2,92	2,64	2,17	1,99
D	0,591	0,576	0,534	0,485	0,402	0,370

4 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	3,04	3,07	2,90	2,55	2,06	2,13
D	0,556	0,561	0,532	0,469	0,382	0,394

8 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	3,48	3,07	2,71	2,07	1,56	1,42
D	0,635	0,561	0,497	0,383	0,293	0,268

10 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	3,15	2,75	2,20	1,58	1,19	1,01
D	0,576	0,504	0,407	0,297	0,228	0,196

12 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	2,86	2,39	1,83	1,30	0,99	0,81
D	0,524	0,441	0,341	0,248	0,191	0,161

T = 90°C

0 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	2,64	2,71	2,22	1,93	1,47	1,26
D	0,649	0,663	0,548	0,479	0,371	0,320

1 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	2,56	2,74	2,16	1,73	1,29	1,15
D	0,629	0,670	0,534	0,432	0,328	0,295

2 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	2,89	2,83	2,43	2,25	1,77	1,58
D	0,707	0,693	0,598	0,555	0,442	0,396

4 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	3,02	2,91	2,56	2,16	1,72	1,53
D	0,739	0,713	0,628	0,534	0,429	0,385

8 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	2,82	2,80	2,20	1,58	1,18	1,08
D	0,691	0,686	0,543	0,397	0,301	0,278

10 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	2,80	2,18	1,73	1,17	0,87	0,79
D	0,684	0,538	0,432	0,300	0,227	0,208

12 M	80	160	320	640	1080	1500
λ	2,34	1,94	1,40	0,99	0,71	0,64
D	0,577	0,481	0,354	0,256	0,189	0,174



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000074779