

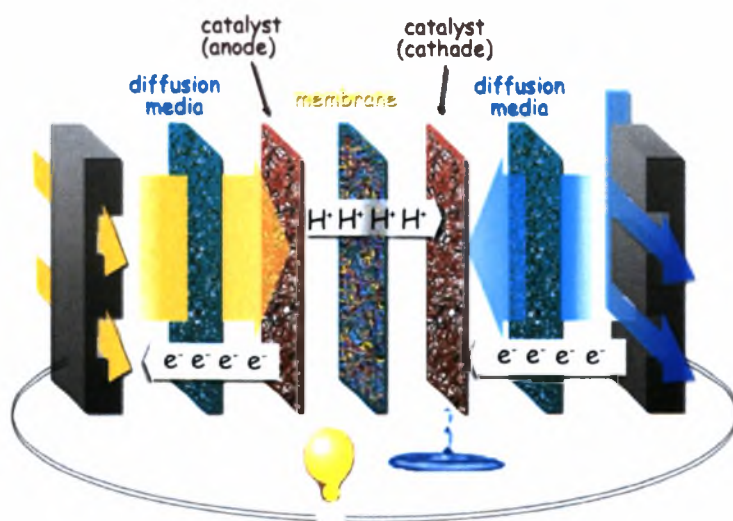
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Διπλωματική Εργασία

**ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ
ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ ΜΕ ΑΜΕΣΗ
ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ ΒΙΟΑΙΘΑΝΟΛΗΣ (DAFCs) ΜΕ ΧΡΗΣΗ
ΔΙΜΕΤΑΛΛΙΚΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΗ PtRu/C**

υπό

ΕΥΘΥΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΗ



Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των

απαιτήσεων για την απόκτηση του

Διπλώματος Μηχανολόγου Μηχανικού

Βόλος , Οκτώβριος 2009



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ & ΚΕΝΤΡΟ ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»**

Αριθ. Εισ.: 7798/1
Ημερ. Εισ.: 07-12-2009
Δωρεά: Συγγραφέας
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ - ΜΜ
2009
ΕΥΘ

© 2009 Ιωάννης Ευθυμίου

Εξώφυλλο : «Βασικά συστατικά στοιχεία μιας Κυψελίδας Καυσίμου και η αρχή λειτουργίας της». Πηγή: Lawrence Berkeley National Laboratory.

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

Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

Πρώτος Εξεταστής (Επιβλέπων) Δρ. Παναγιώτης Τσιακάρας
Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών,
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Δεύτερος Εξεταστής Δρ. Νικόλαος Ανδρίτσος
Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών,
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Τρίτος Εξεταστής Δρ. Αναστάσιος Σταμάτης
Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών,
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Ευχαριστίες

Αρχικά, θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής εργασίας μου, Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Παναγιώτη Τσιακάρα, για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο προσωπό μου, για την υπομονή και επιμονή του, όπως και για την επιστημονική καθοδήγηση του. Επίσης, είμαι ευγνώμων στα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της διπλωματικής εργασίας μου, Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Νικόλαο Ανδρίτσο και Επίκουρο Καθηγητή κ. Αναστάσιο Σταμάτη για τη προσεκτική ανάγνωση της εργασίας μου και για τις πολύτιμες υποδείξεις τους.

Στην συνέχεια θελω να ευχαριστήσω τους υποψήφιους διδάκτορες και φίλους Ανδρεάδη Γιώργο, Στεργιανόπουλο Βάιο και Μαραγκού Βάσω για τη πολύτιμη βοήθεια τους και τον χρόνο που αφιέρωσαν για την εκπαίδευσή μου στο εργαστήριο, τις συμβουλές και διορθώσεις τους στο τελικό κείμενο, όπως και για την επιστημονική καθοδήγησή τους σε όλους τους τομείς του προς εξέταση πεδίου. Επίσης, δεν θα ήθελα να παραλείψω να ευχαριστήσω τις υποψήφιες διδάκτορες Κεραμίδα Δώρα, Βίννη Χριστίνα και Μπούζγου Αγγελική, όπως και τον επιστημονικό συνεργάτη Ποδία Ανδρέα για την άψογη συνεργασία μας καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω τους γονείς μου και την αδερφή μου για τη κατανόηση, υπομονή, ηθική υποστήριξη και αγάπη τους όλα αυτά τα χρόνια, όπως επίσης και για το δικαίωμα που μου έδωσαν στη μόρφωση. Τους αφιερώνω ως ένδειξη της ευγνωμοσύνης μου αυτήν μου τη διπλωματική διατριβή.

Ευθυμίου Ιωάννης

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία γίνεται η μελέτη της λειτουργίας μιας κυψελίδας καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) με απ' ευθείας τροφοδοσία αιθανόλης (DEFC). Στην μελέτη αυτή το στοιχείο της κυψελίδας που βρίσκεται υπό εξέταση είναι ο ανοδικός διμεταλλικός καταλύτης πλατίνας – ρουθηνίου. Πιο συγκεκριμένα, ύστερα από μια σειρά πειραματικών μετρήσεων που έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Εναλλακτικών Συστημάτων Μετατροπής Συστημάτων, υπό την επίβλεψη και καθοδήγηση του Αν. Καθηγητή Παναγιώτη Τσιακάρα και σε συνεργασία με τους υποψήφιους διδασκότες Γιώργο Ανδρεάδη και Βαίο Στεργιόπουλο, εξήχθησαν συμπεράσματα για την μεταβολή της αντίδρασης οξείδωσης της αιθανόλης στην άνοδο, σε μεταβλήτες συνθήκες λειτουργίας.

Οι μεταβλητές συνθήκες λειτουργίας περιλάμβαναν τόσο την αυξανόμενη θερμοκρασία λειτουργίας όσο και το αυξανόμενο απαιτούμενο ηλεκτρικό φορτίο. Συγκεκριμένα, σε αυτές τις συνθήκες λειτουργίας έγινε απ' ευθείας ανάλυση των προϊόντων της αντίδρασης οξείδωσης της αιθανόλης στην άνοδο και στον ίδιο χρόνο έγιναν και ηλεκτροχημικές μετρήσεις ώστε να βρεθεί η απόδοση της κυψελίδας. Στη συνέχεια προβήκαμε σε σύγκριση του πειραματικού ρυθμού παραγωγής ηλεκτρονίων με τον θεωρητικό, υπολογισμό της συνολικής μετατροπής της αιθανόλης σε προϊόντα, υπολογισμό της μετατροπής της αιθανόλης σε κάθε ένα από τα προϊόντα, υπολογισμό της εκλεκτικότητας της αιθανόλης προς παραγωγή του κάθε προϊόντος και υπολογισμό της απόδοσης της αντίδρασης οξείδωσης της αιθανόλης προς παραγωγή του κάθε ενός από τα προϊόντα ξεχωριστά. Τέλος, υπολογίστηκε και η ενέργεια ενεργοποίησης της παραγωγής του κάθε προϊόντος, με την βοήθεια των διαγραμμάτων Arrhenius.

Το βασικό συμπέρασμα που βγαίνει από την παραπάνω μελέτη είναι ότι τόσο με την αύξηση της θερμοκρασίας, όσο και με την αύξηση του επιβαλλόμενου ηλεκτρικού φορτίου η συνολική μετατροπή της αιθανόλης αυξάνεται. Την ίδια συμπεριφορά εμφάνισε και η απόδοση της αντίδρασης προς παραγωγή τόσο ακεταλδεύδης, όσο και οξικού οξέος. Η εκλεκτικότητα της αιθανόλης προς παραγωγή ακεταλδεύδης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, κάτι που δεν συμβαίνει με την εκλεκτικότητα της αιθανόλης προς παραγωγή οξικού οξέος. Τέλος, όπως φάνηκε από τον υπολογισμό των ενεργειών ενεργοποίησης, σε χαμηλά ρεύματα ενοείται η παραγωγή οξικού οξέος, ενώ σε υψηλά ρεύματα ενοείται η παραγωγή της ακεταλδεύδης.

Εισαγωγή

Η παγκόσμια ενεργειακή πολιτική τις τελευταίες τρεις δεκαετίες έχει προσανατολιστεί στην ανάπτυξη συστημάτων που θα εκμεταλεύονται τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας προς παραγωγή οφέλιμου έργου. Για να γίνει εφικτή η μετάβαση από τα συμβατικά καύσιμα, σε ανανεώσιμα καύσιμα όπως το υδρογόνο και τις διάφορες αλκοόλες και έλαια, έχουν σχεδιαστεί και βρίσκονται ήδη υπο το στάδιο της ανάπτυξης και της βελτιστοποίησης της λειτουργίας τους, νέα συστήματα μετατροπής ενέργειας. Τα συστήματα αυτά έχουν σαν κύριο στόχο πρώτον την βέλτιστη απόδοση μετατροπής της ενέργειας, δεύτερον την ελαχιστοποίηση των εκπεμπόμενων ρύπων και τρίτον την ελαχιστοποίηση του κόστους τους, τόσο κατασκευής όσο και λειτουργίας.

Το υδρογόνο όμως αν και είναι ένα από τα πιο διαδεδομένα στοιχεία στην φύση, εντούτοις δεν βρίσκεται σε μορφή άμεσα αξιοποιήσιμη, για την μετατροπή της χημικής του ενέργειας σε οφέλιμο έργο. Τόσο η παραγωγή του, όσο και η αποθήκευσή του απαιτεί την δαπάνη τεράστιων ποσοτήτων ενέργειας, που καθιστούν την εκμετάλλευση του ασύμφορη. Έτσι, η παγκόσμια επιστημονική κοινότητα έχει προσανατολιστεί στην ανάπτυξη και χρήση εναλλακτικών ανανεώσιμων καυσίμων, όπως η μεθανόλη και η αιθανόλη, καύσιμα με πλούσιο ενεργειακό περιεχόμενο και σχετικά απλή τόσο παραγωγή, όσο μεταφορά και αποθήκευση.

Όσον αφορά τις κινητές εφαρμογές (π.χ. αυτοκίνητα, φορητοί υπολογιστές και τηλέφωνα κτλ.), μια από τις πιο κρίσιμες μεταβλητές που θα καθορίσουν την τελική αποδοχή των συστημάτων αυτών από το αγοραστικό κοινό, είναι το μέγεθος τους. Το μέγεθος των συστημάτων αυτών θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερο, και ως προς το βάρος και ως προς το όγκο τους, έτσι ώστε να είναι ανταγωνιστικά, έναντι των συμβατικών συστημάτων μετατροπής της ενέργειας (π.χ. μηχανές εσωτερικής κάυσης, μπαταρίες κτλ.).

Συνοψίζοντας τις παραπάνω απαιτήσεις ένα από τα πιο υποσχόμενα συστήματα μετατροπής της ενέργειας είναι οι κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων με απ' ευθείας τροφοδοσία αιθανόλης. Στόχος για την αναπτυξή τους αποτελεί η βελτιστοποίηση της απόδοσης λειτουργίας τους. Για να γίνει αυτό εφικτό, η επιστημονική κοινότητα έχει επικεντρωθεί στην ανάπτυξη νέων διμεταλλικών ανοδικών καταλύτων πλατίνας και σαν δεύτερο μέταλλο το ρουθίνιο, τον κασσίτερο κ.α. που βοηθούν στην αποφυγή δηλητηριασμού του καταλύτη και

στην όσο το δυνατόν αποδοτικότερη οξειδωση της αιθανόλης. Μια δεύτερη επίσης μεταβλητή που καθιστάται κρίσιμη για την πλήρωση των απαιτήσεων περί εκπομπών ρύπων στην ατμόσφαιρα, είναι τα προϊόντα της οξειδωσης την αιθανόλης τόσο σε σχέση με την παραγόμενη ισχύ, όσο και με τον χρόνο, την θερμοκρασία λειτουργίας και την συνολική απόδοση της κυψέλης. Τέλος, ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας, αναπτύσσονται στα συστατικά της μέρη μηχανισμοί υποβάθμισης που επηρεάζουν άμεσα την διάρκεια ζωής της, την αντοχή της αλλά και την απόδοση λειτουργίας της.

Στο πρώτο κεφάλαιο συζητώνται εκτενώς οι λόγοι για τους οποίους η παγκόσμια επιστημονική κοινότητα έχει επικεντρωθεί στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Γίνεται περιγραφή των κύριων ρύπων που ταλανίζουν την περιβαλλοντική ευημερία και την ποιότητα ζωής των πολιτών αυτού του πλανήτη. Τέλος, περιγράφονται συνοπτικά οι συμβατικές και ανανεώσιμες ενέργειας.

Στο δεύτερο κεφάλαιο, δίνεται στον αναγνώστη η ευκαιρία να ενημερωθεί για την ιστορική αναδρομή, την αρχή λειτουργίας και τα κύρια γενικά χαρακτηριστικά λειτουργίας όλων των τύπων των κυψελίδων καυσίμου που έχουν ως τώρα σχεδιαστεί και βρίσκονται στο στάδιο της ανάπτυξης. Δίνεται ξεχωριστά η αρχή λειτουργίας του κάθε ένα από αυτούς τους τύπους κυψελών και παρουσιάζονται οι εφαρμογές στις οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί έως τώρα ή έχει προγραμματιστεί να χρησιμοποιηθούν στο άμεσο μέλλον.

Στο τρίτο κεφάλαιο, γίνεται περιγραφή των συστατικών μερών μια κυψελίδας καυσίμου τύπου PEM. Συγκεκριμένα, εξετάζονται τα τεχνικά χαρακτηριστικά των εξαρτημάτων μιας κυψελίδας τύπου PEM και δίνονται οι κύριες ιδιότητες τους.

Στο τέταρτο κεφάλαιο, περιγράφεται εκτενώς η πειραματική διαδικασία και πειραματική διάταξη. Δίνεται η περιγραφή του συστήματος τροφοδοσίας της κυψελίδας, του συστήματος ανάλυσης των αέριων προϊόντων, του συστήματος των ηλεκτροχημικών μετρήσεων, του συστήματος ελέγχου της θερμοκρασίας και των λοιπών συσκευών που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων. Τέλος, δίνονται και οι φυσικές μέθοδοι χαρακτηρισμού των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στο καταλυτικό στρώμα και στην μεμβράνη.

Στην συνέχεια στο κεφάλαιο πέντε, γίνεται μια βιβλιογραφική εισαγωγή στους διμεταλλικούς ανοδικούς καταλύτες. Αναλυτικότερα, ως υποψήφιοι ανοδικοί καταλύτες μελετώνται οι καταλύτες με βάση την πλατίνα και πρόσθετο μέταλλο τον κασσίτερο, το ρουθίνιο, το παλλάδιο και το βολφάμιο. Γίνεται μελέτη της επίδρασης

των δομικών τους χαρακτηριστικών στην λειτουργία της κυψέλης και δίνονται πειραματικά αποτελέσματα από την λειτουργία της κυψέλης με την χρήση αυτών των ανοδικών καταλύτων, προς εξαγωγή των ανάλογων συμπερασμάτων.

Στο επόμενο κεφάλαιο, γίνεται η απ'ευθείας ανάλυση των προϊόντων της αντίδρασης οξείδωσης της αιθανόλης στην άνοδο. Σαν ανοδικός καταλύτης, χρησιμοποιείται ο διμεταλλικός καταλύτης πλατίνας – ρουθηνίου. Συγκεκριμένα, μελετάται η επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας της κυψέλης και του απαιτούμενου ηλεκτρικού φορτίου στην αντίδραση οξείδωσης της αιθανόλης. Έτσι, βγαίνουν συμπεράσματα για την επίδραση των παραπάνω μεταβλητών στην μετατροπή της αιθανόλης ως προς τα προϊόντα, στην εκλεκτικότητα της προς παραγωγή του κάθε προϊόντος ξεχωριστά και στην απόδοση της αντίδρασης προς οξείδωση της αιθανόλης.

Τέλος, στο κεφάλαιο εφτά, αναλύονται οι μηχανισμοί υποβάθμισης των εξαρτημάτων της κυψελίδας τύπου PEM. Γίνεται αναφορά στα συνήθη προβλήματα που δημιουργούνται κατά την λειτουργία της κυψελίδας και τον τρόπο που αυτά επιδρούν στην αντοχή των εξαρτημάτων, άρα κατά συνέπεια στην διάρκεια ζωής της κυψελίδας και στην απόδοση λειτουργίας της.

Πίνακας Περιεχομένων

Κεφάλαιο 1^ο

1.1	Εισαγωγή	2
1.2	Ιστορική αναδρομή στη χρήση και τη μετατροπή ενέργειας	4
1.3	Ταξινόμηση των πηγών ενέργειας	7
1.4	Περιβαλλοντική ρύπανση	8
1.4.1	Φαινόμενο του θερμοκηπίου	8
1.4.2	Όξινη βροχή	9
1.4.3	Αιθαλομίχλη – Φωτοχημικό Νέφος (smog)	12
1.4.4	Θερμική ρύπανση	13
1.4.5	Άλλες μορφές ρύπανσης	13
1.5	Συμβατικές πηγές ενέργειας	14
1.5.1	Γαιάνθρακας	14
1.5.2	Πετρέλαιο	15
1.5.3	Φυσικό αέριο	17
1.5.4	Πυρηνική ενέργεια	19
1.6	Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας	21
1.6.1	Ηλιακή ενέργεια	21
1.6.2	Βιομάζα	22
1.6.3	Αιολική ενέργεια	26
1.6.4	Υδροηλεκτρική ενέργεια	27
1.6.5	Γεωθερμική ενέργεια	29
1.6.6	Ενέργειες από την θάλασσα	32
1.7	Βιβλιογραφία	34

Κεφάλαιο 2^ο

2.1	Εισαγωγή	37
2.2	Κυψελίδες καυσίμου	37
2.2.1	Ιστορική Αναδρομή	37
2.2.2	Ανατομία Και Αρχή λειτουργίας	39
2.2.3	Θερμοδυναμική Ανάλυση.....	41
2.2.4	Ηλεκτροχημική Κινητική	43

2.2.5	Το φαινόμενο της υπέρτασης	44
2.2.6	Δυναμικό Κυψελίδας Καυσίμου	46
2.2.7	Πλεονεκτήματα Και Μειονεκτήματα Στην Χρήση Κυψελίδων Καυσίμου	47
2.2.8	Εφαρμογές	49
2.3	Είδη Κυψελίδων Καυσίμου.....	51
2.3.1	Εισαγωγή	51
2.3.2	Κυψελίδες Καυσίμου Ηλεκτρολύτη Πολυμερικής Μembrάνης (PEMFC).....	52
2.3.2.1	Ιστορική Αναδρομή	52
2.3.2.2	Αρχή Λειτουργίας	53
2.3.2.3	Εφαρμογές	54
2.3.3	Κυψελίδες Καυσίμου Ηλεκτρολύτη Στερεών Οξειδίων (SOFC)	55
2.3.3.1	Ιστορική Αναδρομή	55
2.3.3.2	Αρχή Λειτουργίας	56
2.3.3.3	Εφαρμογές	57
2.3.4	Κυψελίδες Καυσίμου Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων (MCFC)	58
2.3.4.1	Ιστορική Αναδρομή	58
2.3.4.2	Αρχή Λειτουργίας	59
2.3.4.3	Εφαρμογές	61
2.3.5	Κυψελίδες Καυσίμου Φωσφορικού Οξέος (PAFC)	62
2.3.5.1	Ιστορική Αναδρομή	62
2.3.5.2	Αρχή Λειτουργίας	63
2.3.5.3	Εφαρμογές	64
2.3.6	Αλκαλικές Κυψελίδες Καυσίμου (AFC)	66
2.3.6.1	Ιστορική Αναδρομή	66
2.3.6.2	Αρχή Λειτουργίας	67
2.3.6.3	Εφαρμογές	68
2.3.7	Άλλα Είδη Κυψελίδων Καυσίμου	69
2.3.7.1	Κυψελίδες Άμεσης Τροφοδοσίας Μεθανόλης (DMFC)	69
2.3.7.2	Κυψελίδες Καυσίμου Κλειστού Βρόχου (RFC)	71
2.3.7.3	Κυψελίδες Καυσίμου Ψευδαργύρου – Αέρα (ZAFC)	72
2.3.7.4	Πρωτονιακές Κεραμικές Κυψελίδες Καυσίμου (PCFC)	73

2.3.7.5 Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου (MFC)	74
2.4 Βιβλιογραφία	75

Κεφάλαιο 3^ο

3.1 Εισαγωγή	78
3.2 Περιγραφή του κελιού	78
3.3 Πολυμερική Μembrάνη Ανταλλαγής Πρωτονίων	79
3.3.1 Ποσότητα Νερού που απορροφά η μεμβράνη	81
3.3.2 Φυσικές Ιδιότητες της μεμβράνης	81
3.3.3 Πρωτονιακή Αγωγιμότητα	82
3.3.4 Μεταφορά Νερού	83
3.3.5 Διείσδυση Αερίου	84
3.4 Ηλεκτρόδια	85
3.5 Σρώμα Διάχυσης Αερίου	88
3.5.1 Επεξεργασία Και Επίστρωμα	89
3.5.2 Πορώδες	90
3.5.3 Ηλεκτρική Αγωγιμότητα	90
3.5.4 Συμπιεστότητα	90
3.5.5 Διαπερατότητα	91
3.6 Διπολικοί Δίσκοι	91
3.6.1 Υλικά	93
3.6.2 Ιδιότητες	93
3.7 Βιβλιογραφία	94

Κεφάλαιο 4^ο

4.1 Εισαγωγή	96
4.2 Περιγραφή της πειραματικής διάταξης	96
4.3 Πειραματική Διαδικασία	98
4.4 Σύστημα Τροφοδοσίας	99
4.4.1 Αντλία Υγρού	99
4.4.2 Ψηφιακά Ροόμετρα Μάζας	99
4.4.3 Ροόμετρο Φυσαλίδας	100
4.5 Σύστημα κυψελίδας καυσίμου	101

4.6	Σύστημα ανάλυσης	102
4.6.1	Αέριος Χρωματογράφος	102
4.6.1.1	Χρωματογραφικές Στήλες	103
4.6.1.2	Περιγραφή ανάλυσης στον αέριο χρωματογράφο Shimadzu GC – 14B	104
4.6.2	Αναλυτές αερίων	104
4.6.2.1	Ανάλυση H ₂	105
4.6.2.2	Ανάλυση CO ₂ , CO, CH ₄	105
4.6.3	Φασματογράφος μάζας	105
4.7	Σύστημα Ηλεκτροχημικών Μετρήσεων	106
4.8	Σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας	107
4.8.1	Θερμοστοιχείο	107
4.8.2	Φούρνος	108
4.9	Άλλες Συσκευές	108
4.9.1	Κορεστής	108
4.9.2	Συμπυκνωτής	109
4.10	Μέθοδοι φυσικού χαρακτηρισμού υλικών	109
4.10.1	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία	109
4.10.2	Περίθλαση ακτίνων X	112

Κεφάλαιο 5^ο

5.1	Εισαγωγή	115
5.2	Διμεταλλικοί Ανοδικοί Καταλύτες PtM (M: Ru, Sn, Pd, W)	116
5.2.1	Σύντομη Περιγραφή Της Επίδρασης Των δομικών Χαρακτηριστικών Στη Λειτουργία της Κυψέλης	116
5.2.2	Παρασκευή Των Καταλυτών Και Των ΜΕΑ	117
5.3	Πειραματικά Αποτελέσματα Και Σχολιασμός	118
5.3.1	Συσχέτιση Της Ατομικής Ακτίνας Και Του Ποσοστού Του Κραματικού Στοιχείου Με Τη Πλεγματική Σταθερά	118
5.3.2	Πειραματικές Μετρήσεις Λειτουργίας Της Κυψελίδας	120
5.3.3	Ατομικό Ποσοστό Του Κασσιτέρου Και Πλεγματική Σταθερά του Καταλύτη	123
5.4	Συμπεράσματα	125

5.5	Βιβλιογραφία	126
-----	--------------------	-----

Κεφάλαιο 6^ο

6.1	Περίληψη.....	130
6.2	Εισαγωγή	131
6.3	Σύντομη Ανασκόπηση Της Πειραματικής Διαδικασίας.....	133
6.4	Ορισμοί και Μαθηματικές Σχέσεις	134
6.5	Πειραματικά Αποτελέσματα Και Σχολιασμός	136
6.5.1	Ηλεκτροχημικές Μετρήσεις Γραμμικής Σάρωσης.....	136
6.5.2	Γαλβανοστατική λειτουργία της κυψέλης καυσίμου	137
6.5.3	Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάλυση προϊόντων κατά τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου.....	138
6.5.3.1	Συνολική Μετατροπή της Αιθανόλης.....	138
6.5.3.2	Εκλεκτικότητα της Αιθανόλης προς Μετατροπή σε Ακεταλδεύδη	139
6.5.3.3	Εκλεκτικότητα της Αιθανόλης προς Μετατροπή σε Οξικό Οξύ.....	140
6.5.3.4	Εκλεκτικότητα της Αιθανόλης προς Μετατροπή CO ₂	141
6.5.3.5	Απόδοση Της Αντίδρασης Προς Παραγωγή Ακεταλδεύδης.....	142
6.5.3.6	Απόδοση Της Αντίδρασης Προς Παραγωγή Οξικού Οξέως.....	143
6.5.3.7	Απόδοση Της Αντίδρασης Προς Παραγωγή Διοξειδίου Του Άνθρακα....	144
6.5.3.8	Διαγράμματα Arrhenius	145
6.5.3.9	Συνολικός ρυθμός παραγωγής των προϊόντων vs. Παραγόμενο ηλεκτρικό φορτίο	146
6.6	Συμπεράσματα.....	147
6.7	Βιβλιογραφία	148

Δεν βρέθηκαν καταχωρήσεις πίνακα περιεχομένων.

Κεφάλαιο 7^ο

7.1	Εισαγωγή	151
7.2	Συνήθη Προβλήματα Κατά Την Λειτουργία Των PEMFC	153
7.2.1	Προβλήματα Στην Μεμβράνη	153
7.2.1.1	Λειτουργία και απαιτήσεις της μεμβράνης	153
7.2.1.2	Μηχανισμοί Υποβάθμισης Της Μεμβράνης	154
7.2.1.2.1	Χημική προσβολή από τις ελεύθερες ρίζες	154

7.2.1.2.2 Μηχανική Αστοχία	156
7.2.1.2.3 Μόλυνση Από Ιονικά Είδη	157
7.2.1.2.4 Μεταβολή της μορφολογίας της μεμβράνης τύπου Nafion®	157
7.2.2 Προβλήματα στα ηλεκτρόδια	158
7.2.2.1 Λειτουργία και απαιτήσεις των ηλεκτροδίων	158
7.2.2.2 Μηχανισμοί Υποβάθμισης Του Ηλεκτροδίου	159
7.2.2.2.1 Αποδόμηση της πλατίνας και ανάπτυξη σωματιδίων στα PEMFC	159
7.2.2.2.2 Οξείδωση του Άνθρακα του Καταλύτη	160
7.2.2.2.3 Ηλεκτροχημική Διάσπαση του Νερού	161
7.2.2.2.4 Υποβάθμιση του ιονομερούς	162
7.2.3 Υποβάθμιση του Στρώματος Διάχυσης των Αερίων (GDL) και του Μικτροπορώδους Στρώματος (MPL)	162
7.2.4 Αντοχή των διπολικών Δίσκων	163
7.2.5 Στεγανωτικά	164
7.3 Συμπεράσματα	166
7.4 Βιβλιογραφία	167

Κατάλογος Σχημάτων

Κεφάλαιο Ι'

Σχήμα 1.1. Η χρονική εξέλιξη της ανά κεφαλή ενεργειακής μετατροπής	6
Σχήμα 1.2. Η τάση της κατανομής των διαφορών ενεργειακών πόρων	6
Σχήμα 1.3. Ο κύκλος του πυρηνικού καυσίμου	20
Σχήμα 1.4. Οι αρχές λειτουργίας του φωσηλεκτροχημικού στοιχείου Graetzel	22
Σχήμα 1.5. Σχηματικό διάγραμμα της μεθόδου ταλαντευόμενης στήλης νερού ...	32
Σχήμα 1.6. Μέθοδος TAPCHAN	33
Σχήμα 1.7. Συσκευή τύπου «εκκρεμές»	33
Σχήμα 1.8. Σύστημα παραγωγής ηλεκτρισμού από την άμπωτη (ebb generating system) με τη χρήση στροβίλου τύπου βολβού	33
Σχήμα 1.9. Σχηματική παράσταση ενός παλιρροϊκού φράκτη σε λειτουργία	33

Σχήμα 1.10. Περιοχές ωκεανών με θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ επιφανειακών και βαθιών νερών	34
--	----

Κεφάλαιο 2^ο

Σχήμα 2.1. Η πρώτη κυψελίδα καυσίμου από τον Sir William Grove	37
Σχήμα 2.2. Το πρώτο λεωφορείο με fuel cells από την Ballard το 1993	38
Σχήμα 2.3. Το πρώτο αυτοκίνητο με fuel cells από την Ballard	38
Σχήμα 2.4. Αναπαράσταση της βασικής δομής και λειτουργίας του κελίου καυσίμου	39
Σχήμα 2.5. Σύγκριση της απόδοσης του κελίου καυσίμου και της θερμικής μηχανής του Carnot	42
Σχήμα 2.6. Σύγκριση των αποδόσεων των θερμικών μηχανών με τα κελία καυσίμου	42
Σχήμα 2.7. Τυπική συμπεριφορά λειτουργίας κελιού καυσίμου	46
Σχήμα 2.8. Εργοστάσιο παραγωγής ισχύος με κυψέλες καυσίμου	49
Σχήμα 2.9. Υβριδικό σύστημα παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος με συμπαραγωγή	49
Σχήμα 2.10. Ο Thomas Grubb και Leonard Niedrach της General Electric θέτουν σε λειτουργία έναν έλικα με τροφοδοσία από κυψέλες καυσίμου τύπου PEM το 1963	52
Σχήμα 2.11. Οι τεχνικοί επιθεωρούν τις κυψέλες του Gemini 7, το 1965	53
Σχήμα 2.12. Κυψελίδα καυσίμου τύπου PEM	53
Σχήμα 2.13. Το αεροσκάφος Helios	54
Σχήμα 2.14. Σύστημα τροφοδοσίας του Helios	54
Σχήμα 2.15. Κυψελίδα καυσίμου τύπου SOFC	57
Σχήμα 2.16. Εγκατάσταση παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με χρήση κυψελίδων καυσίμου τύπου SOFC	58
Σχήμα 2.17. Συμπαραγωγή ισχύος αεριοστρόβιλου συμβατικού κύκλου Brayton και κυψελών καυσίμου τύπου SOFC	58
Σχήμα 2.18. Μια συστοιχία κυψελών τύπου MCFC, κατασκευασμένη από τον αμερικάνικο στρατό, το 1966	59
Σχήμα 2.19. Κυψελίδα τύπου MCFC	60
Σχήμα 2.20. Μονάδα παραγωγής ισχύος με χρήση MCFCs	61

Σχήμα 2.21. Μονάδα επίδειξης 40kW, στο South Windsor του Connecticut, το 1979	62
Σχήμα 2.22. Η ομάδα του προγράμματος παραγωγής 5kW ισχύος με την χρήση κυψελών τύπου PAFC, Allis-Chalmers, 1965	63
Σχήμα 2.23. Κυψελίδα καυσίμου τύπου PAFC	64
Σχήμα 2.24. Το πρώτο αμαξάκι του golf που τροφοδοτήθηκε από κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος, Los Alamos, 1970	65
Σχήμα 2.25. Το πρώτο λεωφορείο που τροφοδοτήθηκε από κυψέλες καυσίμου τύπου PAFC, το 1994	65
Σχήμα 2.26. Πρότυπη μονάδα παραγωγής ισχύος, PC25, στη Νέα Υόρκη	65
Σχήμα 2.27. Ο εφευρέτης Karl Kordesch της Union Carbide οδηγεί την πρώτη μοτοσυκλέτα που τροφοδοτείται από αλκαλικές κυψελίδες	66
Σχήμα 2.28. Αλκαλικές κυψελίδες καυσίμου	67
Σχήμα 2.29. Οι τεχνικοί της Pratt & Whitney συναρμολογούν τις αλκαλικές κυψελίδες για το Apollo	68
Σχήμα 2.30. Κυψέλη καυσίμου με άμεση τροφοδοσία μεθανόλης	69
Σχήμα 2.32. Μοτοσυκλέτα με εξ' ολοκλήρου τροφοδοσία μεθανόλης κατασκευασμένο από την Yamaha	70
Σχήμα 2.33. Φορητός υπολογιστής της Samsung τροφοδοσία μεθανόλης	70
Σχήμα 2.34. Οι τελευταίες κυψέλες της Sony με άμεση τροφοδοσία μεθανόλης ...	70
Σχήμα 2.35. Mp3 της Toshiba με άμεση τροφοδοσία μεθανόλης	70
Σχήμα 2.36. Κλειστό σύστημα παραγωγής ισχύος με χρήση κυψέλων καυσίμου και ανανεώσιμων πηγών ενέργειας	71
Σχήμα 2.37. Κυψελίδα καυσίμου τύπου ZAFC	72
Σχήμα 2.38. Συστοιχία κυψελών τύπου ZAFC	73
Σχήμα 2.39. Κυψέλη καυσίμου μικροβίων	74
Σχήμα 2.40. Σύστημα παραγωγής ισχύος με τη χρήση κυψέλων τύπου MFC	75

Κεφάλαιο 3^ο

Σχήμα 3.1. Η δομή μιας κυψελίδας καυσίμου	79
Σχήμα 3.2. Κύρια εξαρτήματα μίας κυψέλης καυσίμου τύπου PEM και οι βασικές διεργασίες	79
Σχήμα 3.3. Η χημική δομή του πολυμερούς υλικού PFSA	80

Σχήμα 3.4. Εξάρτηση της πρωτονιακής αγωγιμότητας από την ποσότητα του νερού ανά σουλφονικλη ομάδα για διάφορες τύπους μεμβρανών	83
Σχήμα 3.5. Εξάρτηση της πρωτονιακής αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία λειτουργίας της των μεμβρανών διαφόρων τύπων	83
Σχήμα 3.6. Διαπερατότητα του H ₂ , O ₂ και N ₂ στην μεμβράνη τύπου Nafion® ...	85
Σχήμα 3.7. Διαπεραρότητα διαφόρων μεμβρανών	85
Σχήμα 3.8. Γραφική αναπαράσταση των περιοχών αντίδρασης	86
Σχήμα 3.9. Απόδοση της κυψελίδας καυσίμου με επεξεργασμένο και ανεπεξεργαστο χαρτί με ίνες άνθρακα	89
Σχήμα 3.10. Μη υφασμένο στρώμα διάχυσης με μικροπορώδες στρώμα στο πάνω μέρος της	89
Σχήμα 3.11. Καμπύλες τάσεων – παραμορφώσεων για το χαρτί και το ύφασμα άνθρακα	91
Σχήμα 3.12. Ο διπολικός δίσκος συνδέει τα παρακείμενα κελία	92

Κεφάλαιο 4^ο

Σχήμα 4.1. Απεικόνιση πειραματικής διάταξης	96
Σχήμα 4.2. Ψηφιακά ροόμετρα μάζα	99
Σχήμα 4.3. Κυψέλη καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEM)	101
Σχήμα 4.4. (a) διπολικοί δίσκοι και κανάλια ροής ανόδου-καθόδου, (b) διάταξη ηλεκτροδίου / μεμβράνης / ηλεκτροδίου (MEA)	101
Σχήμα 4.5. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης	110
Σχήμα 4.6. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης	111
Σχήμα 4.7. Περίθλαση από σειρά παραλλήλων δικτυωτών επιπέδων	112
Σχήμα 4.8. Γεωμετρία μέτρησης Bragg-Brentano	113

Κεφάλαιο 5^ο

Σχήμα 5.1. Εξάρτηση της πλεγματικής σταθεράς της πλατίνας από την ατομική ακτίνα του μετάλλου πρόσμιξης	119
Σχήμα 5.2. Επίδραση του μετάλλου πρόσμιξης στην πυκνότητα ρεύματος για σταθερές συνθήκες και συσχέτιση με την ατομική ακτίνα του πρόσθετου μετάλλου	120

Σχήμα 5.3. Σύγκριση λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου με χρήση διαφόρων διμεταλλικών καταλυτών στους 90, 75, 60oC και για συγκέντρωση αιθανόλης 1.0 mol/L , με ροή στην άνοδο 1.0 ml/min	121
Σχήμα 5.4. Η επίδραση του ποσοστού του κασσίτερου στην απόδοση του κελιού για τρεις διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος και θερμοκρασίες	122
Σχήμα 5.5. Καμπύλη μέγιστης πυκνότητας ισχύος σε σχέση με το ποσοστό του κασσίτερου σε διαφορετικές θερμοκρασίες λειτουργίας	123
Σχήμα 5.6. Μέγιστη πυκνότητα ισχύος του κελιού σε σχέση με την ατομική ακτίνα του πρόσθετου μετάλλου και της πλεγματικής σταθεράς του καταλύτη	124
Σχήμα 5.7. Μέγιστη τιμή της πυκνότητας ισχύος και πλεγματική σταθερά του ατομικού ποσοστού του κασσίτερου	124

Κεφάλαιο 6^ο

Σχήμα 6.1. Πειραματική διάταξη	133
Σχήμα 6.2. Μετρήσεις γραμμικής σάρωσης σε διαφορετικές θερμοκρασίες	136
Σχήμα 6.3. Γαλβανοστατική λειτουργία κυψελίδας καυσίμου στους 60oC, για διάφορα ρεύματα	137
Σχήμα 6.4. Γαλβανοστατική λειτουργία κυψελίδας καυσίμου στους 70oC, για διάφορα ρεύματα	137
Σχήμα 6.5. Γαλβανοστατική λειτουργία κυψελίδας καυσίμου στους 80oC, για διάφορα ρεύματα	137
Σχήμα 6.6. Γαλβανοστατική λειτουργία κυψελίδας καυσίμου στους 90oC, για διάφορα ρεύματα	137
Σχήμα 6.7. Επίδραση της θερμοκρασίας στην συνολική μετατροπή της αιθανόλης, για κάθε ρεύμα.	138
Σχήμα 6.8. Εκλεκτικότητα της αιθανόλης προς μετατροπή σε ακεταλδεύδη στα 20mA.....	139
Σχήμα 6.9. Εκλεκτικότητα της αιθανόλης προς μετατροπή σε ακεταλδεύδη στα 40mA.....	139
Σχήμα 6.10. Εκλεκτικότητα της αιθανόλης προς μετατροπή σε ακεταλδεύδη στα 80mA.....	139
Σχήμα 6.11. Εκλεκτικότητα της αιθανόλης προς μετατροπή σε ακεταλδεύδη στα 120mA.....	139

Σχήμα 6.12. Εκλεκτικότητα της αιθανόλης προς μετατροπή σε οξικό οξύ στα 20mA.....	140
Σχήμα 6.13. Εκλεκτικότητα της αιθανόλης προς μετατροπή σε οξικό οξύ στα 40mA.....	140
Σχήμα 6.14. Εκλεκτικότητα της αιθανόλης προς μετατροπή σε οξικό οξύ στα 80mA	140
Σχήμα 6.15. Εκλεκτικότητα της αιθανόλης προς μετατροπή σε οξικό οξύ στα 120mA.....	140
Σχήμα 6.16. Εκλεκτικότητα της αιθανόλης προς μετατροπή σε διοξείδιο του άνθρακα στα 20mA	141
Σχήμα 6.17. Εκλεκτικότητα της αιθανόλης προς μετατροπή σε διοξείδιο του άνθρακα στα 40mA	141
Σχήμα 6.18. Εκλεκτικότητα της αιθανόλης προς μετατροπή σε διοξείδιο του άνθρακα στα 80mA	141
Σχήμα 6.19. Εκλεκτικότητα της αιθανόλης προς μετατροπή σε διοξείδιο του άνθρακα στα 120mA	141
Σχήμα 6.20. Απόδοση της αντίδρασης προς παραγωγή ακεταλδεύδης στα 20mA ...	142
Σχήμα 6.21. Απόδοση της αντίδρασης προς παραγωγή ακεταλδεύδης στα 40mA...	142
Σχήμα 6.22. Απόδοση της αντίδρασης προς παραγωγή ακεταλδεύδης στα 80mA...	142
Σχήμα 6.23. Απόδοση της αντίδρασης προς παραγωγή ακεταλδεύδης στα 120mA...	142
Σχήμα 6.24. Απόδοση της αντίδρασης προς παραγωγή οξικού οξέως στα 20mA ...	143
Σχήμα 6.25. Απόδοση της αντίδρασης προς παραγωγή οξικού οξέως στα 40mA ...	143
Σχήμα 6.26. Απόδοση της αντίδρασης προς παραγωγή οξικού οξέως στα 80mA ...	143
Σχήμα 6.27. Απόδοση της αντίδρασης προς παραγωγή οξικού οξέως στα 120mA...	143
Σχήμα 6.28. Απόδοση της αντίδρασης προς παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα στα 20mA	144
Σχήμα 6.29. Απόδοση της αντίδρασης προς παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα στα 40mA	144
Σχήμα 6.30. Απόδοση της αντίδρασης προς παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα στα 80mA	144
Σχήμα 6.31. Απόδοση της αντίδρασης προς παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα στα 120mA	144
Σχήμα 6.32. Διαγράμματα Arrhenius της παραγωγής των προϊόντων στα 20mA ...	145
Σχήμα 6.33. Διαγράμματα Arrhenius της παραγωγής των προϊόντων στα 40mA ...	145

Σχήμα 6.34. Σύγκριση του αριθμού των mol/sec των ηλεκτρονίων με βάση τα προϊόντα και αυτού με βάση το απαιτούμενο ηλεκτρικό φορτίο.....	146
---	-----

Κεφάλαιο 7^ο

Σχήμα 7.1. Εγκάρσια διατομή του ηλεκτροδίου	158
Σχήμα 7.2. Ρυθμός αποδόμησης της πλατίνας σε σχέση με το δυναμικό αποδόμησης και την θερμοκρασία λειτουργίας	159
Σχήμα 7.3. Σύσταση του στρώματος της επιφάνειας της πλατίνας σαν συνάρτηση του δυναμικού	160

Κατάλογος Πινάκων

Κεφάλαιο 1^ο

Πίνακας 1.1. Μερίδια των αερίων θερμοκηπίου στο φαινόμενο από τη συνεισφορά του ενεργειακού τομέα των αναπτυγμένων χωρών	9
Πίνακας 1.2. Διάγραμμα Lindal	30

Κεφάλαιο 2^ο

Πίνακας 2.1. Εφαρμογές των κυψελίδων καυσίμου	50
Πίνακας 2.2. Τα βασικά είδη κυψελίδων καυσίμου και κάποια από τα τεχνικά τους χαρακτηριστικά	51

Κεφάλαιο 3^ο

Πίνακας 3.1. Μηχανικές ιδιότητες του Nafion® (1100EW)	82
Πίνακας 3.2. Ιδιότητες των μεταλλικών διπολικών δίσκων	93
Πίνακας 3.3. Ιδιότητες των διπολικών δίσκων από γραφίτη και άλλων συνθετικών	93

Κεφάλαιο 5^ο

Πίνακας 5.1. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού των διαφόρων καταλυτών που εξετάστηκαν	118
--	-----

Κεφάλαιο 6^ο

Πίνακας 6.1. Ενέργειες ενεργοποίησης για την παραγωγή των διαφορετικών προϊόντων	146
--	-----

Κεφάλαιο 7^ο

Πίνακας 7.1. Οι πιο σημαντικοί τρόποι αποτυχίας των συστατικών στοιχείων των κυψελίδων καυσίμου τύπου PEM	152
Πίνακας 7.2. Επιταχυνόμενες τεχνικές για την ανάλυση του χρόνου ζωής των κυψελών τύπου PEM	152
Πίνακας 7.3. Κύριοι μηχανισμοί υποβάθμισης σε συνθήκες που οι κυψέλες καυσίμου θα μπορούσαν να εκτεθούν κατά τη διάρκεια της λειτουργίας τους και στρατηγικές αποφυγής ανάπτυξης αυτών των μηχανισμών	166

Κεφάλαιο 1^ο

Ενέργεια – Περιβάλλον – Οικονομία

1	Πίνακας Περιεχομένων	
1.1	Εισαγωγή	2
1.2	Ιστορική αναδρομή στη χρήση και τη μετατροπή ενέργειας	4
1.3	Ταξινόμηση των πηγών ενέργειας	7
1.4	Περιβαλλοντική ρύπανση	8
1.4.1	Φαινόμενο του θερμοκηπίου	8
1.4.2	Όξινη βροχή	9
1.4.3	Αιθαλομίχλη – Φωτοχημικό Νέφος (smog)	12
1.4.4	Θερμική ρύπανση	13
1.4.5	Άλλες μορφές ρύπανσης	13
1.5	Συμβατικές πηγές ενέργειας	14
1.5.1	Γαιάνθρακας	14
1.5.2	Πετρέλαιο	15
1.5.3	Φυσικό αέριο	17
1.5.4	Πυρηνική ενέργεια	19
1.6	Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας	21
1.6.1	Ηλιακή ενέργεια	21
1.6.2	Βιομάζα	22
1.6.3	Αιολική ενέργεια	26
1.6.4	Υδροηλεκτρική ενέργεια	27
1.6.5	Γεωθερμική ενέργεια	29
1.6.6	Ενέργειες από την θάλασσα	32
1.7	Βιβλιογραφία	34

1.1 Εισαγωγή

- Το 20 % του παγκόσμιου πληθυσμού καταναλώνει το 80% των πόρων του.
- Παγκοσμίως ξοδεύονται 12 φορές περισσότερα χρήματα για στρατιωτικές δαπάνες απ’ ό,τι για ενίσχυση των αναπτυσσόμενων χωρών.
- 5000 άνθρωποι πεθαίνουν καθημερινά από την κατανάλωση μη πόσιμου νερού.
- 1 δισεκατομμύριο άνθρωποι δεν έχουν πρόσβαση σε ασφαλές πόσιμο νερό.
- Περίπου 1 δισεκατομμύριο άνθρωποι πεινάν.
- Πάνω από το 50% της παγκόσμιας παραγωγής σιταριού χρησιμοποιείται για ζωοτροφές και βιοκάυσιμα.
- Το 40% του καλλιεργήσιμου εδάφους έχει υποστεί μακροχρόνια ζημιά.
- Κάθε χρόνο, 13 εκατομμύρια εκτάρια δάσους εξαφανίζονται.
- Ένα θηλαστικό στα 4, ένα πτηνό στα 8 και ένα αμφίβιο στα 3, απειλούνται με εξαφάνιση.
- Τα είδη πεθαίνουν 1000 φορές πιο γρήγορα από τον φυσιολογικό ρυθμό.
- Τα τρία τέταρτα των αλιευτικών αποθεμάτων έχουν εξαντληθεί, μειωθεί ή εμφανίζουν επικίνδυνη πτώση.
- Η μέση θερμοκρασία τα τελευταία 15 χρόνια είναι η υψηλότερη που έχει καταγραφεί ποτέ.
- Ο πολικός παγετώνας είναι 40% λεπτότερος σε σχέση με αυτόν πριν 40 χρόνια.
- Υπολογίζεται ότι 200 εκατομμύρια άνθρωποι θα μεταναστεύσουν μέχρι το 2050 λόγω των κλιματικών αλλαγών.

“Home” a film by Yann Arthus – Bertrand [1]

Η αλόγιστη χρήση των φυσικών πόρων από τον άνθρωπο καθιστά αβέβαιη την επιβίωση του ανθρώπινου είδους αλλά και όλων των ζωντανών οργανισμών που κατοικούν στον πλανήτη Γη. Οι παραπάνω επιπτώσεις είναι το σύνολο των ζητημάτων που απασχολούν την ανθρωπότητα και χρίζουν άμεσης λύσης. Αν συνεχίσουμε να διαχειριζόμαστε τους ενεργειακούς πόρους που μας χαρίζει απλόχερα η φύση κατ’ αυτόν τον τρόπο οι συνθήκες διαβίωσης όχι μόνο δεν θα είναι ευνοϊκές για της επιβίωση μας αλλά και θα δημιουργήσουν το κατάλληλο υπόβαθρο για κοινωνικοπολιτικές αναταραχές. Η αναζήτηση νέων ενεργειακών πόρων είναι εδώ

και αρκετά χρόνια στόχος ολόκληρης της επιστημονικής κοινότητας. Καθημερινά προτείνονται νέες μέθοδοι συλλογής και μετατροπής των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, όλο και πιο αποδοτικές αλλά και ασφαλείς τόσο για τον χρήστη, όσο και για το περιβάλλον.

Διεθνής συνθήκες, όπως το πρωτόκολλο του Κιότο και η Λευκή Βίβλος έχουν σαν στόχο την μετάβαση μας από την χρήση συμβατικών μορφών ενέργειας σε ανανεώσιμες αλλά και πιο ασφαλείς για το τόσο εύθραυστο περιβάλλον. Από την βιομηχανική επανάσταση και έπειτα η παγκόσμια βιομηχανία στηρίχθηκε στην χρήση συμβατικών καυσίμων με κυρίαρχο το πετρέλαιο και το γαιάνθρακα. Όμως η χρήση αυτή οδήγησε στην ρύπανση της ατμόσφαιρας, του υδροφόρου ορίζοντα αλλά και του εδάφους. Η παραγωγή αερίων όπως το διοξείδιο του άνθρακα και του μεθανίου συνισφέρουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου με συνέπεια την υπερθέρμανση του πλανήτη μας. Παράλληλα αέρια προϊόντα της καύσης, όπως τα NOx και SOx, δημιουργούν όξινους δεσμούς που ευθύνονται για την όξινη βροχή και αυτή κατά συνέπεια για την καταστροφή των δασών και των αρχαιολογικών μνημείων και την επιβάρυνση του υδροφόρου ορίζοντα.

Οι προβλέψεις της επιστημονικής κοινότητας για την υπερθέρμανση του πλανήτη, που έγιναν πριν 50 χρόνια, πλέον επαληθεύονται. Το σύνολο των αναπτυγμένων χωρών έχει στρέψει την προσοχή του στην χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, που με τον καιρό θα αντικαταστήσουν τα συμβατικά καύσιμα. Όσο δυσοίωνο και αν προβλέπεται το μέλλον του πλανήτη μας, είναι στο χέρι μας να αποφασίσουμε για τις συνθήκες που θέλουμε να ζούμε. Ο καθένας ξεχωριστά θα πρέπει να επαναπροσδιορίσει τον τρόπο με τον οποίο ζει και να κατανοήσει η ανάγκη που έχουν οι μελλοντικές γενιές να ζήσουν σε έναν πλανήτη όσο το δυνατόν πιο ευνοϊκό για την επιβίωση τους.

Ο τρόπος με τον οποίο θα γίνει αυτή η μετάβαση από τα συμβατικά στα ανανεώσιμα καύσιμα δεν είναι πάντα εύκολος και προφανής, αλλά και σε πολλές περιπτώσεις είναι ίσως και περισσότερο επιζήμιος για τον πλανήτη. Και εδώ πρέπει να παραθέσουμε δύο από τα πιο τρανταχτά παραδείγματα που ταλανίζουν τον ευοίωνο κατά τα άλλα μέλλον των «ανανεώσιμων» καυσίμων. Κυρίαρχο πρόβλημα ήδη των ημερών μας αλλά κυρίως του μέλλοντος αποτελεί η έλλειψη νερού. Ένα αρκετά μεγάλο ποσοστό της παγκόσμιας κατανάλωσης νερού πηγαίνει στην καλλιέργεια βιοκαυσίμων. Είναι λοιπόν προφανές ότι αυτό αποτελεί το μεγαλύτερο μειονέκτημα για την χρήση βιοκαυσίμων, αφού δεν θα είναι δυνατή η καλλιέργεια

τους. Επίσης, η έλλειψη επαρκούς τεχνολογίας μας οδηγεί στην παραγωγή υδρογόνου με αναμόρφωση του φυσικού αερίου, εκλύοντας στην ατμόσφαιρα τεράστια ποσά διοξειδίου του άνθρακα. Είναι για ακόμα μια φορά έκδηλο ότι το περισσότερο υποσχόμενο καύσιμο του μέλλοντος, το υδρογόνο, έχει να αντιμετωπίσει ένα τόσο ανασταλτικό παράγοντα.

Όλα τα παραπάνω μας οδηγούν σε ένα και μόνο συμπέρασμα. Για να μεταβούμε στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας θα πρέπει να αναπτύξουμε συστήματα μετατροπής όλο και πιο αποδοτικά αλλά και συστήματα που να μπορούν να μειώνουν όσο το δυνατόν περισσότερο τους παραπάνω ανασταλτικούς παράγοντες. Στην κατεύθυνση αυτή η χημική μετατροπή της ενέργειας με κυψελίδες καυσίμου είναι μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία.

1.2 Ιστορική αναδρομή στη χρήση και τη μετατροπή ενέργειας

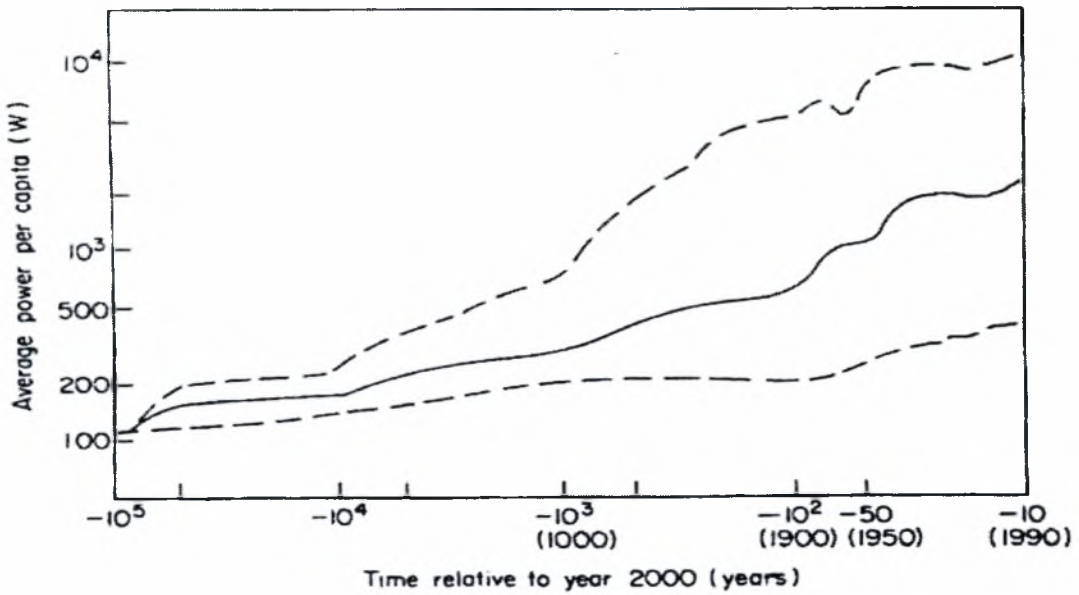
Η εξέλιξη του ανθρώπινου είδους οφείλεται καθαρά στην χρήση και μετατροπή της εκάστοτε διαθέσιμης ενέργειας. Ιστορικά η πρώτη φάση χρήσης ενέργειας από τον άνθρωπο συνδέεται με την χρήση της μυϊκής του δύναμης, για την εύρεση τροφής και κατασκευή κατοικίας [2]. Καθώς το βιοτικό του επίπεδο αναπτύσσονταν, οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας φαίνεται να είχαν εξέχουσα θέση στην ζωή του. Η ηλιακή ενέργεια σε πρώτη φάση χρησιμοποιούνταν για την θέρμανσή του και για την ξήρανση τροφών. Το επόμενο στάδιο ήταν η ανακάλυψη και η χρήση της φωτιάς. Η καύση βιομάζας (αρχικά εξολοκλήρου ξυλείας), χρησιμοποιήθηκε σε μια σειρά από δραστηριότητες όπως στην θέρμανση του, την παρασκευή τροφίμων και επεξεργασία εργαλείων.

Το επόμενο στάδιο στην χρήση της ενέργειας συνδέεται με την εξημέρωση ορισμένων άγριων ως τότε ζώων (πχ. του αλόγου, του ελέφαντα, του βοδιού κτλ.) και την εισαγωγή τους στις αγροτικές καλλιέργειες [2]. Παράλληλα η αύξηση των πληθυσμών σε σημαντικό επίπεδο σε συνδυασμό με την αύξηση του πολιτιστικού τους επιπέδου, οδήγησε σε σημαντική αύξηση της χρήσης της ενέργειας σε όλες τις δραστηριότητες του τότε ανθρώπου (πχ. όργωμα, άρδευση, άλεση, μεταφορά τροφίμων και πρώτων υλών, κατασκευή εργαλείων, κτηρίων και μνημείων). Επιπλέον, η αιολική ενέργεια κάνει αισθητή την παρουσία της στην κίνηση των πλοίων για την μετακίνηση πληθυσμών αλλά και την μεταφορά των πρώτων υλών.

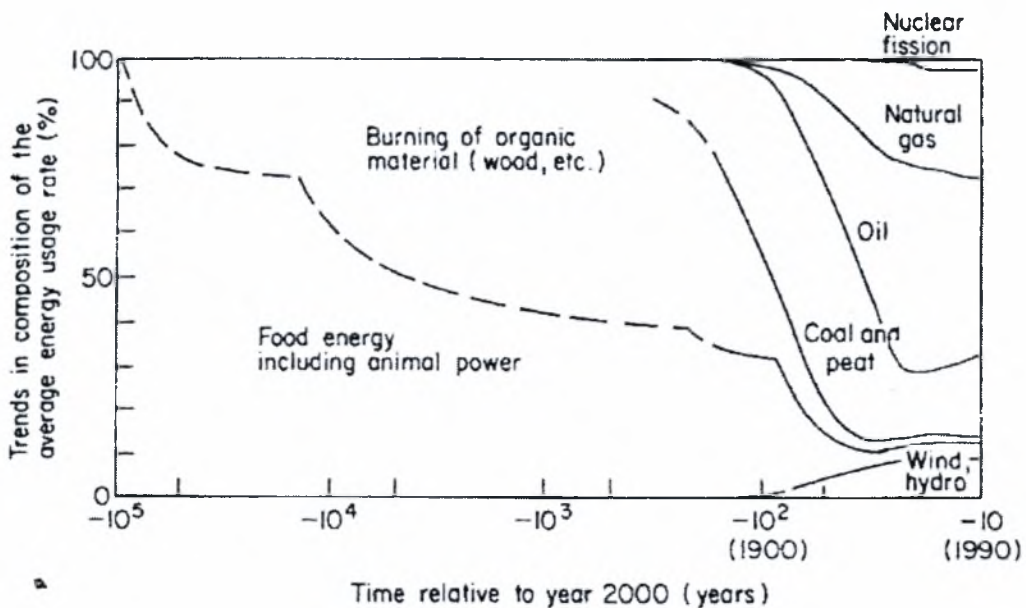
Στην αρχαία Ελλάδα και Ρώμη για πρώτη φορά έγινε η χρήση παθητικών ηλιακών συστημάτων στην κατασκευή σπιτιών. Συγκεκριμένα, ήδη από τον 5^ο αιώνα π.Χ. ο Σωκράτης συνιστούσε την χρήση τέτοιων συστημάτων [2]. Επίσης, στις περιοχές με σχετικά ψυχρό κλίμα, χρησιμοποιήθηκαν μονωτικά υλικά όπως το άχυρο για την μείωση των θερμικών απωλειών. Παράλληλα η χρήση του νερού των ποταμών έπαιξε σπουδαίο ρόλο στην κατασκευή νερόμυλων και αντίστοιχα η αιολική ενέργεια στην κατασκευή ανεμόμυλων. Τέλος η γεωθερμία χρησιμοποιήθηκε από τους Ρωμαίους και τους Κινέζους για θέρμανση χώρων και λουτρών.

Καθώς όμως οι ανάγκες για ενέργεια συνεχώς αυξάνονταν και η τεχνολογία εξελίσσονταν, έγινε σαφές ότι θα έπρεπε ο άνθρωπος να βρει έναν ενεργειακό πόρο που θα του έλυνε τα ως τότε ενεργειακά του προβλήματα. Αυτός ο πόρος άκουγε στο όνομα γαιάνθρακας. Ήδη από το 1600 μ.Χ. ο γαιάνθρακας είχε γίνει η κοινότερη καύσιμη ύλη στην Αγγλία. Η χρήση του γαιάνθρακα έγινε και η αιτία της βιομηχανικής επανάστασης με την ανάπτυξη της πρώτης ατμομηχανής η οποία χρησιμοποιήθηκε αρχικά στην άντληση των νερών που πλημμύριζαν τα ορυχεία εξόρυξης του γαιάνθρακα. Αυτή η ανακάλυψη άνοιξε ασφαλώς τον δρόμο για την εκβιομηχάνιση της τότε παραγωγής προϊόντων, με αποτέλεσμα την ακόμα μεγαλύτερη αύξηση των αναγκών για ενέργεια. Στην κάλυψη αυτών των απαιτήσεων ήρθε να βοηθήσει τον 20^ο κυρίως αιώνα το πετρέλαιο και αρκετά αργότερα το φυσικό αέριο.

Συνοπτικά, η ανάπτυξη της ενεργειακής χρήσης στην πρόσφατη σχετικά ιστορία του ανθρώπου δίνεται στα Σχήματα 1.1 και 1.2. Βεβαίως αξιόπιστα στοιχεία αυτής της χρήσης υπάρχουν μόνο για τους τελευταίους 2 αιώνες. Το Σχέδιο 1.1 παρουσιάζει την εξέλιξη της μέσης ενεργειακής μετατροπής ανά κάτοικο σε λογαριθμική κλίμακα και το Σχήμα 1.2 δίνεται ένα σκαρίφημα της κατανομής των ενεργειακών πηγών.



Σχήμα 1.1. Η χρονική εξέλιξη της ανά κεφαλή ενεργειακής μετατροπής (συνεχής γραμμή). Οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στις κοινωνίες με την μικρότερη και την μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας (Sorensen, 2000).



Σχήμα 1.2. Η τάση της κατανομής των διαφόρων ενεργειακών πόρων. Οι εκτιμήσεις αυτές θα πρέπει να θεωρηθούν αρκετά χοντρικές (Sorensen, 2000).

1.3 Ταξινόμηση των πηγών ενέργειας

Ενεργειακή πηγή (energy source) είναι η πηγή από την οποία μπορεί να επιτευχθεί ενέργεια με τη μορφή θερμότητας, ακτινοβολίας και ισχύος. Ο όρος **ενέργεια** χρησιμοποιείται για να περιγράψει την ποσότητα του «έργου» που επιτελείται.

Συνολικά, οι πηγές ενέργειας ομαδοποιούνται σε δύο ευρύτερες κατηγορίες. Τις **γήινες** και τις **εξωγήινες**. Με τον όρο «γήινες» εννοούμε την ενέργεια που υπάρχει στο εσωτερικό ή στην επιφάνεια της γης, ενώ «εξωγήινη» ενέργεια είναι αυτή που φτάνει από το διάστημα στη γη με την μορφή της ηλεκτρομαγνητικής και βαρυτικής ενέργειας και ενέργειας των σωματιδίων. Η γήινη ενέργεια είναι γνωστή και ως κύρια ενέργεια και ορίζεται ως οι ενεργειακοί πόροι που υπάρχουν «αποθηκευμένοι» στην γη. Η κύρια ενέργεια μπορεί να υποδιαιρεθεί στις παρακάτω έξι κατηγορίες :

1. **Πρωτογενής ενέργεια** (primary energy) : η ενέργεια που προέρχεται κατευθείαν από τον ήλιο ή την γη (ορυκτά και πυρηνικά καύσιμα) και δεν απαιτείται επεξεργασία για την μετατροπή της σε χρήσιμη ενέργεια.
2. **Δευτερογενής ενέργεια** (secondary energy) : περιλαμβάνει τις μορφές ενέργειας που προκύπτουν από την μετατροπή πρωτογενούς ενέργειας μέσω χημικών, φυσικών, μηχανικών, θερμικών ή πυρηνικών αντιδράσεων για να χρησιμοποιηθούν ως χρήσιμη μορφή ενέργειας.
3. **Ανανεώσιμη ενέργεια** (renewable energy) : ο όρος αναφέρεται στις μορφές δυναμικής ενέργειας, που ανανεώνονται σε σταθερό ρυθμό και σχετικά γρήγορα. Η λέξη «γρήγορα» είναι σημαντική διότι και τα συμβατικά καύσιμα ανανεώνονται αλλά με πολύ αργό ρυθμό.
4. **Μη ανανεώσιμη ενέργεια** (nonrenewable energy) : οποιαδήποτε μορφή δυναμικής ενέργειας που δεν εμπίπτει στον ορισμό της ανανεώσιμης ενέργειας. π.χ. ορυκτά καύσιμα.
5. **Ενέργεια από τη διεργασία της καύσης** (combustion process) : η δυναμική ενέργεια που προέρχεται από την διαδικασία καύσης. π.χ. πετρέλαιο, φυσικό αέριο, γαιάνθρακας κ.α.
6. **Ενέργεια που δεν περιλαμβάνει διεργασία καύσης** (non – combustion process).π.χ. η υδροισχύς ή η αιολική ενέργεια.

Η ενέργεια εμφανίζεται με τις παρακάτω μορφές :

- 1) **Χημική ενέργεια** (chemical energy). Προέρχεται από την μεταβολή της χημικής δομής των ουσιών. π.χ. από την καύση των ορυκτών καυσίμων.
- 2) **Ηλεκτρική ενέργεια** (electrical energy). Σχετίζεται με την θέση ενός ηλεκτρικού φορτίου σε ένα ηλεκτρικό πεδίο. Επίσης μπορεί να βρίσκεται αποθηκευμένη σε ένα συσσωρευτή ή μια κυψελίδα καυσίμου (fuel cell).
- 3) **Μηχανική ενέργεια** (mechanical energy). Προέρχεται από δύναμη που εφαρμόζεται σε κάποιο υλικό μέσο (στερεό, υγρό ή αέριο).
- 4) **Θερμική ενέργεια** (thermal energy). Απορρέει από την θερμότητα που δίνεται ή λαμβάνεται από ένα υλικό. Συνδέεται με τις τυχαίες κινήσεις μέσα σε ένα μέσο.
- 5) **Πυρηνική ενέργεια** (nuclear energy). Είναι η ενέργεια που προέρχεται από τη σχάση του πυρήνα ενός ατόμου (πχ. Ουράνιου) ή την πυρηνική σύντηξη των πυρήνων δυο ατόμων (πχ. δευτέρου – τρίτιου).

1.4 Περιβαλλοντική ρύπανση

1.4.1 Φαινόμενο του θερμοκηπίου

Η αύξηση της συγκέντρωσης ορισμένων αερίων, όπως του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂), του μεθανίου (CH₄) και των οξειδίων του αζώτου, 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. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται από τους επιστήμονες «φαινόμενο του θερμοκηπίου» διότι τα αέρια αυτά λειτουργούν όπως ακριβώς τα τζάμια στο θερμοκήπιο.

Η θερμοκρασία της γης κυμαίνεται στην περιοχή 10 – 30 °C και εκπέμπει την ακτινοβολία προς το διάστημα στα 4000 – 100000 nm, δηλαδή στην υπέρυθρη περιοχή. Οι διάφορες ενώσεις στην ατμόσφαιρα απορροφούν ακτινοβολία διαφορετικού μήκους κύματος. Οι υδρατμοί απορροφούν ακτινοβολία στα 4000 – 7000 nm. Το CO₂ απορροφά έντονα στα 7000 – 10000 nm. Περίπου το 70% της ακτινοβολίας IR φεύγει από τη γη προς το διάστημα, αλλά το 30% απορροφάται από

τα αέρια του θερμοκηπίου θερμαίνοντας έτσι την τροπόσφαιρα. Η συγκέντρωση του μεθανίου στην ατμόσφαιρα είναι 1,7 ppm και αυξάνει κατά 1,2% το χρόνο.

Τα αέρια του θερμοκηπίου είναι τα εξής :

1. Το **διοξείδιο του άνθρακα** (CO₂) το οποίο παράγεται κυρίως κατά την καύση των ορυκτών καυσίμων.
2. Το **υποξείδιο του αζώτου** (N₂O) το οποίο προέρχεται ισόποσα από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (καύση ορυκτών καυσίμων) και από φυτικές πηγές (65% από το έδαφος και 30% από την θάλασσα).
3. Το **μεθάνιο** (CH₄) παράγεται από την αποσύνθεση φυτών και ζωικών αποβλήτων (30% περίπου), τις διαρροές από την παραγωγή φυσικού αερίου την εξόρυξη του άνθρακα, την καλλιέργεια ρυζιού, την κτηνοτροφία κτλ. Σήμερα ο ρυθμός αύξησης του είναι περίπου ίσος με τον ρυθμό αύξησης του CO₂.
4. Οι **χλωροφθοράνθρακες** (CFCs) και άλλοι αλογονομένοι υδρογονάνθρακες που χρησιμοποιούνται ως ψυκτικά, διογκωτικά, διαλύτες κτλ.

Στον πίνακα 1.1 αποτυπώνεται η συνεισφορά των διαφόρων αερίων στο φαινόμενο του θερμοκηπίου.

ΑΕΡΙΟ	CO ₂	CH ₄	N ₂ O	Άλλα	Σύνολο
Μερίδιο %	82%	12%	4%	2%	100%
Συνεισφορά του ενεργειακού τομέα	96%	35%	26%	-	85%
Κύριες πηγές του ενεργειακού τομέα	Καύση ορυκτών καυσίμων	Διαφυγή από καύσιμα	Καύση ορυκτών καυσίμων	-	

Πίνακας 1.1. Μερίδια των αερίων θερμοκηπίου στο φαινόμενο από τη συνεισφορά του ενεργειακού τομέα των αναπτυγμένων χωρών. [Πηγή: UNFCCC, "Second compilation and synthesis of second national communications", FCCC/CP/1998/11/Add.1, Sept. 1998.]

1.4.2 Όξινη βροχή

Η φυσιολογική οξύτητα του νερού της βροχής κυμαίνεται από 5 έως 6,5 στην κλίμακα του pH. Για μία σειρά από λόγους που θα εξηγήσουμε παρακάτω αποκτά οξύτητα μικρότερη από 5 pH. Ο γενικός όρος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει

τον όξινο χαρακτήρα αυτού του νερού είναι «**όξινη βροχή**». Προέρχεται βασικά από τις εκπομπές στην ατμόσφαιρα διοξειδίου του θείου, οξειδίων του αζώτου και αμμωνίας [2].

Ένας περισσότερο ακριβής όρος είναι η **όξινη απόθεση** (acid deposition), η οποία αποτελείται από δύο μέρη, την υγρή και την αέρια απόθεση. Η υγρή απόθεση αναφέρεται στην όξινη βροχή, ομίχλη και χιόνι. Καθώς το όξινο νερό πέφτει στη γη επιδρά στα φυτά, τα υλικά και τον άνθρωπο. Οι επιπτώσεις από την όξινη βροχή εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες, όπως το pH του όξινου νερού, τη χημεία και τη ρυθμιστική ικανότητα του εδάφους και των επιφανειακών νερών, τα είδη των ψαριών, δένδρων και όλων των οργανισμών που εξαρτώνται από το νερό. Η αέρια απόθεση αφορά όξινα αέρια και σωματίδια. Ο αέρας μεταφέρει τα όξινα αέρια και τα σωματίδια σε κάθε επιφάνεια. Στα πρώτα στάδια μιας βροχής το νερό παρασύρει την αέρια απόθεση κάνοντας το νερό περισσότερο όξινο.

Στάδια γένεσης της όξινης βροχής

- 1) Παραγωγή οξειδίων (φυσικών και ανθρωπογενών).
- 2) Απορρόφηση των οξειδίων (σε αέρια ή στερεή φάση) στο νερό (νέφη, βροχή, ομίχλη, χιόνι).
- 3) Αλληλεπίδραση των παραγόμενων οξέων (SO_2 , H_2O , H_2SO_4 , HNO_3) με την αμμωνία και τα ανθρακικά άλατα.
- 4) «Καθαρισμός» και μερική διαλυτοποίηση των αερολυμάτων στο νερό.

Εναπόθεση των οξέων: «ξηρή» εναπόθεση (μεταφορά χωρίς τη μεσολάβηση νερού, εναπόθεση στερεών σωματιδίων) και «υγρή» εναπόθεση (μεταφορά μέσω ομίχλης, βροχής, χιονιού). Περίπου το $\frac{1}{2}$ της απόθεσης γίνεται με την υγρή εναπόθεση.

Προέλευση των οξειδίων

Οξείδια του θείου, SO_x

Προέρχονται από την καύση στερεών καυσίμων (κυρίως πετρελαίου και άνθρακα) και τα αέρια αυτά είναι υπεύθυνα για τα $\sim 2/3$ της οξύτητας της ατμόσφαιρας. Το 64% της συνολικής ποσότητας του SO_2 που υπάρχει στην ατμόσφαιρα εκπέμπεται από μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.

Πρωτογενείς ρυπαντές: SO_2 , SO_3 ($\text{SO}_2 + \text{SO}_3 = \text{SO}_x$), H_2S

Δευτερογενείς ρυπαντές: H_2SO_4 , MSO_4 (π.χ. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CaSO_4 , MgSO_4)

Οξειδία του αζώτου, NO_x

Προέρχονται κυρίως από τις εκπομπές των αυτοκινήτων. Το 1/4 των NO_x προέρχονται από την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με καύση συμβατικών καυσίμων και κυρίως άνθρακα. Συνεισφέρουν κατά ~1/3 στην οξύτητα της ατμόσφαιρας. Οι εκπομπές «θερμικών» NO_x μπορούν να μειωθούν με τη μείωση της θερμοκρασίας της καύσης.

Πρωτογενείς ρυπαντές: NO, NH₃, (NO+NO₂=NO_x)

Δευτερογενείς ρυπαντές: NO₂, HNO₃ (g), MNO₃

Υδροχλωρικό οξύ, HCl

Προέρχεται κυρίως από την καύση και την αποσύνθεση οργανοχλωριωμένων ενώσεων, μεταξύ των οποίων και πολλών πολυμερικών ουσιών.

Φυσική οξύτητα

Προέρχεται από φυσικές πηγές, όπως από τα ηφαίστεια.

Επιπτώσεις από την όξινη βροχή

- Μείωση του pH των νερών σε ποτάμια, λίμνες, ρυάκια. Διαπιστώθηκε πρώτη φορά στη δεκαετία του 50 από την εξαφάνιση ψαριών σε λίμνες της Σκανδιναβικής Χερσονήσου.
- Στα δέντρα και τη βλάστηση (λειχήνες, μύκητες κ.α.) οι επιπτώσεις είναι ιδιαίτερα σοβαρές σε pH<5,1. Στα δάση οι κύριες επιπτώσεις είναι η μικρότερη αύξηση των δένδρων, η μείωση του φυλλώματος, οι τραυματισμοί, και τελικά ή ολική καταστροφή των δένδρων. Εκτιμάται ότι ένα στα τέσσερα δένδρα στην Ευρώπη έχουν πάθει κάποιας μορφής βλάβη από την όξινη απόθεση.
- Στην υγεία των ανθρώπων είτε άμεσα (με επίδραση στο αναπνευστικό σύστημα) ή έμμεσα από την τροφική αλυσίδα.
- Στους υδρόβιους οργανισμούς για pH<5,5 (ιδιαίτερα ευαίσθητοι είναι οι μικροί υδρόβιοι οργανισμοί).
- Η όξινη βροχή έχει επιπτώσεις στην τροφική αλυσίδα ορισμένων ειδών γιατί διαλυτοποιεί και χάνονται από τα έδαφος ορισμένα θρεπτικά συστατικά. Συγχρόνως, μπορεί να διαλυτοποιήσει ορισμένα μέταλλα που μπορεί να είναι τοξικά σε ορισμένους μικροοργανισμούς, πουλιά και ζώα.

- Στα υλικά προκαλείται διάβρωση των μεταλλικών υλικών, φθορά ορισμένων δομικών υλικών (πέτρας, κονιαμάτων) και κυρίως των πολιτιστικών μνημείων (διαλυτοποίηση, γυψοποίηση) και καταστροφή προστατευτικών επικαλύψεων.
- Μείωση ορατότητας. Σε ατμοσφαιρική συγκέντρωση του διοξειδίου του θείου 0,1 ppmv, η ορατότητα μειώνεται στα 8 χιλιόμετρα.

1.4.3 Αιθαλομίχλη – Φωτοχημικό Νέφος (smog)

Το φωτοχημικό νέφος (ή νέφος του Los Angeles) είναι η «καφετιά-υποκίτρινη» ομίχλη που ρυπαίνει τις πόλεις, ιδίως τους καλοκαιρινούς και φθινοπωρινούς μήνες. Το κυριότερο συστατικό αυτού του νέφους είναι το όζον. Το είδος αυτό του νέφους δεν πρέπει να συνδέεται με το όξινο νέφος που οφείλεται στις υψηλές συγκεντρώσεις SO₂ (νέφος του Λονδίνου).

Το φαινόμενο οφείλεται κυρίως στις εκπομπές των NO_x (μαζί με πτητικές οργανικές ουσίες, κυρίως άκαυστους υδρογονάνθρακες), τα οποία προέρχονται κυρίως από τις εκπομπές των αυτοκινήτων. Αποτελεί σύνθετο πρόβλημα, που πλήττει κυρίως μεγάλες, ηλιόλουστες πόλεις με θερμό και ξηρό κλίμα. Απλουστευτικά οι κυριότερες αντιδράσεις μπορεί να γραφούν ως εξής:



Εκτός από το όζον, άλλα οξειδωτικά που παράγονται είναι το PAN (CH₃CO₃NO₂) και αλδεΐδες (RCHO, όπου R είναι μια ρίζα υδρογονάνθρακα, όπως η μεθυλική, CH₃). Το ενδιάμεσο προϊόν NO₂ δίνει το καφετί χρώμα στην ατμόσφαιρα. Σημαντικό ρόλο παίζει επίσης η παρουσία CO και CH₄, ενώ όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία τόσο μεγαλύτερη είναι και η παραγωγή του όζοντος. Τα προϊόντα του νέφους ερεθίζουν τα μάτια και επιδρούν αρνητικά στο αναπνευστικό σύστημα. Οι διάφοροι υδρογονάνθρακες έχουν σημαντικά διαφορετικό δυναμικό να δημιουργήσουν νέφος. Για παράδειγμα, το μεθάνιο δεν είναι καθόλου δραστικό, σε αντίθεση με το αιθυλένιο (C₂H₄) και το προπυλένιο (C₃H₆).

1.4.4 Θερμική ρύπανση

Θερμική ρύπανση είναι η αύξηση της θερμοκρασίας του αέρα ή του νερού από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, άμεσες ή έμμεσες [2]. Η θερμική ρύπανση του αέρα σχετίζεται με τις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου και την απόρριψη θερμότητας στην ατμόσφαιρα από διάφορες δραστηριότητες. Περισσότερο σοβαρή όμως και με άμεσες συνέπειες είναι η θερμική ρύπανση των νερών, με την απελευθέρωση ποσοτήτων ενέργειας με τη μορφή ραδιενεργού ακτινοβολίας και θερμότητας σε λίμνες, ποτάμια και ωκεανούς σε τέτοιο βαθμό που να επιδρούν στα υδάτινα οικοσυστήματα. Η μεταβολή της θερμοκρασίας των υδάτινων όγκων γίνεται βεβαίως σε κάποιο βαθμό φυσικά, με την αλλαγή των εποχών. Εκείνο που ανησυχεί είναι οι αλλαγές της θερμοκρασίας από ανθρωπογενείς δραστηριότητες.

Η θερμική ρύπανση των νερών προκαλείται κυρίως από τη διάθεση θερμών νερών που χρησιμοποιήθηκαν στα συστήματα ψύξης θερμικών και πυρηνικών σταθμών παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος και άλλων βιομηχανιών. Άλλες πηγές θερμικής ρύπανσης είναι η διάβρωση του εδάφους και η αποδάσωση κοντά στις ακτές (λόγω της μεγαλύτερης απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας από το θολό νερό), οι οποίες είναι έμμεσες πηγές, και οι αποστραγγίσεις νερών από κτήρια και ασφαλτοστρωμένους δρόμους και πεζοδρόμια, τα οποία γίνονται θερμότερα από το έδαφος.

Η αυξημένη θερμοκρασία των νερών μειώνει τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου, επιδρά στην ανάπτυξη και την αναπαραγωγική διαδικασία πολλών υδάτινων ειδών, μπορεί να προκαλέσει ασθένειες ακόμη και το θάνατο ψαριών λόγω του θερμικού αιφνιδιασμού (thermal shock) και επιδρά στη χλωρίδα των οικοσυστημάτων (με την είσοδο νέων ειδών και με την αύξηση ορισμένων φυκών και τη δημιουργία αναερόβιων συνθηκών). Συγχρόνως τα θερμά ρεύματα νερού περιέχουν συχνά ρυπαντές που επιδρούν άμεσα στο υδάτινο οικοσύστημα.

1.4.5 Άλλες μορφές ρύπανσης

- Επιφανειακά ορυχεία: ανοικτές «πληγές», σκόνη, θόρυβος. Απαιτείται να γίνει ανάπλαση του χώρου.
- Καθιζήσεις και πλημμύρες σε υπόγεια ορυχεία.
- Διυλιστήρια: οπτική ρύπανση, οσμές, κίνδυνος εκπομπής τοξικών ουσιών, κίνδυνος εκρήξεων και πυρκαγιάς κ.ά.

- Ατμοηλεκτρικές μονάδες: οπτική ρύπανση, οσμές, τοπική αλλαγή του κλίματος από τη θερμική ρύπανση και την υγρασία από τους πύργους ψύξης κ.ά.
- Μεταφορά πετρελαίου: κυρίως με θαλάσσια μέσα
 - Μεταξύ 1970 και 1986: 186 μεγάλες διαρροές πετρελαίου από πλοία
 - 1989: “Exxon Valdez”, Αλάσκα, 39.000 τόνοι αργού πετρελαίου στη θάλασσα.

1.5 Συμβατικές πηγές ενέργειας

1.5.1 Γαιάνθρακας

Ο άνθρακας (**γαιάνθρακας, κάρβουνο – coal**) αποτελεί οργανικό ορυκτό με κύρια συστατικά τον C και το H. Άλλα συστατικά είναι το O, το S, το N, καθώς και ορισμένες ανόργανες ουσίες. Ο όρος άνθρακας είναι γενικός και χρησιμοποιείται για υλικά με πολύ διαφορετικές ιδιότητες [2].

Οι γαιάνθρακες προέρχονται από την ενανθράκωση της φυτικής ύλης, και πολλά είδη γαιανθράκων δείχνουν ακόμη την ξυλώδη προέλευση τους. Ο βαθμός ενανθράκωσης τους είναι ανάλογος του χρόνου ενανθράκωσής τους, ο οποίος κυμαίνεται περίπου από 30 έως 350 εκατομμύρια χρόνια.

Η ταξινόμηση των διαφόρων τύπων άνθρακα γίνεται συνήθως με το βαθμό της ενανθράκωσης κάθε τύπου. Γενικά, εκτός από την τύρφη, τέσσερις είναι οι κυριότεροι τύποι ανθράκων:

- ο λιγνίτης (lignite, brown coal),
- υποπισσούχος ή υποβιτουμινούχος άνθρακας (subbituminous coal),
- πισσούχος ή βιτουμινούχος άνθρακας (bituminous coal) [λιθάνθρακας] και
- ανθρακίτης (anthracite), οποίος όμως δεν καίγεται.

Η εξόρυξη των γαιανθράκων, γίνεται είτε υπόγεια με το άνοιγμα στοών για την απόληψη του (περίπου το 40% εξορύσσεται με αυτό τον τρόπο), είτε επιφανειακά, μέθοδος πολύ αποδοτική για την πλειονότητα των λιγνιτών ή και της τύρφης, που όμως έχει σημαντικές επιπτώσεις για το περιβάλλον.

Τρεις είναι οι σημαντικότερες μέθοδοι αξιοποίησης των γαιανθράκων. Η κύρια διεργασία αξιοποίησης του άνθρακα είναι η καύση του για την παραγωγή θερμότητας ή ατμού, κυρίως σε ατμοηλεκτρικές μονάδες. Επίσης από την εποχή πριν

από την βιομηχανική επανάσταση ο άνθρακας μετατρέπεται σε κοκ για χρήση στα χαλυβουργεία. Υπάρχει επίσης πληθώρα άλλων διεργασιών, οι περισσότερες από τις οποίες δεν μπορούν να εφαρμοστούν ακόμη με αυστηρά οικονομικά κριτήρια, που μετατρέπουν τον άνθρακα σε χρήσιμα προϊόντα, κυρίως για εξηλεκτρικές χρήσεις. Οι κυριότερες από αυτές τις διεργασίες μετατροπής είναι η πυρόλυση, η υγροποίηση και η εξαερίωση. Οι διεργασίες αυτές δίνουν χρήσιμα στερεά, υγρά ή αέρια προϊόντα με υψηλότερη θερμική αξία από ότι ο άνθρακας, και λιγότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Περιβαλλοντικά προβλήματα

Ο άνθρακας είναι το λιγότερο καθαρό καύσιμο, λόγω κυρίως των εκπομπών οξειδίων θείου και αζώτου και σωματιδίων (ιπτάμενη τέφρα). Προβλήματα επίσης δημιουργούνται στο στάδιο της εξόρυξης (και κυρίως με τα επιφανειακά ορυχεία και τις καθιζήσεις), τις εκπομπές CO₂ και αιθάλης (επιπτώσεις στο αναπνευστικό σύστημα και στα μνημεία), την απόθεση-διάθεση της τέφρας. Μέρος της ιπτάμενης τέφρας μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία τσιμέντου και κεραμικών, ως εδαφικό πρόσθετο για μείωση της οξύτητας του εδάφους και στην παρασκευή συνθετικών ζεόλιθων. Η ιπτάμενη τέφρα από τα ελληνικά πεδία λιγνίτη κρίνεται ακατάλληλη για την τελευταία χρήση, επειδή περιέχει μεγάλο ποσοστό οξειδίου του ασβεστίου. Χρησιμοποιείται όμως στη βιομηχανία τσιμέντου, στην κεραμοποιία, στην οδοποιία και στην κατασκευή φραγμάτων.

1.5.2 Πετρέλαιο

Το πετρέλαιο αποτελεί την κυριότερη πηγή ενέργειας στο σύγχρονο κόσμο, αλλά και την πρώτη ύλη για την παραγωγή πληθώρας χημικών και φαρμακευτικών προϊόντων [2]. Το πετρέλαιο (αργό πετρέλαιο – crude oil) είναι ουσιαστικά ένα πολύπλοκο μίγμα αερίων, υγρών και στερεών υδρογονανθράκων (που περιέχουν όμως και μικρές ποσότητες οξυγόνου, θείου και αζώτου), το οποίο ανευρίσκεται σε πετρελαιοφόρα κοιτάσματα σε διάφορα μέρη του πλανήτη και κυρίως στην περιοχή της Μέσης Ανατολής. Τα κοιτάσματα αυτά έγιναν διαθέσιμα στον κόσμο σε χαμηλό κόστος μετά τον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο και διαφοροποίησαν τον τρόπο που ζούμε σήμερα. Συχνά αναφέρεται και ως «μαύρος χρυσός».

Κατά την επικρατέστερη θεωρία, το πετρέλαιο δημιουργήθηκε κατά την περίοδο πριν από 100-300 εκατομμύρια χρόνια, όταν θαλάσσιοι φυτικοί μικροοργανισμοί (μονοκύτταρα φυτά – φυτοπλαγκτόν) και μονοκύτταροι ζωικοί μικροοργανισμοί (ζωοπλαγκτόν) συσσωρεύτηκαν, εξαιτίας διαφόρων τοπικών συνθηκών, και εγκλωβίστηκαν με τα χρόνια σε υδάτινους ταμιευτήρες (λίμνες, ωκεανούς), σχηματίζοντας μια αναερόβια μαύρη λάσπη. Με το χρόνο το πάχος των θαλάσσιων οργανικών αποθέσεων μεγάλωσε, με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας και της πίεσης που επενεργούσε επάνω τους, σχηματίζοντας το πετρέλαιο.

Η ανάκτηση του πετρελαίου γίνεται με γεώτρηση στη τοποθεσία που έχουν επιλέξει οι γεωλόγοι. Η εξόρυξη του πετρελαίου γίνεται με διάφορους τρόπους και με διαφορετικό κόστος. Συνήθως διακρίνεται σε:

- *Πρωτογενής ανάκτηση (primary recovery)*. Η ανάκτηση αυτή βασίζεται στη φυσική ροή του πετρελαίου λόγω της πίεσης που επικρατεί στον ταμιευτήρα και στην άντληση.
- *Δευτερογενής ανάκτηση (secondary recovery)*. Η ανάκτηση αυτή βασίζεται στην πλημμύριση του κοιτάσματος με νερό ή στην εισαγωγή αερίου.
- *Τριτογενής ή προχωρημένη ανάκτηση (tertiary or enhanced recovery)*. Αποτελεί δαπανηρή μέθοδο και πραγματοποιείται με τη μείωση του ιξώδους του πετρελαίου που επιτυγχάνεται με θέρμανση με ατμό ή με εισαγωγή διοξειδίου του άνθρακα ή κατάλληλων τασιενεργών ουσιών.

Το αργό πετρέλαιο μετά την εξόρυξή του μεταφέρεται στα διυλιστήρια πετρελαίου για την αξιοποίηση των κλασμάτων του. Για την ασφαλή μεταφορά του είναι απαραίτητη η απομάκρυνση ορισμένων αερίων συστατικών του, όπως είναι το μεθάνιο, το αιθάνιο, το προπάνιο, το υδρόθειο κτλ. Η μεταφορά γίνεται με δύο κυρίως τρόπους, με αγωγούς πετρελαίου και με δεξαμενόπλοια.

Το αργό πετρέλαιο αποθηκεύεται σε δεξαμενές και υφίσταται μια φυσική διεργασία απομάκρυνσης ανόργανων αλάτων και κατόπιν οδηγείται στην ατμοσφαιρική στήλη απόσταξης για το διαχωρισμό του σε επιμέρους κλάσματα και την αναβάθμιση του πετρελαίου σε προϊόντα που θα ικανοποιούσαν τις ανάγκες του καταναλωτή. Η όλη διεργασία αναβάθμισης του πετρελαίου καλείται διύλιση (refining). Απόσταξη είναι η φυσική διεργασία του διαχωρισμού ουσιών ανάλογα με

την πτητικότητα τους (σημείο ζέσεως). Η διεργασία επιτελείται σε μία στήλη (ή πύργο) απόσταξης.

Τα διάφορα προϊόντα που λαμβάνονται από τη διύλιση του αργού πετρελαίου μπορούν να ταξινομηθούν στις εξής κατηγορίες :

- Καύσιμα μηχανών εσωτερικής καύσης (βενζίνη, ντίζελ, καύσιμα αεροπλάνων)
- Καύσιμα θέρμανσης (υγραέρια, ντίζελ θέρμανσης, μαζούτ)
- Μη καύσιμα προϊόντα (άσφαλτος, λιπαντικά, διαλύτες, κηροί κ.ά.)
- Τροφοδοσίες στην παραγωγή πετροχημικών (νάφθα, αερίελλαιο κ.ά.)

Λίγες αριθμητικά χώρες παράγουν τις μεγαλύτερες ποσότητες πετρελαίου, ενώ ακόμη λιγότερες είναι οι χώρες με κοιτάσματα που θα διαρκέσουν περισσότερο από 20 χρόνια από τώρα. Με οικονομικά κριτήρια έχει εξαντληθεί το 80% των αποθεμάτων. Εκτιμάται ότι παγκόσμια αποθέματα θα διαρκέσουν για περίπου 41 ακόμη χρόνια με τον τρέχοντα ρυθμό κατανάλωσης.

1.5.3 Φυσικό αέριο

Το φυσικό αέριο είναι ένα μίγμα υδρογονανθράκων (και μη καύσιμων αερίων) σε αέρια κατάσταση, το οποίο αποτελείται κυρίως από μεθάνιο. Συνήθως βρίσκεται σε ξεχωριστούς ταμιευτήρες στο φλοιό της γης ή εν διαλύσει στο πετρέλαιο. Η σύσταση του φυσικού αερίου στην έξοδο της γεώτρησης ποικίλλει σημαντικά τόσο ως προς τα συστατικά, όσο και ως προς τη συγκέντρωση αυτών των συστατικών και εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του κάθε ταμιευτήρα.

Το μεθάνιο (CH₄) είναι ένα άχρωμο και άοσμο, μη τοξικό αέριο. Γενικά, μεθάνιο σχηματίζεται κατά τη βακτηριακή αποσύνθεση της οργανικής ύλης, όπως συμβαίνει στους σύγχρονους χώρους υγειονομικής ταφής των απορριμμάτων. Η κυριότερη διεργασία σχηματισμού του είναι ο διαχωρισμός του από το πετρέλαιο. Καθώς το πετρέλαιο θερμάνθηκε σε υψηλές θερμοκρασίες μέσα στο φλοιό της γης, μερικά από τα μακρομόρια του διασπάστηκαν, δημιουργώντας μεθάνιο και άλλους ελαφρούς υδρογονάνθρακες («θερμογενές μεθάνιο»). Όσο βαθύτερα βρισκόταν το πετρέλαιο, τόσο μεγαλύτερος ήταν ο ρυθμός διάσπασης (και παραγωγής μεθανίου) λόγω των υψηλότερων θερμοκρασιών. Στη ουσία, σε εξαιρετικά μεγάλα βάθη όλοι οι

υδρογονάνθρακες έχουν διασπαστεί σε αέρια και εκεί βρίσκουμε βασικά μόνο φυσικό αέριο.

Συνήθως, το φυσικό αέριο περιέχει και μικρές ποσότητες από άλλους ελαφρούς υδρογονάνθρακες (αιθάνιο, προπάνιο και βουτάνιο) και, σπάνια, σε ακόμη μικρότερες συγκεντρώσεις πεντάνιο και εξάνιο. Σε κανονικές θερμοκρασίες οι δύο τελευταίοι υδρογονάνθρακες είναι υγροί με χαμηλό σημείο ζέσεως. Όμως, στις υψηλές θερμοκρασίες που απαντώνται μέσα στη γη, είναι σε αέρια κατάσταση και αποτελούν τμήμα του φυσικού αερίου. Εκτός από υδρογονάνθρακες, το φυσικό αέριο μπορεί να περιέχει διάφορα ανόργανα συστατικά, όπως άζωτο, αργό, ήλιο, διοξείδιο του άνθρακα και υδρόθειο.

Το φυσικό αέριο μεταφέρεται κυρίως με αγωγούς. Ένας τυπικός αγωγός φυσικού αερίου περιέχει αέριο σε πίεση 65 ατμοσφαιρών. Το αέριο κινείται με μία ταχύτητα 20-24 km/h. Οι αγωγοί εκτός του ότι είναι μία εύκολη λύση για την μεταφορά του, έχουν το πλεονέκτημα ότι αποτελούν και μια καλή αποθηκευτική λύση. Η διεθνής μεταφορά φυσικού αερίου γίνεται με κρυογονικά δεξαμενόπλοια. Το αέριο αποθηκεύεται ως υγρό σε χαμηλές θερμοκρασίες. Το μεθάνιο γίνεται υγρό στους -164°C σε ατμοσφαιρική πίεση. Παραμένει υγρό μέχρι τους -82°C και πίεση 46 atm. Το υγροποιημένο φυσικό αέριο LNG (liquefied natural gas) απαιτεί μόνο το 1/600 του όγκου του αερίου μεθανίου σε κανονικές συνθήκες.

Από πολλές πλευρές το φυσικό αέριο είναι ένα άριστο καύσιμο. Έχει την υψηλότερη θερμογόνο δύναμη από όλα τα ορυκτά καύσιμα. Είναι πολύ εύκολο να ελέγξουμε την παραγόμενη ενέργεια από την καύση, διότι οι καυστήρες φυσικού αερίου έχουν τη δυνατότητα άμεσης έναρξης ή σταματήματος. Το φυσικό αέριο είναι εντελώς καθαρό, δεν παράγει τέφρα (εκπομπές σωματιδίων) και δεν απαιτεί αποθηκευτικούς χώρους. Δεν χρειάζεται να κανονίζουμε περιοδικές λήψεις καυσίμου και έχουμε καύσιμο αμέσως μόλις ανοίξουμε μια βάνα.

Το φυσικό αέριο, λόγω των συγκριτικών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει σε σχέση με τους γαιάνθρακες και το πετρέλαιο, έχει πολλές και σημαντικές εφαρμογές.

Οι κύριοι τομείς που χρησιμοποιείται το φυσικό αέριο είναι:

- Ηλεκτροπαραγωγή.
- Συμπαγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας.
- Βιομηχανικός τομέας :
 - παραγωγή ακετυλενίου, χλωρομεθάνιου, διθειάνθρακα

- χρήση ως αέριο σύνθεσης για την παραγωγή κυρίως υδρογόνου
- Εμπορικός τομέας.
- Οικιακός τομέας.

1.5.4 Πυρηνική ενέργεια

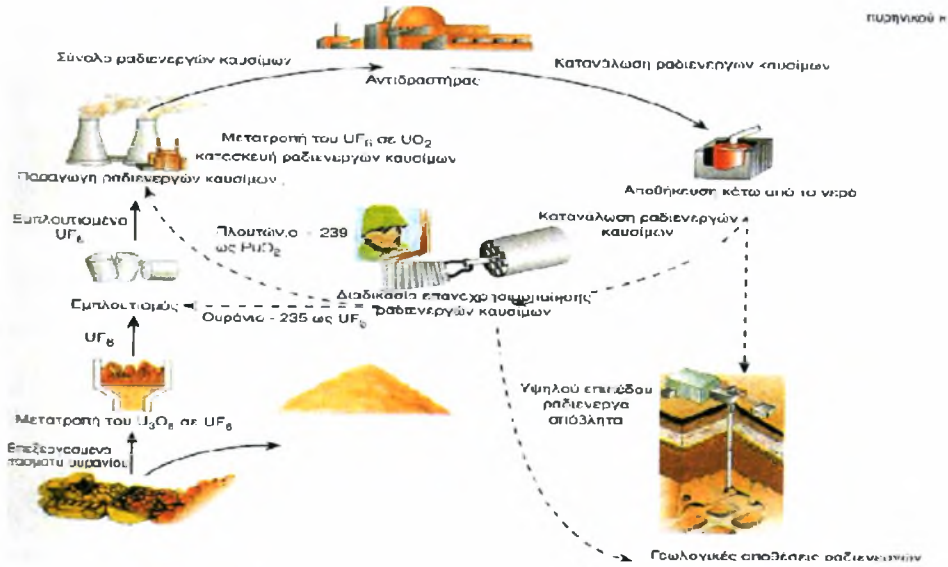
Πυρηνική ενέργεια είναι η ενέργεια που εκλύεται κατά τις πυρηνικές αντιδράσεις. Στην πράξη, ο όρος πυρηνική ενέργεια χρησιμοποιείται για να υποδηλώσει την ενέργεια που απελευθερώνεται σε τεράστιες ποσότητες κατά την πυρηνική σχάση, δηλαδή τη διάσπαση των πυρήνων ορισμένων ατόμων σε ελαφρότερους πυρήνες, ή κατά την πυρηνική σύντηξη, δηλαδή την ένωση πυρήνων με το σχηματισμό βαρύτερων [2].

Εκτός από την κύρια χρήση της ενέργειας αυτής για την παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος, η ενέργεια αυτή βρίσκει εφαρμογές και στη ναυσιπλοΐα (πολεμικά πλοία, υποβρύχια, παγοθραυστικά). Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω των εγκαταστάσεων αυτών σε παγκόσμιο επίπεδο ανερχόταν το 2005 σε 2771 TWh (που ισοδυναμούν σε 627 εκατ. TΠΠ), σημειώνοντας μία μικρή άνοδο, 0,6%, σε σχέση με το 2004 (BP Statistical Review, 2006). Η παραγόμενη αυτή ενέργεια αντιπροσώπευε το 17% της παγκόσμιας παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος (ή 6% της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας). Οι περισσότεροι πυρηνικοί αντιδραστήρες βρίσκονται στις Η.Π.Α. και ακολουθούν η Γαλλία και η Ιαπωνία. Η χρήση της πυρηνικής ενέργειας παραμένει αμφισβητούμενη στις περισσότερες χώρες, τόσο από πολιτική όσο και από επιστημονική-τεχνολογική σκοπιά. Τα κύρια επιχειρήματα των αντιπάλων της πυρηνικής ενέργειας είναι οι κίνδυνοι (τόσο για τον άνθρωπο, όσο και για το περιβάλλον) σε περίπτωση πυρηνικού ατυχήματος, καθώς και τα προβλήματα από τη διάθεση των ραδιενεργών αποβλήτων. Από την άλλη μεριά, οι υποστηρικτές της πυρηνικής ενέργειας αντιτείνουν ότι η μορφή αυτή της ενέργειας είναι η μόνη μορφή που μπορεί να συνεισφέρει σε μεγάλη κλίμακα στην αντιμετώπιση του φαινομένου του θερμοκηπίου.

Το ουράνιο είναι αρκετά διαδεδομένο στη γη. Είναι ένα μέταλλο τόσο κοινό όσο ο κασσίτερος ή ο ψευδάργυρος και ευρίσκεται στους περισσότερους βράχους αλλά και στη θάλασσα. Τα εκτιμημένα αποθέματα ουρανίου επίσης εξαρτώνται από το κόστος και τις τιμές. Οι τιμές επίσης εξαρτώνται και από την ένταση της εκμετάλλευσης. Αλλαγές σε κόστος ή τιμές μπορούν να αλλάξουν τις ποσότητες στον

πίνακα των αποθεμάτων. Στην παρούσα κατάσταση τα βεβαιωμένα αποθέματα φθάνουν για 50 ακόμα χρόνια, εάν χρησιμοποιηθούν σε συμβατικούς αντιδραστήρες.

Οι πιο κοινί τύποι εμπορικών αντιδραστήρων χρησιμοποιούν το νερό για



Σχήμα 1.3. Ο κύκλος του πυρηνικού καυσίμου (Tyller-Miller, 1999).

ψυκτικό και επιβραδυντή. Στις περιπτώσεις αυτές, κρισιμότητα (criticality), δηλαδή δυνατότητα να διατηρηθεί η πυρηνική αντίδραση, μπορεί να επιτευχθεί μόνον εάν το Ουράνιο είναι εμπλουτισμένο. Ο εμπλουτισμός αυξάνει το ποσοστό του σχάσιμου ισοτόπου ^{235}U περίπου 5 έως 6 φορές από 0,7% στο φυσικό ουράνιο. Ο εμπλουτισμός είναι μια φυσική διεργασία που συνήθως βασίζεται στη ελάχιστη διαφορά μάζας που έχουν τα δύο ισότοπα ^{235}U και ^{238}U . Ο εμπλουτισμός σήμερα σε βιομηχανική κλίμακα απαιτεί το ουράνιο να ευρίσκεται σε αέρια μορφή και επομένως χρησιμοποιείται το εξαφθορίδιο του ουρανίου (UF_6). Αυτή η ένωση είναι αέριο σε θερμοκρασία μόλις 56°C σε ατμοσφαιρική πίεση, αλλά εύκολα αποθηκεύεται σε χαλύβδινες φιάλες σαν υγρό ή και στερεό κάτω από υψηλότερη πίεση.

Όλα τα θέματα που αφορούν την εκμετάλλευση του ουρανίου, την προετοιμασία του, τη χρήση του και τη διαχείριση του καταναλωθέντος καυσίμου είναι γνωστά ως ο **κύκλος καυσίμου** (fuel cycle). Η πρόθεση στην πυρηνική τεχνολογία είναι να ανακυκλώνεται το αχρησιμοποίητο μέρος του καταναλωθέντος καυσίμου έτσι ώστε να τροφοδοτηθεί και πάλι με φρέσκο καύσιμο. Σε αντίθεση με το γαιάνθρακα, το ουράνιο δεν μπορεί να τροφοδοτηθεί αμέσως σε ένα σταθμό παραγωγής ενέργειας διότι θα πρέπει να καθαριστεί, να εμπλουτιστεί και να μετατραπεί σε ράβδους καυσίμου (βλ Σχήμα 1.3).

Μολονότι υπάρχει εμπειρία και σχετικά καλό ιστορικό ασφάλειας για την 50ετία λειτουργίας πυρηνικών σταθμών (σπουδαιότερο ατύχημα στο Chernobyl, 1986) το πιο αμφιλεγόμενο θέμα του πυρηνικού κύκλου σήμερα είναι η διαχείριση και διευθέτηση των ραδιενεργών κατάλοιπων. Τα πιο επικίνδυνα από αυτά είναι τα απόβλητα υψηλού επιπέδου και υπάρχουν δύο εναλλακτικές επιλογές για την διαχείρισή των:

- I. Η εκ νέου επεξεργασία του καμένου ή εξοδευμένου καυσίμου (spent fuel) με παραπέρα υάλωση και θάψιμο.
- II. Απ' ευθείας θάψιμο του καυσίμου που περιέχει υψηλά ποσά ραδιενέργειας σαν απόβλητο.

1.6 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

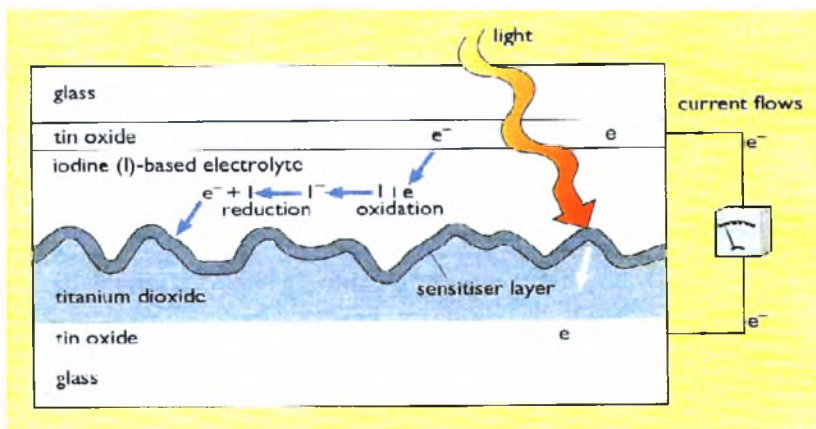
1.6.1 Ηλιακή ενέργεια

Ηλιακή ενέργεια είναι η ενέργεια που μεταφέρεται στη γη από τον ήλιο. Υπάρχει άμεση ηλιακή ενέργεια και έμμεση, με τη μορφή της βιομάζας, των ανέμων, της θερμότητας των ωκεανών κτλ. Η ενέργεια του ήλιου οφείλεται στις αντιδράσεις πυρηνικής σύντηξης που γίνονται στη μάζα του ήλιου, μετατρέποντας το υδρογόνο σε ήλιο με ρυθμό 4 εκατ. τόνους το δευτερόλεπτο. Η ανώτερη ατμόσφαιρα της γης δέχεται ετησίως περίπου $1,5 \times 10^{18}$ kWh ηλιακής ακτινοβολίας, ενέργεια που είναι μεγαλύτερη κατά 23.000 φορές από την ενέργεια που καταναλίσκει όλος ο πλανήτης. Η ηλιακή ακτινοβολία που προσπίπτει πάνω στην επιφάνεια της γης είναι μειωμένη κατά 60% περίπου, αλλά δεν παύει να είναι μια τεράστια ποσότητα ενέργειας. Η επιφάνεια της γης δέχεται άμεση και έμμεση ακτινοβολία (από σύννεφα, σκόνη κτλ), η οποία για την Ευρώπη αντιπροσωπεύει το 50% περίπου της συνολικής ακτινοβολίας.

Τα κυριότερα προβλήματα για την αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας αφορούν στη χρονική διακύμανση της ακτινοβολίας (κατά τη διάρκεια της ημέρας και του έτους), κάτι που κάνει απαραίτητη προϋπόθεση την ύπαρξη αξιόπιστων και αποδοτικών μεθόδων αποθήκευσης της ενέργειας αυτής, και στη μικρή ενεργειακή της πυκνότητα που κάνει αναγκαία τη δέσμευση μεγάλων επιφανειών. Η ανάπτυξη της ηλιακής ενέργειας και τεχνολογίας αποσκοπεί στην εύρεση των βέλτιστων μεθόδων για την αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας και στην ανάπτυξη συστημάτων που μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια απευθείας σε ηλεκτρική [2].

Οι κυριότερες τεχνολογίες για την αξιοποίηση της άμεσης ηλιακής ενέργειας είναι:

1. **Παθητικά συστήματα θέρμανσης-δροσισμού.** Ουσιαστικά εννοείται ο σχεδιασμός του κτιρίου και η επιλογή των υλικών για την όσο το δυνατόν μικρότερη ενεργειακή κατανάλωση.
2. **Μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε θερμότητα.** Τεχνολογίες για παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος, παραγωγής αφυαλατωμένου νερού, θέρμανσης χώρων και νερού και μαγείρεμα. Χρησιμοποιούνται ηλιακοί συλλέκτες, συγκεντρωτικοί και μη συγκεντρωτικοί.
3. **Φωτοηλεκτρικές μέθοδοι.** Περιλαμβάνουν το φωτοβολταϊκό, το θερμοηλεκτρικό και το θερμοιονικό φαινόμενο, με σημαντικότερο το πρώτο.
4. **Φωτοκαταλυτικές Μέθοδοι.** Φωτοκατάλυση (παραγωγή υδρογόνου), φωτοηλεκτροχημική μέθοδος (βλ. Σχήμα 1.4)



Σχήμα 1.4. Οι αρχές λειτουργίας του φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου Graetzel. Πηγή: Boyle2004.

1.6.2 Βιομάζα

Με τον όρο **βιομάζα** εννοούμε όλα τα υλικά (στερεά, υγρά ή αέρια) που περιέχουν άνθρακα και τα οποία μπορούν να μετατραπούν σε ενέργεια (βιοενέργεια). Τα υλικά αυτά μπορούν απευθείας να καούν για παραγωγή θερμότητας ή ισχύος ή να μετατραπούν σε **βιοκαύσιμα** (π.χ. ξυλάνθρακας, βιοντίζελ). Η βιομάζα μπορεί να προέρχεται είτε άμεσα από πρωτογενή πηγή (φυτά), είτε έμμεσα από τα αστικά, βιομηχανικά ή αγροτικά απόβλητα. Έτσι οι επιστήμονες θεωρούν ως βιομάζα την ξυλεία, τα υπολείμματα της ξυλείας (κλαδιά, πριονίδια κτλ.) και της επεξεργασίας φυτικών καρπών (ελαιών, καφέ, καλαμποκιού, άχυρου κτλ.), τα λύματα των πόλεων,

τα απορρίμματα και τα στερεά απόβλητα των κτηνοτροφικών μονάδων. Ο κλασικός ορισμός της βιομάζας είναι: η πρόσφατη οργανική ύλη που προέρχεται από τα φυτά ως αποτέλεσμα της φωτοσυνθετικής μετατροπής. Η ξυλεία και τα υπολείμματα δασοπονικών και αγροτικών δραστηριοτήτων αποτελούν το μεγαλύτερο και καλύτερα αξιοποιήσιμο μέρος της βιομάζας. Τα δάση και οι θαμνώνες αποτελούν το 92% της παραγόμενης βιομάζας. Η παραγόμενη ετησίως βιομάζα ανέρχεται περίπου σε $1,4 \times 10^{11}$ ΤΙΠ.

Γενικά, μόνο το 5% της συνολικής βιομάζας ενός φυτού κατάλληλο για τροφή. Υπάρχουν οι εξής εναλλακτικές λύσεις για το υπόλοιπο 95%: η καύση του για παραγωγή θερμότητας και η μετατροπή του σε στερεά, υγρά ή αέρια καύσιμα ή άλλα χρήσιμα υλικά.

Δεν υπάρχουν αξιόπιστες εκτιμήσεις για τη συμμετοχή της βιομάζας στην παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας και συχνά η βιομάζα δεν εμφανίζεται στην κατανάλωση πρωτογενούς ενέργειας μιας χώρας. Είναι γεγονός πάντως αδιαμφισβήτητο ότι σε πολλές αναπτυσσόμενες χώρες η βιομάζα καλύπτει το μεγαλύτερο ποσοστό των ενεργειακών αναγκών (π.χ. Νεπάλ, Αιθιοπία, Κένυα). Ακόμη και στις ανεπτυγμένες χώρες, η κατανάλωση βιοενέργειας δεν είναι αμελητέα και υπερβαίνει στο 3% της ενεργειακής κατανάλωσης. Ιδιαίτερα σε χώρες όπως η Σουηδία, η Αυστρία και οι Η.Π.Α., που χρησιμοποιούν εκτεταμένα την ξυλεία, το ποσοστό αυτό μπορεί να είναι αρκετά μεγαλύτερο.

Η προέλευση και τα είδη της βιομάζας συνοψίζονται στα εξής [2] :

- i. *Ποώδεις ενεργειακές καλλιέργειες*: αναφέρονται σε πολυετή φυτά με ετήσια συγκομιδή που ξεκινά ύστερα από 2-3 χρόνια (μπαμπού, γλυκό σόργο, μισχανθός κτλ.). Με τον όρο ενεργειακές καλλιέργειες εννοούμε τα φυτά τα οποία αναπτύσσονται ειδικά για να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα ή, κυρίως, να μετατραπούν σε βιοκαύσιμα.
- ii. *Δασικές ενεργειακές καλλιέργειες*. Ειδικές φυτείες που ξυλεύονται σε 5-8 χρόνια (υβριδική ιτιά, υβριδική λεύκη, σφενδάμη, ευκάλυπτος, συκομουριά κτλ.). Χρησιμοποιούνται κυρίως για παραγωγή θερμότητας (τηλεθέρμανση) και συμπαραγωγή (με προσθήκη σε άνθρακα) θερμότητας και ηλεκτρισμού.
- iii. *Αγροτικές καλλιέργειες* (ζαχαροκάλαμο, σόγια, ηλιόσπορος, κράμβη η ελαιοφόρος) για παραγωγή βιοελαίων, βιοαιθανόλης και βιομεθανόλης, σακχάρων και βιοαποικοδομήσιμων πλαστικών υλικών. Το «ενεργειακό»

- λεγόμενο ζαχαροκάλαμο και το καλαμπόκι αποτελούν τις πιο διαδεδομένες καλλιέργειες για παραγωγή βιοαιθανόλης.
- iv. *Υδατικές καλλιέργειες*: ορισμένα είδη φυκών και άλλα είδη της υδροπανίδας. Προς το παρόν χρησιμοποιούνται για παραγωγή εξειδικευμένων υλικών.
 - v. *Ξυλεία γενικά*, κλαδέματα, δασικά παραπροϊόντα (κλαδιά, πριονίδια κλπ.). Μπορούν να χρησιμοποιηθούν άμεσα για συμπαραγωγή.
 - vi. *Γεωργικά παραπροϊόντα* (καλαμπόκι, τσόφλια ρυζιού, άχυρα δημητριακών κτλ.)
 - vii. *Απορρίμματα-απόβλητα από τις βιομηχανίες τροφίμων* (χυμών, καφέ, πατάτας, ζάχαρης, ζύθου, γάλακτος, λιναρόσπορου κτλ.)
 - viii. *Παραπροϊόντα από επεξεργασία φυτών* (πυρηνόξυλο, βαμβακόσποροι, ζαχαροκάλαμο κτλ.)
 - ix. *Κτηνοτροφικά και πτηνοτροφικά κατάλοιπα* (κοπριά, παραγωγή βιοαερίου με αναερόβια ζύμωση)
 - x. *Οικιακά απορρίμματα* (απευθείας καύση, αναερόβια ζύμωση)
 - xi. *Οικιακά λύματα και απόβλητα* ορισμένων βιομηχανιών επεξεργασίας οργανικών ουσιών (χάρτου-black liquor, δέρματος κτλ.)

Οι τεχνολογίες αξιοποίησης της βιομάζας χωρίζονται σε δύο κατηγορίες :

- I. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει την **καύση της βιομάζας** (άμεση καύση της ακατέργαστης βιομάζας ή καύση ύστερα από κάποια φυσική κατεργασία της βιομάζας) και τη **μετατροπή της βιομάζας** σε άλλα αέρια, υγρά ή στερεά καύσιμα με θερμοχημικές ή βιοχημικές μεθόδους.
- II. Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν ορισμένες ειδικές καλλιέργειες που παράγουν σπόρους πλούσιους σε έλαια, τα οποία μπορούν να ληφθούν με σύνθλιψη των σπόρων και να χρησιμοποιηθούν ως έχουν ή ύστερα από εστεροποίηση για υποκατάσταση του ντίζελ (βιοντίζελ) ή για θερμαντικά έλαια. Αν τα έλαια χρησιμοποιηθούν ως έχουν δημιουργείται πρόβλημα με αποθέσεις άνθρακα στο σύστημα εισαγωγής του καυσίμου στις μηχανές ντίζελ. Τέτοια φυτά είναι η ελαιοκράμβη (rapeseed, *Brassica Campestris* – το πιο διαδεδομένο, βρίσκεται με το εμπορικό όνομα Canola στη Β. Αμερική), ο ηλιόσπορος, η σόγια κ.ά. Η θερμαντική αξία ορισμένων βιοελαίων είναι:

έλαιο κράμβης 40,5 MJ/kg, ηλιόσπορος 39,7 MJ/kg (για σύγκριση, ντίζελ 38,5 MJ/kg).

Παραγωγή αιθανόλης από καλαμπόκι

Διαδικασίες μετατροπής καλαμποκιού (ή άλλων αμυλούχων καρπών) σε καύσιμο:

- Τα κοτσάνια και οι κώνοι αλέθονται και αναμιγνύονται με νερό.
- Θερμαίνονται για μετατροπή του αμύλου σε σάκχαρα.
- Ζύμωση των σακχάρων σε αιθανόλη
- Απόσταξη για να ληφθεί η αιθανόλη και απομάκρυνση της υγρασίας
- Ανάμιξη της αιθανόλης με συμβατικά καύσιμα

Πλεονεκτήματα από την χρήση της βιομάζας

- Εναλλακτική μορφή ενέργειας, η οποία δεν συνεισφέρει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου.
- Εναλλακτικά καύσιμα, μη επηρεαζόμενα από την τιμή του πετρελαίου.
- Μείωση των αναγκών σε ορυκτά καύσιμα.
- Μείωση εκπομπών αερίων θερμοκηπίου (κυρίως CO₂), ελαχιστοποίηση εκπομπών CO (μόλις το 15% από τις αντίστοιχες εκπομπές των ορυκτών καυσίμων), HC, όξινων αερίων (καθόλου SO₂ και ελάχιστο NO_x, δηλαδή μείωση της όξινης βροχής). Λιγότερη τέφρα από τον άνθρακα.
- Μείωση όγκου των απορριμμάτων και των παραπροϊόντων των λυμάτων.
- Προστασία δασών από πυρκαγιές με ελεγχόμενη υλοτόμηση.
- Ανάπτυξη απομακρυσμένων αγροτικών περιοχών, συγκράτηση πληθυσμών.
- Δημιουργία νέων θέσεων εργασίας.

Μειονεκτήματα στην ανάπτυξη της βιομάζας

- Μεγάλο κόστος μεταφοράς. Αντιμετώπιση: μονάδες μετατροπής στο χώρο παραγωγής.
- Η αλόγιστη χρήση μπορεί να οδηγήσει σε «αποδάσωση».
- Κατά την ατελή καύση της ξυλείας παράγονται οργανικά σωματίδια, CO και οργανικά αέρια.
- Οι τεχνολογίες ακόμη είναι αντιοικονομικές.
- Η καύση της βιομάζας δημιουργεί ιπτάμενη τέφρα, η οποία πρέπει να συλλεχθεί και να διατεθεί κατάλληλα. Επίσης, απαιτείται κατάλληλη

επεξεργασία των υγρών που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό του βιοαερίου.

1.6.3 Αιολική ενέργεια

Ο άνεμος είναι μια πηγή ενέργειας που προέρχεται βασικά από τις διαφοροποιήσεις στην ατμοσφαιρική πίεση, οι οποίες από τη μεριά της οφείλονται στην άνιση θέρμανση της επιφάνειας της γης και της θάλασσας από τον ήλιο. Επομένως, η αιολική ενέργεια είναι έμμεση μορφή της ηλιακής ενέργειας και περίπου 1-2% της ηλιακής ακτινοβολίας που προσπίπτει στην επιφάνεια της γης μετατρέπεται σε άνεμο. Καθώς ο αέρας θερμαίνεται στις τροπικές ζώνες αρχικά ανυψώνεται στην ατμόσφαιρα και κατόπιν οδεύει χοντρικά προς τους πόλους. Η κίνηση αυτή της ατμόσφαιρας επηρεάζεται σημαντικά από την περιστροφή της γης, η επίδραση της οποίας είναι μεγαλύτερο στον ισημερινό και μηδενική στους πόλους, από την αναλογία της επιφάνειας της ξηράς προς την αντίστοιχη της θάλασσας, τα μορφολογικά χαρακτηριστικά της ξηράς (βουνά, πεδιάδες) και από εποχές του χρόνου [2].

Άνεμοι δημιουργούνται και σε τοπική κλίμακα με διάφορους μηχανισμούς, όπως η δημιουργία θαλάσσιας ή απόγειας αύρας και τα καθοδικά ρεύματα προς τις κοιλάδες από τα βουνά. Οι ταχύτητες του ανέμου διαφέρουν με το ανάγλυφο μιας περιοχής και ποικίλλουν σημαντικά με την εποχή και την ημέρα. Για να θεωρηθεί μια περιοχή κατάλληλη για την αξιοποίηση της αιολικής ενέργειας θα πρέπει η μέση ετήσια ταχύτητα του ανέμου (μετρούμενη 10 m από το έδαφος της γης) να είναι μεγαλύτερη από 4 m/s. Περιοχές στην Ελλάδα όπου λόγω της μεγάλης μέσης ετήσιας ταχύτητας των ανέμων μπορεί να αξιοποιηθεί η αιολική ενέργεια είναι τα νησιά του Αιγαίου και η Κρήτη.

Έχουν σχεδιαστεί και κατασκευαστεί δεκάδες συσκευές για την αξιοποίηση της αιολικής ενέργειας. Συνήθως οι συσκευές αυτές χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες: στις ανεμογεννήτριες με οριζόντιο άξονα και σε αυτές με κατακόρυφο άξονα. Και οι δυο τύποι βρίσκουν ευρεία εφαρμογή, με τους πρώτους βέβαια να κρατούν τα πρωτεία στην μετατροπή της αιολικής ενέργειας σε ηλεκτρικό έργο, σε παγκόσμιο επίπεδο. Οι λόγοι πολλοί, αλλά κυρίως η μεγαλύτερη απόδοση και των ανεμογεννήτριων με οριζόντιο άξονα, έναντι αυτών με κατακόρυφο.

Πλεονεκτήματα της αιολικής ενέργειας

- Οι ανεμογεννήτριες δεν εκπέμπουν αέριους ρύπους και δεν παράγουν στερεά, υγρά ή ραδιενεργά απόβλητα. Επομένως, η αιολική ενέργεια συμβάλλει σημαντικά στη μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου.
- Μειώνεται η εξάρτηση μιας χώρας από την εισαγόμενη συμβατική ενέργεια.
- Δεν καταναλώνεται νερό κατά την παραγωγή της ηλεκτρικής ενέργειας.
- Εξυπηρετούνται απομακρυσμένες και νησιώτικες περιοχές που δεν είναι διασυνδεδεμένες στο δίκτυο για παραγωγή ηλεκτρικής, ενέργειας, άντληση νερού, τηλεπικοινωνίες κτλ.

Μειονεκτήματα της αιολικής ενέργειας

- Αν και ο θόρυβος των ανεμογεννητριών δεν είναι μεγάλος έχουν καταγραφεί παράπονα από κατοίκους κοντά σε ανεμογεννήτριες.
- Χρήση γης.
- Ηλεκτρομαγνητική επίδραση ιδιαίτερα στο τηλεοπτικό σήμα της περιοχής και σε άλλα ηλεκτρομαγνητικά σήματα (λόγω ανάκλασης των σημάτων). Η επίδραση αυτή εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το υλικό των πτερυγίων.
- «Αισθητική» ρύπανση, κάτι που δεν μπορεί όμως να αποτιμηθεί ποσοτικά. Επίδραση στα πουλιά: διαταραχές στη συμπεριφορά τους από τη φυσική παρουσία των ανεμογεννητριών και θάνατοι πουλιών από τις συγκρούσεις στα πτερύγια.
- Διαλείπουσα λειτουργία.

1.6.4 Υδροηλεκτρική ενέργεια

Υδροηλεκτρική ενέργεια (ή υδροϊσχύς) είναι η ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται από την πτώση του νερού ποταμών ή λιμνών (φυσικών και τεχνητών) με τη βοήθεια υδροστροβίλων. Όπως και πολλές άλλες ΑΠΕ αποτελεί έμμεση ηλιακή ενέργεια [2]. Περίπου το ένα τέταρτο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στη γη καταναλώνεται στην εξάτμιση νερού. Οι υδρατμοί στην ατμόσφαιρα αντιπροσωπεύουν μία τεράστια ανανεώσιμη αποθήκη ενέργειας. Δυστυχώς, το μεγαλύτερο μέρος αυτής της ενέργειας δεν είναι διαθέσιμο για αξιοποίηση. Συμπυκνώνεται με τη μορφή νεφών και εξατμίζεται πάλι. Αλλά, ένα πολύ μικρό τμήμα, μόλις το 0,1% της συνολικής ανακυκλούμενης ενέργειας των υδρατμών-νερού, αποτελεί το διαθέσιμο δυναμικό της υδροϊσχύος.

Η εγκατεστημένη ισχύς των σημερινών υδροηλεκτρικών εγκαταστάσεων κυμαίνεται από μερικές εκατοντάδες Watt μέχρι και 12,5 MW. Οι εγκαταστάσεις αυτές ταξινομούνται ανάλογα:

- με την ενεργό υψομετρική διαφορά του νερού, σε χαμηλής (<15m), ενδιάμεσης (15-50m) και υψηλής υψομετρικής διαφοράς (>50m),
- την εγκατεστημένη ισχύ, μικρά Y/H (<10MW) και μεγάλα Y/H (>10MW)
- τον τύπο του υδροστροβίλου (στροβίλοι τύπου Francis, Kaplan και pelton)
- Με την τοποθεσία και τον τύπο του φράγματος και του ταμιευτήρα.

Πλεονεκτήματα της υδροηλεκτρικής ενέργειας

- Αποτελεί «αδανική» μορφή ενέργειας, είναι απόλυτα ανανεώσιμη
- Πολύ αποδοτική (απόδοση >85%)
- Αξιόπιστη μέθοδος (δεν υπεισέρχονται πολλά μηχανήματα), είναι διαθέσιμη όλο το χρόνο, δεν εκπέμπονται ρύποι και θερμικά απόβλητα και γενικά δεν έχει μεγάλη επίδραση στο περιβάλλον (εκτός από τη μεταβολή του τοπικού μικροκλίματος)
- Ευκολία και απλότητα χειρισμών. Οι Y/H σταθμοί αρχίζουν ή σταματούν να παράγουν ηλεκτρική ενέργεια πολύ γρήγορα. Απαιτούν ελάχιστο προσωπικό.
- Ενέργεια με το μικρότερο κόστος. Το κόστος εγκατάστασης αποτελείται βασικά από το κόστος διαμόρφωσης του χώρου και από το κόστος κατασκευής του φράγματος. Επιπλέον μπορούν να χρησιμοποιηθούν για αποθήκευση ενέργειας κατά τη διάρκεια της νύχτας που οι απαιτήσεις για ηλεκτρική ισχύ είναι μικρότερες (αντλησιοταμίευση).
- Σχετικά μεγάλη διάρκεια ζωής (2-10 φορές μεγαλύτερη συγκριτικά με τις μονάδες καύσης άνθρακα και τις πυρηνικές μονάδες).
- Βοηθούν στον έλεγχο και τη πρόληψη πλημμύρων.
- Σε ορισμένες περιπτώσεις δημιουργούν νέους υγροτόπους.
- Επιπλέον τα φράγματα λειτουργούν ως αποθήκες νερού για ύδρευση, άρδευση, πυροπροστασία, χώρους αναψυχής κτλ. Συχνά, οι άλλες χρήσεις περιορίζουν την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Μειονεκτήματα της υδροηλεκτρικής ενέργειας

- Χρονική διακύμανση της υδραυλικότητας (εποχιακή διαφοροποίηση και πολύχρονοι κύκλοι ξηρασίας).
- Αστοχία στην κατασκευή, καταστροφή φράγματος, ιδιαίτερα σε σειсмоγενείς περιοχές.
- Οπτική ρύπανση.
- Η αποθήκευση του νερού στο φράγμα μπορεί να μειώσει σημαντικά τη ροή ενός ποταμού προς τις εκβολές του λόγω της αυξημένης εξάτμισης στην μεγάλη υδάτινη επιφάνεια.
- Πρόκληση μικροσεισμικότητας και περιορισμένη αλλαγή του τοπικού κλίματος.
- Αλλαγή χρήσης γης, πλημμύριση μεγάλων καλλιεργήσιμων ή μη εκτάσεων, χωριών, πολιτισμικών μνημείων κτλ. για την κατασκευή της τεχνητής λίμνης, μετατόπιση κατοίκων, καταστροφή ενδιαιτημάτων αγρίων ζώων.
- Τα φράγματα εμποδίζουν αλιεύματα (όπως ο σολομός) να μεταναστεύσουν στα ανάντη των ποταμών για την αναπαραγωγή τους και θανατώνουν τα νεογνά του σολομού καθώς περνούν μέσα από τα φράγματα και τις υδροστροβίλους. Απαιτούνται ειδικές «σκάλες» σε κάθε φράγμα, τις οποίες μπορούν να υπερπηδήσουν τα ψάρια.
- Υπάρχει έντονη αντίδραση διεθνών περιβαλλοντικών οργανώσεων για μεγάλα εγχειρήματα που εγκυμονούν περιβαλλοντικά και κοινωνικά προβλήματα.

1.6.5 Γεωθερμική ενέργεια

Γεωθερμική ενέργεια είναι στην κυριολεξία η θερμότητα που εμπεριέχεται στη γη και η οποία δημιουργεί διάφορα γεωλογικά φαινόμενα. Όταν όμως μιλάμε για την εκμετάλλευση της, με τον όρο «γεωθερμική ενέργεια» εννοούμε το τμήμα της γήινης θερμότητας που βρίσκεται αποθηκευμένο με τη μορφή *θερμού νερού* ή *ατμού* σε ευνοϊκές γεωλογικές συνθήκες, περιορίζεται στα πρώτα τρία περίπου χιλιόμετρα από την επιφάνεια της γης και μπορούμε να το εκμεταλλευθούμε. Η ενέργεια αυτή βρίσκεται συνήθως περιορισμένη σε μία *γεωθερμική περιοχή ή πεδίο* (*geothermal area ή field*) με συγκεκριμένα επιφανειακά όρια. Ως *γεωθερμική χρήση* αναφέρεται η οικονομική εκμετάλλευση του ατμού ή των θερμών νερών, είτε αυτά ρέουν φυσικά, είτε βγαίνουν στην επιφάνεια μέσω γεώτρησης.

Πίνακας 1.2. Διάγραμμα Lindal [2].

Θερμ. (°C)	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ
250-	
200-	
180-	Εξάτμιση πυκνών διαλυμάτων. Ψύξη με απορρόφηση αμμωνίας. Χρήση στη βιομηχανία χάρτου.
170-	Παραγωγή βαρέος ύδατος με τη μέθοδο του H ₂ S
160-	Ξήρανση ξυλείας
150-	Παραγωγή αλουμίνιας με τη μέθοδο Bayer.
140-	Ξήρανση γεωργικών προϊόντων - κονσερβοποιία.
130-	Εξάτμιση στη βιομηχανία ζάχαρης. Απόληψη αλάτων με εξάτμιση. Νερό απεσταγμένο.
120-	Εξάτμιση-συμπύκνωση διαλυμάτων.
110-	Ξήρανση τσιμεντένιων στοιχείων.
100-	Ξήρανση οργανικών υλικών, φυκιών, λαχανικών κ.α. Πλύσιμο και ξήρανση μαλλιού.
90-	Ξήρανση ψαριών. Διεργασίες απόψυξης.
80-	Θέρμανση χώρων.
70-	Ψύξη (χαμηλότερη όριο).
60-	Καθαρισμός κτηνοτροφικών μονάδων. Θέρμανση θερμοκηπίων.
50-	Λουτροθεραπεία. Καλλιέργεια μανιταριών.
40-	Θέρμανση χώματος (για καλλιέργειες).
30-	Βιοαποικοδόμηση. Ζυμώσεις. Κολυμβητήρια. Χρήση σε μεταλλεία.
20-	Ιχθυοκαλλιέργειες

Κορεσμένος ατμός

Θερμό νερό

Παραγωγή ηλεκτρισμού με συμβατικό τρόπο

Ένα γεωθερμικό σύστημα αποτελείται από τρία κύρια συστατικά: μία πηγή θερμότητας, έναν ταμιευτήρα και το ρευστό, το οποίο είναι ο φορέας της θερμότητας. Η πηγή θερμότητας μπορεί να είναι είτε μια μαγματική διείδυση (με θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 600°C), η οποία έφθασε σε σχετικά μικρά βάθη (5-10 km), είτε η κανονική αύξηση της θερμοκρασίας με το βάθος. Ο ταμιευτήρας είναι ουσιαστικά ένα σύστημα θερμών διαπερατών πετρωμάτων από τα οποία τα κυκλοφορούντα ρευστά απάγουν θερμότητα. Το γεωθερμικό ρευστό είναι νερό, μετεωρικής προέλευσης τις περισσότερες φορές, σε υγρή ή σε αέρια φάση, κάτι που εξαρτάται από την πίεση και τη θερμοκρασία. Περιέχει σημαντικές ποσότητες συνήθως διαλυμένων στερεών ουσιών και αερίων, όπως διοξείδιο του άνθρακα και υδρόθειο.

Οι χρήσεις της γεωθερμίας χωρίζονται συνήθως σε **ηλεκτρικές** και σε **άμεσες χρήσεις** (electrical and direct uses), δηλαδή χρήσεις στις οποίες γίνεται εκμετάλλευση

της θερμότητας των ρευστών χωρίς να παραχθεί ενδιάμεσα ηλεκτρική ενέργεια. Οι κυριότερες χρήσεις της γεωθερμικής ενέργειας παρουσιάζονται επιγραμματικά στον Πίνακα 12.1, στο λεγόμενο διάγραμμα Lindal (1973). Στο διάγραμμα αυτό καταγράφονται παραδείγματα χρήσεων, δοκιμασμένων και πιθανών, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας των ρευστών.

Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την χρήση της γεωθερμίας

Η γεωθερμική ενέργεια θεωρείται «καθαρή», σε σύγκριση με την ενέργεια από την καύση ορυκτών καυσίμων, χωρίς βέβαια οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την εκμετάλλευσή της να είναι συχνά αμελητέες. Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις διαφέρουν από περιοχή σε περιοχή και από εφαρμογή σε εφαρμογή, μπορούν όμως να καταταχτούν ως εξής:

- **Χρήση Γης.** Το κύριο χαρακτηριστικό της γεωθερμικής ενέργειας είναι ότι απαντά σε ορισμένες μόνο περιοχές και η αξιοποίηση της αναγκαστικά γίνεται επιτόπου.
- **Αέρια Ρύπανση.** Η αέρια ρύπανση παρουσιάζει ίσως το μεγαλύτερο ενδιαφέρον από όλες τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που προέρχονται από την εκμετάλλευση της γεωθερμίας, κυρίως κατά την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από γεωθερμικά ρευστά υψηλής ενθαλπίας. Τα κυριότερα αέρια που εκπέμπονται είναι το ραδόνιο, το διοξείδιο του άνθρακα και το υδρόθειο, ενώ δεν εκπέμπονται καθόλου οξείδια του θείου και του αζώτου.
- **Υδάτινη και Θερμική Ρύπανση.** Η απόρριψη ενός γεωθερμικού νερού που περιέχει διαλυμένα άλατα από το οποίο έχει εξαχθεί η θερμότητα δημιουργεί συνήθως περιβαλλοντικό πρόβλημα, τόσο από την περιεκτικότητά του σε διάφορα χημικά συστατικά (αρσενικό, βόριο, φθόριο κλπ.), όσο και από την αρκετά πιο υψηλή θερμοκρασία του σε σχέση με τη θερμοκρασία των αποδεκτών. Έτσι συνήθως απαιτείται επεξεργασία και ψύξη των νερών προτού απορριφθούν, ενώ ως η περιβαλλοντικά περισσότερο αποδεκτή μέθοδος προβάλλει η επανεισαγωγή των νερών στον ταμιευτήρα.
- **Δημιουργία Μικροσεισμικότητας και Καθιζήσεις.** Με την επανεισαγωγή του υγρού στον ταμιευτήρα, αυτό δρα ως λιπαντικό για τα πετρώματα με αποτέλεσμα τη δημιουργία μικροσεισμών στην περιοχή. Από την άλλη μεριά, η αφαίρεση μεγάλων ποσοτήτων νερού από ένα γεωθερμικό πεδίο μπορεί να προκαλέσει ορισμένες φορές καθίζηση του εδάφους από λίγα εκατοστά μέχρι

μερικά μέτρα. Οι καθιζήσεις μπορούν να αποφευχθούν με την επανεισαγωγή των γεωθερμικών νερών στον ταμιευτήρα.

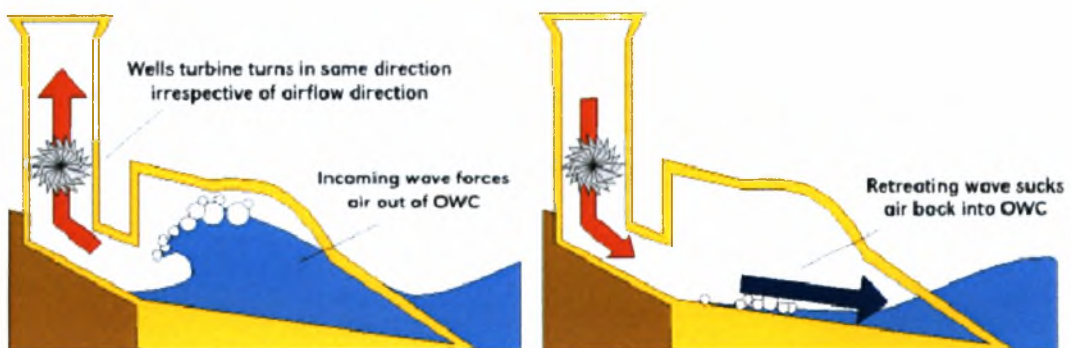
- **Διαρροές.** Ιδιαίτερα προβλήματα διαρροών μπορούν να υπάρξουν στα αρχικά στάδια αξιοποίησης του πεδίου, αν και μπορούν να ελαχιστοποιηθούν.
- **Θόρυβος.** Ο θόρυβος σε γεωθερμικές μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας δεν είναι μεγαλύτερος από το θόρυβο που προκαλείται σε συμβατικές μονάδες, ενώ σε εγκαταστάσεις χαμηλής ενθαλπίας ο θόρυβος είναι μηδαμινός.

1.6.6 Ενέργειες από την θάλασσα

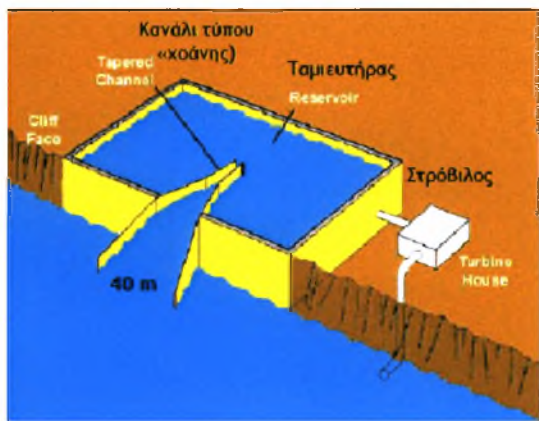
Η θάλασσα αποτελεί μια τεράστια πηγή ενέργειας. Οι κυριότερες μορφές ενέργειας που μπορούμε να αξιοποιήσουμε από αυτή την πηγή είναι [2]:

- Ενέργεια από τα κύματα (βλ. Σχήμα 1.5, Σχήμα 1.6 και Σχήμα 1.7).
- Παλιρροϊκή ενέργεια, (βλ. Σχήμα 1.8 και Σχήμα 1.9).
- Θερμική ενέργεια ωκεανών (Σχήμα 1.10).

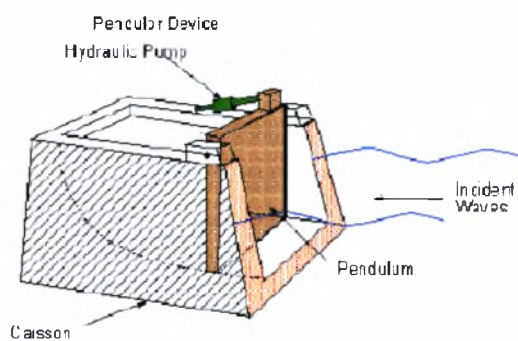
Άλλη μορφή ενέργειας από τη θάλασσα είναι η οσμωτική πίεση, με την αξιοποίηση των διαφορών στην αλατότητα μεταξύ των διαφόρων ωκεάνιων ρευμάτων. Με εξαίρεση την παλιρροϊκή ενέργεια, οι δύο άλλες πηγές ενέργειας αποτελούν έμμεση ηλιακή ενέργεια.



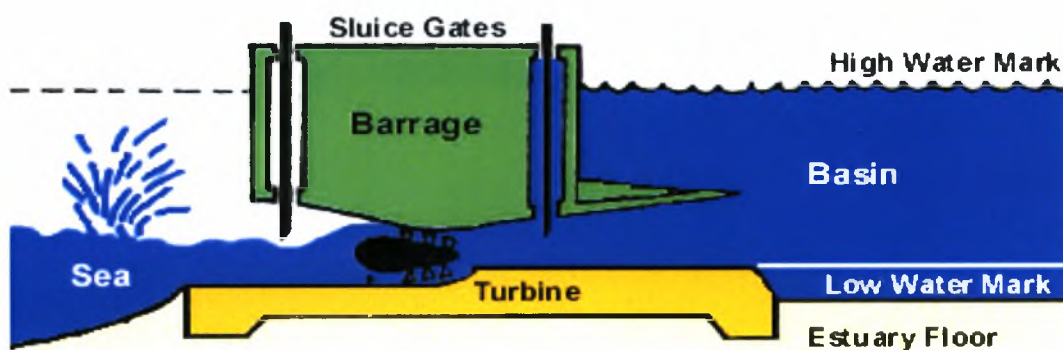
Σχήμα 1.5. Σχηματικό διάγραμμα της μεθόδου ταλαντευόμενης στήλης νερού [2].



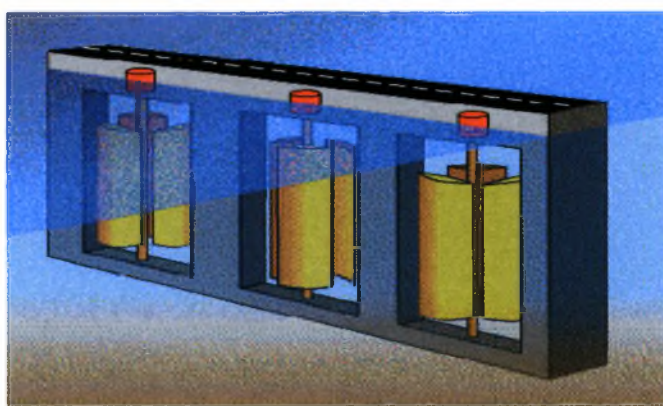
Σχήμα 1.6. Μέθοδος TAPCHAN [2].



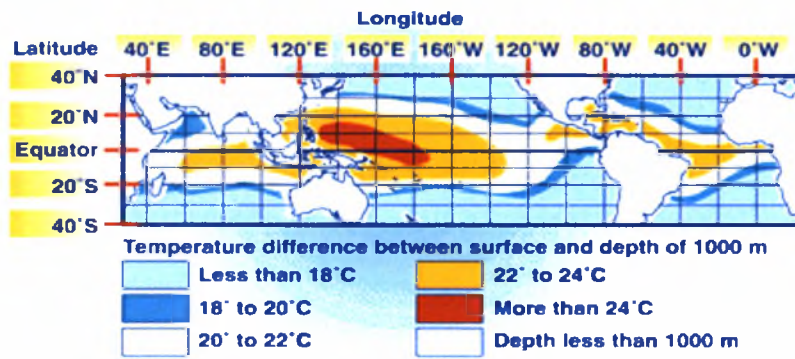
Σχήμα 1.7. Συσκευή τύπου «εκκρεμές» [2].



Σχήμα 1.8. Σύστημα παραγωγής ηλεκτρισμού από την άμπωτη (ebb generating system) με τη χρήση στροβίλου τύπου βολβού (bulb turbine) [2].



Σχήμα 1.9. Σχηματική παράσταση ενός παλιρροϊκού φράκτη σε λειτουργία. (Ένα τέτοιο σύστημα, 55 MWp, σχεδιάζεται για το San Bernadino Strait)[2].



Σχήμα 1.10. Περιοχές ωκεανών με θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ επιφανειακών και βαθιών νερών.[2]

1.7 Βιβλιογραφία

[1] “Home” a film by Yann Arthus – Bertrand, 2009

[2] Ν. Ανδρίτσος, «Ενέργεια και Περιβάλλον», Διδακτικές Σημειώσεις, Βόλος 2009

Κεφάλαιο 2^ο

Κυψελίδες Καυσίμου – Fuel Cells

Πίνακας περιεχομένων

2.1	Εισαγωγή	37
2.2	Κυψελίδες καυσίμου	37
2.2.1	Ιστορική Αναδρομή.....	37
2.2.2	Ανατομία Και Αρχή λειτουργίας	39
2.2.3	Θερμοδυναμική Ανάλυση	41
2.2.4	Ηλεκτροχημική Κινητική.....	43
2.2.5	Το φαινόμενο της υπέρτασης.....	44
2.2.6	Δυναμικό Κυψελίδας Καυσίμου	46
2.2.7	Πλεονεκτήματα Και Μειονεκτήματα Στην Χρήση Κυψελίδων Καυσίμου ..	47
2.2.8	Εφαρμογές.....	49
2.3	Είδη Κυψελίδων Καυσίμου	51
2.3.1	Εισαγωγή.....	51
2.3.2	Κυψελίδες Καυσίμου Ηλεκτρολύτη Πολυμερικής Μembrάνης (PEMFC).....	52
2.3.2.1	Ιστορική Αναδρομή	52
2.3.2.2	Αρχή Λειτουργίας.....	53
2.3.2.3	Εφαρμογές	54
2.3.3	Κυψελίδες Καυσίμου Ηλεκτρολύτη Στερεών Οξειδίων (SOFC)	55
2.3.3.1	Ιστορική Αναδρομή	55
2.3.3.2	Αρχή Λειτουργίας.....	56
2.3.3.3	Εφαρμογές	57
2.3.4	Κυψελίδες Καυσίμου Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων (MCFC)	58
2.3.4.1	Ιστορική Αναδρομή	58
2.3.4.2	Αρχή Λειτουργίας.....	59
2.3.4.3	Εφαρμογές	61
2.3.5	Κυψελίδες Καυσίμου Φωσφορικού Οξέος (PAFC).....	62
2.3.5.1	Ιστορική Αναδρομή	62
2.3.5.2	Αρχή Λειτουργίας.....	63
2.3.5.3	Εφαρμογές	64

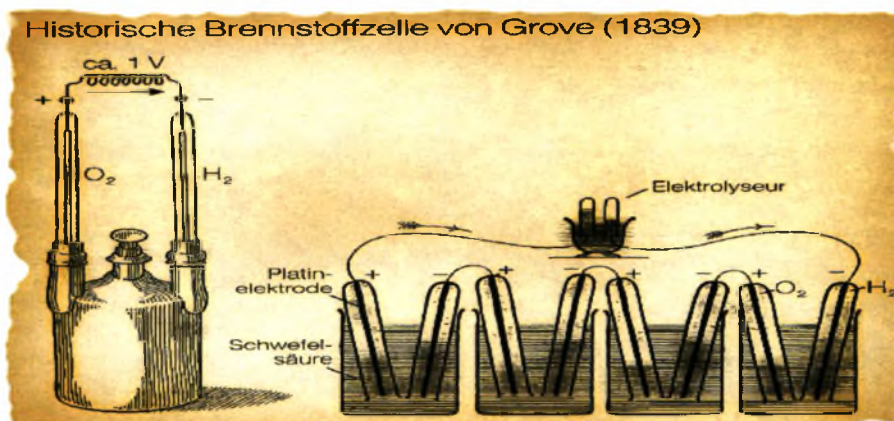
2.3.6	Αλκαλικές Κυψελίδες Καυσίμου (AFC).....	66
2.3.6.1	Ιστορική Αναδρομή	66
2.3.6.2	Αρχή Λειτουργίας.....	67
2.3.6.3	Εφαρμογές	68
2.3.7	Άλλα Είδη Κυψελίδων Καυσίμου.....	69
2.3.7.1	Κυψελίδες Άμεσης Τροφοδοσίας Μεθανόλης (DMFC)	69
2.3.7.2	Κυψελίδες Καυσίμου Κλειστού Βρόχου (RFC).....	71
2.3.7.3	Κυψελίδες Καυσίμου Ψευδαργύρου – Αέρα (ZAFC).....	72
2.3.7.4	Πρωτονιακές Κεραμικές Κυψελίδες Καυσίμου (PCFC).....	73
2.3.7.5	Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου (MFC).....	74
2.4	Βιβλιογραφία	75

2.1 Εισαγωγή

2.2 Κυψελίδες καυσίμου

2.2.1 Ιστορική Αναδρομή

Η ιστορία της κυψελίδας καυσίμου ανάγεται πίσω στο δέκατο ένατο αιώνα και οφείλεται στην εργασία του βρετανού δικαστή και επιστήμονα, Sir William Robert Grove, ο οποίος θεωρείται «πατέρας» των κυψελίδων καυσίμου. Τα πειράματά του το 1839 στην ηλεκτρόλυση - η χρήση της ηλεκτρικής ενέργειας για τον διαχωρισμό του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο - οδήγησαν στην πρώτη αναφορά της συσκευής που θα ονομαζόταν αργότερα κυψελίδα καυσίμου. Ο Grove σκέφτηκε ότι είναι δυνατό να αντιστραφεί η διαδικασία ηλεκτρόλυσης και να παραχθεί ηλεκτρική ενέργεια από την αντίδραση του οξυγόνου με το υδρογόνο. Για να εξετάσει αυτήν τη θεωρία εσώκλεισε δύο ηλεκτρόδια λευκόχρυσου σε χωριστά σφραγισμένα μπουκάλια: ένα που περιείχε υδρογόνο και ένα οξυγόνο. Όταν αυτά βυθίστηκαν σε αραιό θεικό οξύ, ένα ρεύμα άρχισε να ρέει μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων και σχηματίστηκε νερό στα μπουκάλια. Προκειμένου να αυξηθεί η παραγόμενη τάση, ο Grove συνδέωσε αρκετές από αυτές τις συσκευές στη σειρά και δημιούργησε την “μπαταρία αερίου” (“gas battery”).



Σχήμα 2.1. Η πρώτη κυψελίδα καυσίμου από τον Sir William Grove [13].

Η πρόσφατη ιστορία της κυψελίδας καυσίμου ξεκινά στις αρχές της δεκαετίας του '60. Μια αντιπροσωπεία της αμερικανικής κυβέρνησης, η εθνική αεροναυτική και διαστημική διοίκηση (NASA), έψαχναν έναν τρόπο να τροφοδοτήσουν μια σειρά επερχόμενων επανδρωμένων διαστημικών πτήσεων. Η NASA είχε αποκλείσει ήδη –

χρησιμοποιώντας- τις μπαταρίες δεδομένου ότι ήταν πάρα πολύ βαριές, την ηλιακή ενέργεια δεδομένου ότι ήταν πάρα πολύ ακριβή καθώς και την πυρηνική ενέργεια λόγω της επικινδυνότητάς της, με αποτέλεσμα να αναζητά μια εναλλακτική λύση. Η κυψελίδα καυσίμου θεωρήθηκε ως πιθανή λύση και η NASA ανάθεσε διάφορες ερευνητικές συμβάσεις για να αναπτύξει ένα πρακτικό σχέδιο εργασίας. Αυτή η αναζήτηση οδήγησε στην ανάπτυξη της πρώτης μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM). Το 1955, ο χημικός Willard Thomas Grubb, τροποποίησε περαιτέρω το αρχικό σχέδιο κυψελίδων καυσίμου με τη χρησιμοποίηση μιας σουλφονικής πολυστυρενικής μεμβράνης ανταλλαγής ιόντων, ως ηλεκτρολύτη. Τρία χρόνια αργότερα ένας άλλος Γερμανός χημικός, ο Leonard Niedrach, επινόησε έναν τρόπο απόθεσης λευκόχρυσου πάνω σε αυτήν τη μεμβράνη, η οποία έγινε γνωστή ως "κυψελίδα καυσίμου Grubb- Niedrach" και χρησιμοποιήθηκε στο διαστημικό πρόγραμμα Gemini. Αυτή ήταν η πρώτη εμπορική χρήση των κυψελίδων καυσίμου [16].

Τέλος, στη δεκαετία του 1990, πάνω από 150 έτη μετά από τα πειράματα του Groove, η υπόσχεση της ανέξοδης, καθαρής, ανανεώσιμης ενέργειας άρχισε να γίνεται πραγματικότητα καθώς οι πρώτες βιώσιμες κυψελίδες καυσίμου παρουσιάστηκαν. Οι τεχνικές σημαντικές ανακαλύψεις κατά τη διάρκεια της



Σχήμα 2.2. Το πρώτο λεωφορείο με fuel cells από την Ballard το 1993 [22].



Σχήμα 2.3. Το πρώτο αυτοκίνητο με fuel cells από την Ballard [22].

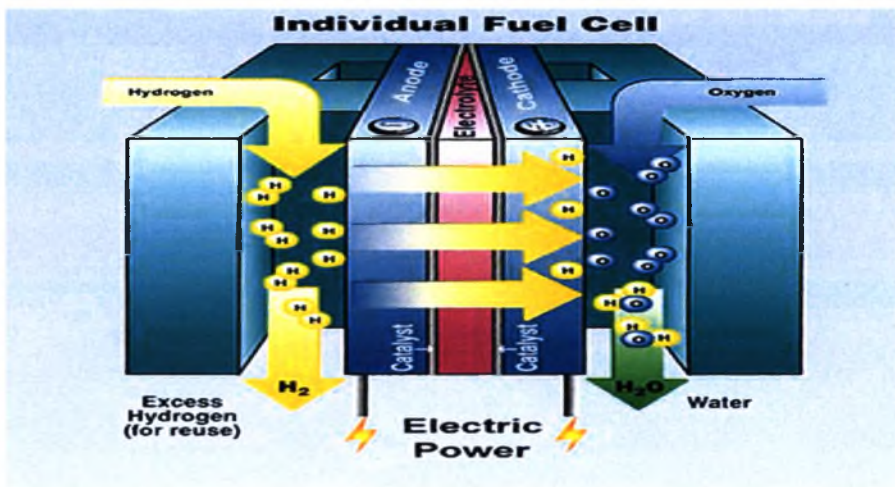
δεκαετίας περιέλαβαν την κατασκευή του πρώτου οχήματος κυψελίδας καυσίμου (fuel cell-powered) το 1993 από την καναδική επιχείρηση Ballard. Δύο έτη αργότερα μια συστοιχία κυψελίδων καυσίμου με μια πυκνότητα ισχύος 1 kW ανά λίτρο δημιουργήθηκε από τις Ballard και Daimler-Benz.

Αυτές οι εξελίξεις προετοίμασαν το έδαφος για την εμπορευματοποίηση των κυψελίδων καυσίμου όπως τις ξέρουμε σήμερα. Τις τελευταίες δεκαετίες έχουμε δει κυψελίδες καυσίμου να εγκαθίστανται σε νοσοκομεία, σχολεία και πολλές από τις σημαντικότερες αυτοκινητοβιομηχανίες να έχουν παρουσιάσει πρωτότυπα

αυτοκίνητα τροφοδοτούμενα από κυψελίδες καυσίμου. Οι δοκιμές λεωφορείων με κυψελίδες καυσίμου έχουν πραγματοποιηθεί στο Σικάγο και το Βανκούβερ καθώς και σε άλλες πόλεις στη Βόρεια Αμερική και την Ευρώπη.

2.2.2 Ανατομία Και Αρχή λειτουργίας

Οι κυψελίδες καυσίμου είναι ένα ηλεκτροχημικό σύστημα μετατροπής ενέργειας, που μετατρέπει την χημική ενέργεια από ένα συμβατικό καύσιμο, απ' ευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια (συνεχές ρεύμα). Η βασική αρχή λειτουργίας δίνεται στο Σχήμα 2.4. Μια κυψελίδα καυσίμου περιλαμβάνει δύο πορώδη ηλεκτρόδια, που βρίσκονται συνδεδεμένα εκατέρωθεν ενός ηλεκτρολύτη. Η άνοδος είναι το ηλεκτρόδιο όπου πραγματοποιείται η οξείδωση του καυσίμου, ενώ η κάθοδος είναι το ηλεκτρόδιο όπου γίνεται η αναγωγή του οξειδωτικού μέσου το οποίο συνήθως είναι το οξυγόνο (ή γενικότερα ο αέρας). Τα ηλεκτρόδια συνδέονται με εξωτερικό κύκλωμα μέσω του οποίου κινούνται τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται κατά την οξείδωση του καυσίμου στην άνοδο.

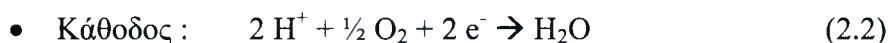
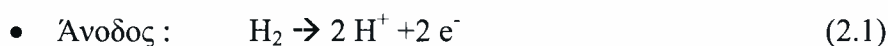


Σχήμα 2.4. Αναπαράσταση της βασικής δομής και λειτουργίας του κελίου καυσίμου [12].

Στην τυπική μορφή μίας κυψελίδας καυσίμου, το υδρογόνο τροφοδοτείται στο τμήμα της ανόδου και το οξυγόνο στο τμήμα της καθόδου. Αυτά αντιδρούν προς παραγωγή νερού, μέσω μιας συνολικής χημικής ωθούσας δύναμης με ταυτόχρονη έκλυση θερμότητας. Αυτή η χημική αντίδραση παρεμποδίζεται από τον ηλεκτρολύτη που διαχωρίζει το καύσιμο από το οξειδωτικό. Ο ηλεκτρολύτης λειτουργεί ως φράγμα στη διάχυση του καυσίμου και του οξειδωτικού αλλά επιτρέπει την μεταφορά ιόντων. Έτσι, αν για παράδειγμα ο ηλεκτρολύτης άγει πρωτόνια, το υδρογόνο θα οξειδωθεί

στην άνοδο προς σχηματισμό πρωτονίων και ηλεκτρονίων. Τα πρωτόνια, αφού διέλθουν μέσω του ηλεκτρολύτη, αντιδρούν στην κάθοδο με το οξυγόνο και τα ηλεκτρόνια, τα οποία μετακινούνται από την άνοδο στην κάθοδο μέσω του ηλεκτρικού κυκλώματος. Η ροή του ιοντικού φορτίου μέσω του ηλεκτρολύτη πρέπει να εξισορροπείται από τη ροή των ηλεκτρονίων και να είναι ακριβώς αυτή η ισορροπία που παράγει την ηλεκτρική ενέργεια.

Στο σύνολο της η παραπάνω διεργασία περιγράφεται από τις ακόλουθες αντιδράσεις :



Η ταξινόμηση των διαφόρων τύπων κελίων καυσίμου που έχουν αναπτυχθεί έως σήμερα γίνεται με βάση τον τύπο του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται και μέσω του οποίου ανάλογα με την περίπτωση είναι δυνατό να μετακινηθούν πρωτόνια, οξειδία, υδροξύλια ή ανθρακικά ιόντα. Το κύριο χαρακτηριστικό του ηλεκτρολύτη είναι ότι άγει ιόντα, όποτε είναι σαφές ότι επιθυμείται υψηλή ιοντική αγωγιμότητα. Επιπλέον, το γεγονός ότι λειτουργεί ως φράγμα μεταξύ καυσίμου και οξειδωτικού, καθιστά αναγκαία τη χαμηλή διαπερατότητα του και από τις δύο ουσίες. Επίσης, πρέπει να έχει χαμηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα γιατί σε αντίθετη περίπτωση η κυψελίδα καυσίμου θα βραχυκυκλώσει. Επιπλέον, θα πρέπει να είναι χημικά σταθερή σε ένα ευρύ φάσμα συνθηκών λειτουργίας έτσι ώστε να υπάρχει ευελιξία και καλή μηχανική αντοχή όσον αφορά στις θερμικές καταπονήσεις. Η ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη εξαρτάται έντονα από τη θερμοκρασία και είναι διαφορετική για κάθε υλικό, συνεπώς η θερμοκρασία λειτουργίας του θα καθορίζεται άμεσα από το υλικό παρασκευής του.

Τέλος, πολύ σημαντικό ρόλο στη λειτουργία του καταλύτη παίζουν τα ηλεκτρόδια. Στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις οξείδωσης του καυσίμου και αναγωγής του οξυγόνου. Τα ηλεκτρόδια είναι λεπτά φύλλα από πορώδες υλικό πάνω στα οποία έχει επιστρωθεί με διάφορες τεχνικές ο καταλύτης που επιταχύνει τις χημικές αντιδράσεις. Αποτελούνται από υλικά ιοντικά και ηλεκτρονιακά αγωγά αφού από αυτά διέρχονται και τα ιόντα με κατεύθυνση προς ή από τον ηλεκτρολύτη και τα ηλεκτρόνια με κατεύθυνση από ή προς το

κύκλωμα. Είναι έκδηλο ότι τα υλικά αυτά πρέπει να είναι ηλεκτροχημικά ενεργά και σταθερά τόσο σε αναγωγικό όσο και σε οξειδωτικό περιβάλλον.

2.2.3 Θερμοδυναμική Ανάλυση

Κατά την διεργασία παραγωγής δυναμικού σε μία κυψελίδα καυσίμου, η θερμοκρασία παραμένει σχεδόν σταθερή και γι' αυτό η διεργασία αυτή θεωρείται προσεγγιστικά ισοθερμοκρασιακή. Το μεγαλύτερο μέρος της χημικής ενέργειας των αντιδρώντων μετατρέπεται σε ηλεκτρική, αφού δεν καταναλώνεται για την αύξηση της θερμοκρασίας. Η παραπάνω ανάλυση φανερώνει ότι οι κυψελίδες καυσίμου δεν υπακούν στον περιορισμό του Carnot, σχετικά με τη θεωρητικά μέγιστη θερμοκρασία, όπως συμβαίνει στις συμβατικές θερμικές μηχανές.

Η θερμική απόδοση των όλων θερμικών μηχανών δίνεται από την σχέση :

$$\eta_{th} = W_{net} / Q_{in} \quad (2.4)$$

όπου W_{net} το καθαρό έργο που παράγεται και Q_{in} η συνολική ενέργεια που δίνεται στην μηχανή από το καύσιμο.

Η μέγιστη, θεωρητικά, θερμική απόδοση μίας μηχανής καθορίζεται από τον θεωρητικά αντιστρεπτό κύκλο του Carnot :

$$\eta_{th,Carnot} = 1 - (T_L / T_H) \quad (2.5)$$

όπου T_L, T_H η χαμηλότερη και η υψηλότερη θερμοκρασία αντίστοιχα.

Όλες οι συμβατικές θερμικές μηχανές έχουν βαθμό απόδοσης μικρότερο από τον αντίστοιχο βαθμό απόδοσης του Carnot και αυτό συμβαίνει διότι στην πραγματικότητα υπάρχουν αναντιστρεπτότητες οι οποίες εντοπίζονται κυρίως κατά την διαδικασία της καύσης, λόγω των απωλειών κατά την μετατροπή της χημικής ενέργειας του καυσίμου σε θερμότητα καθώς και στην τριβή που παρουσιάζεται στο κινητά μέρη των θερμικών μηχανών. Στις κυψελίδες καυσίμου όμως δεν υπάρχουν κινητά μέρη, όπως αναφέρθηκε ήδη, και η διεργασία είναι σχεδόν ισοθερμοκρασιακή, πράγμα που σημαίνει ότι η απόδοση μιας κυψελίδας καυσίμου θα είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτή των συμβατικών μηχανών αλλά και πιο συγκεκριμένα μεγαλύτερη από αυτή που ορίζει ο αντιστρεπτός κύκλος του Carnot.

Σε μία κυψελίδα καυσίμου το μέγιστο έργο, $W_{max, cell}$, δίνεται από τη σχέση :

$$W_{max, cell} = - \Delta G \quad (2.6)$$

όπου ΔG η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs μεταξύ των προϊόντων και των αντιδρώντων.

Το ηλεκτρικό έργο, W_{cell} που παράγεται και οφείλεται στην κίνηση των ηλεκτρονίων εξαιτίας μίας διαφοράς δυναμικού E , μεταξύ των ηλεκτροδίων δίνεται από την σχέση :

$$W_{\text{cell}} = n_e * F * E \quad (2.7)$$

όπου n_e ο αριθμός των μεταφερόμενων ηλεκτρονίων ανά mol και F η σταθερά του Faraday (= 96484.6 Cb/mol).

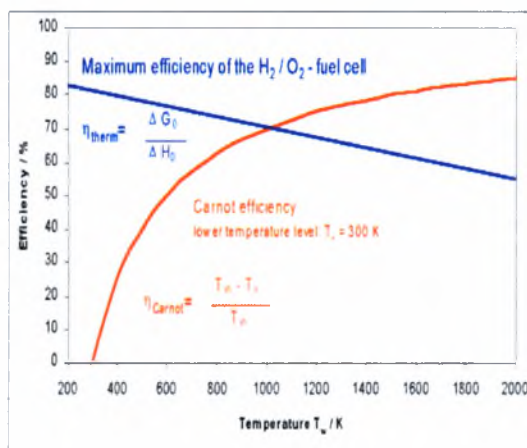
Από τις παραπάνω σχέσεις προκύπτει ότι η απόδοση των κελιών καυσίμου δίνεται τελικά απο τη σχέση :

$$\eta_{\text{th,cell}} = n_e * F * E / \text{HHV} \quad (2.8)$$

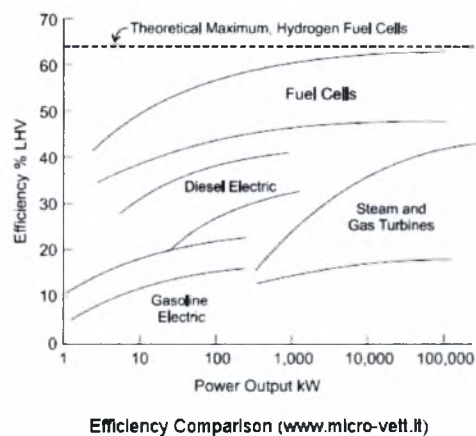
όπου HHV η μέγιστη θερμογόνος δύναμη του καυσίμου.

Επιπλέον η μέγιστη θερμική απόδοση μιας κυψελίδας καυσίμου δίνεται όταν το δυναμικό E είναι το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος E^0 , το οποίο προκύπτει στην κατάσταση ισορροπίας, όταν δεν υπάρχει όμως παραγωγή ισχύος και δίνεται από την σχέση :

$$\eta_{\text{th,cell,max}} = n_e * F * E^0 / \text{HHV} \quad (2.9)$$



Σχήμα 2.5. Σύγκριση της απόδοσης του κελίου καυσίμου και της θερμικής μηχανής του Carnot [23].



Σχήμα 2.6. Σύγκριση των αποδόσεων των θερμικών μηχανών με τα κελία καυσίμου [24].

Όλα τα παραπάνω είναι σχέσεις που εξέρχονται χρησιμοποιώντας τον 1^ο νόμο της θερμοδυναμικής. Αν χρησιμοποιήσουμε όμως τον 2^ο νόμο της θερμοδυναμικής, η απόδοση μιας θερμικής μηχανής εκφράζει το ποσοστό του έργου που χάνεται κατά τη διαδικασία παραγωγής ενέργειας από αναντιστρεπτότητες. Ουσιαστικά είναι ένα μέτρο σύγκρισης της πραγματικής συσκευής με την θεωρητικά αντιστρεπτή.

Οι κυψελίδες καυσίμου, σύμφωνα με τον 2° Νόμο έχουν απόδοση :

$$\eta_{\text{cell,II}} = W_{\text{act}} / W_{\text{rev}} = E / E^{\circ} \quad (2.10)$$

όπου E και E° το δυναμικό κλειστού και ανοιχτού κυκλώματος αντίστοιχα. Στο Σχήμα 2.5, δίνεται η θερμοδυναμική απόδοση των κυψελίδων καυσίμου και η απόδοση σύμφωνα με τον κύκλο του Carnot για τις θερμικές μηχανές και στο Σχήμα 2.6 συγκρίνονται οι αποδόσεις των περισσοτέρων θερμικών μηχανών με τις κυψελίδες καυσίμου.

2.2.4 Ηλεκτροχημική Κινητική

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις μπορούν να χωριστούν σε καθοδικές και ανοδικές. Στις καθοδικές αντιδράσεις τα ηλεκτρόνια από την κάθοδο κινούνται προς την άνοδο, προκαλώντας καθοδικό ρεύμα, I_c . Ενώ στις ανοδικές αντιδράσεις, αναπτύσσεται ανοδικό ρεύμα, I_a , από την οξείδωση στην άνοδο, λόγω των ηλεκτρονίων που αποβάλλονται από τις ηλεκτρενεργές ουσίες στην άνοδο.

Το δυναμικό που παράγεται από ένα κελί καυσίμου κατά τη πραγματοποίηση της αντίδρασης :



δίνεται από την εξίσωση του Nernst :

$$E = E_0 - (RT / n_e F) \ln(P_M^m P_N^n / P_A^a P_B^b) \quad (2.12)$$

όπου E_0 το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, που είναι και το μέγιστο δυναμικό που παράγει το κελί σε κατάσταση ισορροπίας και P_i^j , οι μερικές πιέσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων.

Η διαφορά δυναμικού $E - E_0$ ονομάζεται υπέρταση, συμβολίζεται με η και ανάλογα με το ηλεκτρόδιο που εμφανίζεται διακρίνεται σε ανοδική (θετική) υπέρταση και σε καθοδική (αρνητική) υπέρταση.

Η πυκνότητα του ρεύματος σε μια κυψελίδα καυσίμου μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει της υπέρτασης, μέσω της εξίσωσης Butler – Volmer, που αποτελεί θεμελιώδη σχέση της ηλεκτροχημικής κινητικής και δίνεται από την παρακάτω εξίσωση :

$$I = I_0 [\exp(-n\beta F\eta / RT) - \exp(n(1-\beta)F\eta / RT)] \quad (2.13)$$

όπου β είναι ο συντελεστής μεταφοράς φορτίου ($0 < \beta < 1$), με n ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μετέχουν στην αντίδραση, η η υπέρταση και I_0 , το ρεύμα ανταλλαγής.

- Για μικρές τιμές τις υπέρτασης ($\eta < 10 \text{ mV}$), η πυκνότητα του ρεύματος μετασχηματίζεται στη μορφή :

$$I = (I_0 n F \eta) / RT \quad (2.14)$$

- Για μεγάλες τιμές υπέρτασης ($\eta > 120 \text{ mV}$), η εξίσωση (2.13) μπορεί να προσεγγιστεί ικανοποιητικά από την εξίσωση Tafel :

$$\eta = a + b \log I$$

- για καθοδικές υπερτάσεις :

$$a = 2.303 RT \log I_0 / \alpha nF \quad \text{και} \quad b = -2.303 RT \log I_0 / \alpha nF \quad (2.15)$$

- για ανοδικές υπερτάσεις :

$$a = -2.303 RT \log I_0 / (1-\alpha)nF \quad \text{και} \quad b = 2.303 RT \log I_0 / (1-\alpha)nF \quad (2.16)$$

Η εξίσωση Tafel δείχνει ότι η χαμηλή κινητική της αντίδρασης στις κυψέλες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας συνεισφέρει στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος E_0 κατά μια ποσότητα :

$$E - E_0 \approx b \log I_0 \quad (2.17)$$

2.2.5 Το φαινόμενο της υπέρτασης

Ορισμός : Υπέρταση ονομάζεται η απόκλιση από το αντιστρεπτό δυναμικό ή δυναμικό ισορροπίας (δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος) που οφείλεται σε διάφορες αναντιστρεπτότητες κατά τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου. Όπως είπαμε και παραπάνω δίνεται από την σχέση :

$$\eta = E - E_0 \quad (2.18)$$

Χαρακτηρίζεται ως ανοδική όταν η πυκνότητα του ρεύματος είναι θετική ($E > E_0$) και ως καθοδική όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι αρνητική ($E < E_0$).

Ανάλογα με το είδος της αναντιστρεπτότητας, η υπέρταση χωρίζεται σε τέσσερα κύρια είδη :

i. 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 οφείλεται στον αργό ρυθμό της ημιαντίδρασης, που πραγματοποιείται 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 συγκεκριμένη υπέρταση είναι :

$$\eta_{act} = (RT/ anF) \ln(I_0/I) \quad (2.19)$$

όπου a ο συντελεστής μεταφοράς που εκφράζει το λόγο της υπέρτασης που αναφέρεται στην αντίδραση και με I_0 συμβολίζεται η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής.

ii. *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 μέσα από τον ηλεκτρολύτη. Είναι ανάλογη προς τη πυκνότητα του ρεύματος και η εξάρτηση της από αυτό είναι γραμμική. Η ωμική υπέρταση υπολογίζεται από την σχέση :

$$\eta_{ohm} = I R_{ohm} \quad (2.20)$$

όπου R_{ohm} η ωμική αντίσταση της επιφάνειας, η οποία περιλαμβάνει όρους σχετικούς όχι μόνο με τον ηλεκτρολύτη, αλλά και με τα ηλεκτρόδια, τους συλλέκτες ρεύματος και τα καλώδια – οδηγούς που υπάρχουν στο σύστημα.

Η ωμική υπέρταση είναι εφικτό να μειωθεί αν ελαττωθεί το πάχος του ηλεκτροδίου ή χρησιμοποιηθούν ηλεκτρόδια υψηλής αγωγιμότητας, καθώς και με τον κατάλληλο σχεδιασμό των διατάξεων διασύνδεσης.

iii. *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 είναι μηδενικός 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 στη κάθοδο. Όσο μεγαλύτερο είναι το

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

iv. *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 γίνεται αισθητή, κυρίως στις κυψελίδες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας.

Η τυπική συμπεριφορά μιας κυψελίδας καυσίμου φαίνεται στο Σχήμα 2.7. Η συνολική υπέρταση είναι το άθροισμα και των τεσσάρων υπερτάσεων, και δίνεται από τη σχέση:

$$\eta = \eta_{act} + \eta_{ohm} + \eta_{conc} + \eta_{cross} \quad (2.21)$$



Σχήμα 2.7. Τυπική συμπεριφορά λειτουργίας κελιού καυσίμου [25].

2.2.6 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. Το μετρούμενο δυναμικό λόγω υπέρτασης ισούται με το αλγεβρικό άθροισμα του δυναμικού ισορροπίας E_0 , του

δυναμικού λόγω απωλειών κατά μήκος του ηλεκτρολύτη E_L και της συνολικής αναπτυσσόμενης υπέρτασης :

$$E = E_o - E_L - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} - \eta_{cross} \quad (2.22)$$

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

$$E_o = - \Delta G/nF \quad (2.23)$$

και

$$\Delta G = \Delta G^o(T) + RT \ln (P_{H_2} P_{O_2}^{1/2} / P_{H_2O}) \quad (2.24)$$

όπου $\Delta G^o(T)$ η ελεύθερη ενέργεια Gibbs της αντίδρασης για την περίπτωση που όλα τα είδη βρίσκονται σε πρότυπες συνθήκες, ενώ οι πιέσεις στο δεύτερο μέλος της εξίσωσης (2.24) αναφέρονται στις πραγματικές πιέσεις των ουσιών στις συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας. Σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος το μετρούμενο δυναμικό ταυτίζεται με την ηλεκτρεγερτική δύναμη του Nernst.

2.2.7 Πλεονεκτήματα Και Μειονεκτήματα Στην Χρήση Κυψελίδων Καυσίμου

Τα πλεονεκτήματα από την χρήση των κυψελίδων καυσίμου είναι πάρα πολλά και έχουν να κάνουν και με την λειτουργία τους που είναι φιλική προς το περιβάλλον, αλλά και ως προς την ενεργειακή απόδοση τους που όπως αποδείξαμε παραπάνω είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτή των υπόλοιπων συμβατικών μηχανών. Πιο συγκεκριμένα αναφέρονται τα παρακάτω πλεονεκτήματα :

- Υψηλή απόδοση μετατροπής ενέργειας από χημική σε ηλεκτρική της τάξης του 60 – 65 % με την χρήση καθαρού υδρογόνου ως καύσιμο.
- Υψηλή πυκνότητα ρεύματος.
- Αθόρυβη σχεδόν λειτουργία, πέραν των θορύβων που μπορούν να δημιουργηθούν απο περιφερειακά συστήματα υποστήριξης της λειτουργίας τους (πχ. ανεμιστήρες κτλ.).
- Δεν συμβάλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και γενικότερα στην περιβαλλοντική ρύπανση, λόγω των χαμηλών έως αμελητέων εκπομπών ρύπων από την λειτουργία τους.
- Δεν υπάρχουν κινούμενα μέρη και γενικά η κατασκευή τους είναι εύκολη.

- Τα τελευταία 10 χρόνια η πυκνότητα ισχύος αυξήθηκε 10 φορές, ενώ το κόστος του μειώθηκε 10 φορές.
- Οι κυψελίδες καυσίμου είναι αξιόπιστο σύστημα μετατροπής, εμφανίζοντας αξιοπιστία της τάξης του 99,9% μεγαλύτερη από τις συμβατικές μηχανές.
- Απεριόριστο χρόνο ζωής.
- Πέραν του υδρογόνου μπορούν να χρησιμοποιηθούν μια ποικιλία καυσίμων (μεθάνιο, αιθανόλη, μεθανόλη κτλ.)
- Η θερμοκρασία λειτουργίας μπορεί να κυμαίνεται σε ένα μεγάλο εύρος από 80 έως 1000°C.
- Είναι σε μεγάλο βαθμό πιο ασφαλή από τις συμβατικές μηχανές, με εξαίρεση την χρήση των διαφορών καυσίμων που ενέχουν τους γνωστούς κινδύνους.

Παρ' όλα αυτά δεν παύει να υπάρχουν και πολλά μειονεκτήματα στην έως τώρα χρήση τους, προβλήματα που συνδέονται με το γεγονός ότι είναι μια τεχνολογία που βρίσκεται ακόμα σε ερευνητικό στάδιο, παρά το γεγονός ότι παγκοσμίως γίνεται μεγάλη προσπάθεια για την εισαγωγή τους στο εμπόριο. Τα μειονεκτήματα αυτά συνοψίζονται στα παρακάτω :

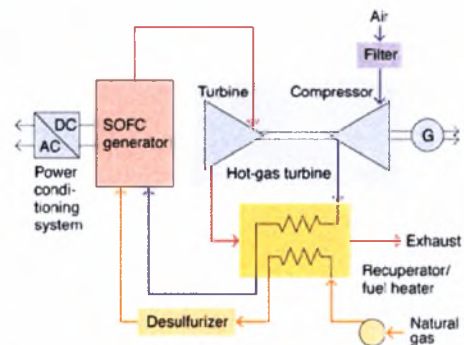
- Παρά την γεωμετρική μείωση του κόστους τους τα τελευταία χρόνια, όπως αναφέραμε και παραπάνω, το κόστος κατασκευής τους παραμένει υψηλό και στις περισσότερες περιπτώσεις απαγορευτικό για τη εμπορική χρήση τους.
- Η παραγωγή του καθαρού υδρογόνου είναι αφενός μεν πολύ ακριβή σε σχέση με την ενέργεια που αποδίδει από την αξιοποίηση της στα κελιά καυσίμου, αφετέρου δε από την αναμόρφωση του φυσικού αερίου προς παραγωγή υδρογόνου εκλύεται στην ατμόσφαιρα CO₂, αέριο που συμβάλει στην υπερθέρμανση του πλανήτη.
- Η αντικατάσταση της παραδοσιακής υποδομής παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από κυψέλες καυσίμου θα κοστίσει δισεκατομμύρια ή και τρισεκατομμύρια δολάρια.
- Η αποθήκευση του υδρογόνου αποτελεί ίσως ένα από τα κυριότερα μειονέκτημα των κυψελίδων καυσίμου, αφού οι τρόποι με τους οποίους το αποθηκεύουμε ή έχουν μεγάλο κόστος ή είναι απαγορευτικοί για ορισμένες εφαρμογές.

2.2.8 Εφαρμογές

Οι κυψελίδες καυσίμου είναι πολύ χρήσιμες σαν πηγές παραγωγής ισχύος σε απομακρυσμένες περιοχές, όπως σε διαστημικά σκάφη και δορυφόρους, μακρινούς μετεωρολογικούς σταθμούς, μεγάλα πάρκα, αγροτικές περιοχές και σε ορισμένες στρατιωτικές εφαρμογές. Μια κυψελίδα καυσίμου που δουλεύει με υδρογόνο μπορεί να είναι συμπαγής και ελαφριά, και να μην έχει κινούμενα μέρη. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό ότι δεν περιλαμβάνει διεργασία καύσης, σε ιδανικές συνθήκες μπορεί να επιτύχει αξιοπιστία έως και 99.999%. Αυτό υπολογίζεται σε ένα λεπτό της ώρας, χρόνο μη λειτουργίας, σε περίοδο 2 ετών.



Σχήμα 2.8. Εργοστάσιο παραγωγής ισχύος με κυψέλες καυσίμου [26].



Σχήμα 2.9. Υβριδικό σύστημα παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος με συμπαραγωγή [27].

Μικροσυνδισσμένα θερμικά συστήματα και συστήματα ισχύος, όπως κυψέλες καυσίμου για το σπίτι και συστήματα συμπαραγωγής για κτηριακές εγκαταστάσεις και εργοστάσια, βρίσκονται σε φάση μαζικής παραγωγής. Οι μονάδες παραγωγής ισχύος με κυψέλες καυσίμου παράγουν σταθερή ηλεκτρική ισχύ και συγχρόνως παράγουν ατμό από την θερμότητα των αποβλήτων. Εξαιτίας του ότι ένα μεγάλο ποσοστό της ενέργειας μετατρέπεται σε θερμότητα, ο ελάχιστος βαθμός απόδοσης των κυψελών καυσίμου στην μετατροπή του καυσίμου σε ηλεκτρικό ρεύμα είναι της τάξης του 15 με 20 %. Ένα μέρος της θερμότητας χάνεται με τα απαέρια, όπως σε ένα τυπικό φούρνο, οπότε η συνδυασμός της θερμικής και ηλεκτρικής ισχύος που προέρχεται από τις κυψέλες καυσίμου, αν και παραμένει κάτω από 100%, είναι περίπου 80%. Από άποψη εξέργειας εντούτοις, η διαδικασία είναι ανεπαρκής και θα μπορούσε να είναι πιο αποδοτική αυξάνοντας την παραγόμενη ηλεκτρική ισχύ και χρησιμοποιώντας την για την λειτουργία μιας αντλίας θερμότητας.

Οι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC) περιλαμβάνουν το μεγαλύτερο τμήμα των υπαρχόντων μονάδων συμπαραγωγής παγκοσμίως και παρέχουν απόδοση ισχύος έως και 90% (35-50% ηλεκτρική και το υπόλοιπο από την εκμετάλλευση της θερμικής). Επίσης στις παραπάνω εφαρμογές μπορούν να χρησιμοποιηθούν και κυψέλες καυσίμου τηγμένου άνθρακα (molten – carbonate), ενώ ακόμα υπάρχουν και πρωτότυπα κυψελίδων στερεού οξειδίου υπό μελέτη.

Πίνακας 2.1. Εφαρμογές των κυψελίδων καυσίμου.

Market Segment	Applications	Power Range	Projected Year to Market
Portable Power	“Soldier Power”	10 – 200 watts	2005
	Portable Recharger	1 – 200 watts	2005
	Laptop Computer	20 – 50 watts	2006
	Cell Phones	1 – 10 watts	2006
Transportation	Mopeds	100 – 500 watts	2005
	Forklifts	10 – 25 kW	2005
	Automotive	25 – 75 kW	2017
Stationary	Backup Power	1 – 25 kW	2004
	Home Power	5 – 10 kW	2008
	Remote Power	10 – 100 kW	2006
	Grid Power	1 – 1000 MW	2006

Δεδομένου ότι τα ηλεκτρολυτικά συστήματα δεν αποθηκεύουν καύσιμο, αλλά στηρίζονται σε εξωτερικές μονάδες αποθήκευσης, μπορούν να είναι επιτυχημένα στην εφαρμογή τους σε μεγάλης κλίμακας αποθήκευση ενέργειας για παράδειγμα σε αγροτικές περιοχές. Σε αυτή την εφαρμογή οι μπαταρίες θα έπρεπε να είναι τεράστιες για να πληρούν τις αποθηκευτικές απαιτήσεις, οπότε οι κυψέλες καυσίμου θα χρειαστούν μόνο μία μεγαλύτερη αποθηκευτική μονάδα (κατά βάση φτηνότερη από μια ηλεκτροχημική συσκευή).

Ένα τέτοιο πιλοτικό πρόγραμμα βρίσκεται σε εφαρμογή στο νησί Stuart στην πολιτεία της Ουάσιγκτον στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής. Στα πλαίσια αυτού του προγράμματος έχει δημιουργηθεί ένα σύστημα κλειστού βρόχου που περιλαμβάνει : Ηλικάκα πάνελ παρέχουν στον ηλεκτρολύτη την ισχύ που χρειάζεται για την παραγωγή υδρογόνου. Το υδρογόνο αποθηκεύεται σε μια δεξαμενή χωρητικότητας 500 γαλονίων υπό πίεση 200 psi, μέσω της οποίας τροφοδοτείται ένα σύστημα

κυψελίδων καυσίμου. Μέσω αυτού του συστήματος παρέχεται η απαιτούμενη ηλεκτρική ενέργεια σε μια περιοχή εκτός δικτύου.

Επιπλέον, το πρώτο παγκοσμίως πλοίο με κυψελίδες καυσίμου με το όνομα HYDRA χρησιμοποίησε κυψελίδες καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αλκοόλης, ισχύος 6.5 kW.

2.3 Είδη Κυψελίδων Καυσίμου

2.3.1 Εισαγωγή

Η πιο συνηθισμένη ταξινόμηση των κυψελίδων καυσίμου βασίζεται στο είδος του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται. Σήμερα, έχουν αναπτυχθεί πολλά είδη κυψελίδων καυσίμου από τους οποίους οι πιο βασικοί είναι οι παρακάτω 6 που φαίνονται στον Πίνακα 2.2. Το είδος του ηλεκτρολύτη καθορίζει τα υπόλοιπα βασικά χαρακτηριστικά της κυψελίδας, όπως η θερμοκρασία λειτουργίας της, το είδος του καταλύτη, όπως και το χρόνο ζωής της.

Πίνακας 2.2. Τα βασικά είδη κυψελίδων καυσίμου και κάποια από τα τεχνικά τους χαρακτηριστικά.

Τύπος Κυψέλης	Τύπος Ηλεκτρολύτη	Θερμοκρασία Λειτουργίας (°C)	Φορέας Φορτίου	Εύρος Ισχύος (W)	Απόδοση
DMFC	Πολυμερική Μembrάνη Ανταλλαγής Πρωτονίων	20 – 90	H ⁺	1 – 100	~25%
PEMFC	Πολυμερική Μembrάνη Ανταλλαγής Πρωτονίων	30 – 100	H ⁺	1 – 100k	40-50%
AFC	Καυστικό Κάλιο	50 – 200	OH ⁻	500 – 10k	50-55%
PAFC	Φωσφορικό Οξύ	~220	H ⁺	10k – 1M	40-50%
MCFC	Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων	~650	CO ₃ ²⁻	100k – 10M+	50-60%
SOFC	Στερεού οξειδίου	500 – 1000	O ²⁻	1k – 10M+	45-60%

2.3.2 Κυψελίδες Καυσίμου Ηλεκτρολύτη Πολυμερικής Μembrάνης (PEMFC)

2.3.2.1 Ιστορική Αναδρομή



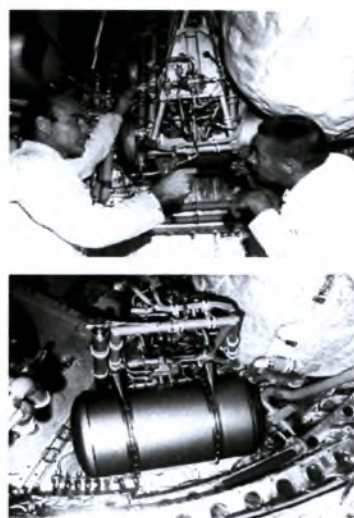
Σχήμα 2.10. Ο Thomas Grubb και Leonard Niedrach της General Electric θέτουν σε λειτουργία έναν έλικα με τροφοδοσία από κυψέλες καυσίμου τύπου PEM το 1963 [16].

Η τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEM) εφευρέθηκε στην General Electric στις αρχές του 1960, μέσω της εργασίας των Thomas Grubb και Leonard Niedrach. Η εταιρεία ανήγγειλε την αρχική της επιτυχία στα μέσα του 1960, όταν ανέπτυξε μια μικρή κυψελίδα καυσίμου για κάποιο πρόγραμμα σε συνεργασία με το Αμερικάνικο ναυτικό (τμήμα ηλεκτρονικής) και το σώμα σημάτων του Αμερικάνικου στρατού. Η μονάδα τροφοδοτούταν με υδρογόνο που παραγόταν από την ανάμιξη νερού με υβρίδιο του λιθίου. Αυτό το μίγμα καυσίμου περιλαμβάνονταν σε μιας χρήσης μεταλλικά κουτιά που παρασκευάζονταν από το

προσωπικό στον τομέα. Η κυψελίδα ήταν συμπαγής και φορητή, αλλά οι καταλύτες της από λευκόχρυσο ήταν ακριβοί. Οι κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης χρησιμοποιήθηκαν στο πρόγραμμα Gemini της NASA στις πρώτες κιάλας μέρες του διαστημικού προγράμματος των ΗΠΑ. Οι μπαταρίες παρείχαν την απαραίτητη ισχύ στο διαστημικό σκάφος για τις διαστημικές αποστολές του προγράμματος Mercury, όμως στις πτήσεις στη σελήνη που προβλέφθηκαν για το πρόγραμμα Apollo, απαιτούνταν πηγή ισχύος πολύ μεγαλύτερης διάρκειας. Κύριος στόχος του προγράμματος Gemini ήταν να εξετάσει τον εξοπλισμό και τις διαδικασίες του προγράμματος Apollo. Η αποστολή διήρκησε 14 μέρες και συμπεριλάμβανε και τη δοκιμή λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου. Στο πρόγραμμα Gemini επιλέχθηκαν κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης, αλλά το μοντέλο PB2 εμφάνισε επαναλαμβανόμενες τεχνικές δυσλειτουργίες, όπως εσωτερική δηλητηρίαση των καταλυτών και διαρροή οξυγόνου μέσα από τη μεμβράνη. Το αποτέλεσμα ήταν το Gemini 1 έως 4 να πετάξει με μπαταρίες αντί για κυψελίδες καυσίμου. Στα χρόνια που ακολούθησαν, η ανάπτυξη των κυψελίδων αυτών ήταν ραγδαία, με τη χρήση τους να εστιάζεται στην τροφοδοσία ηλεκτρικής ισχύος σε εφαρμογές με χαμηλή απαίτηση ισχύος.

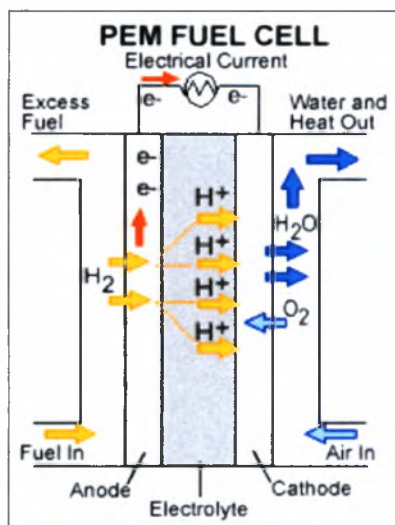
Η General Electric ξανασχεδίασε τις κυψέλες καυσίμου τύπου PEM, και το καινούριο μοντέλο P3, παρά τις δυσλειτουργίες και τη μειωμένη επίδοση στο Gemini 5, χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις υπόλοιπες πτήσεις του. Οι υπεύθυνοι του προγράμματος Apollo, ωστόσο, αποφάσισαν να χρησιμοποιήσουν αλκαλικές κυψέλες καυσίμου για τις πτήσεις στη σελήνη. Το ίδιο έπραξαν και οι υπεύθυνοι του διαστημικού λεωφορείου μια δεκαετία αργότερα.

Η General Electric συνέχισε να δουλεύει στα PEM και στα μέσα της δεκαετίας του 1970 ανέπτυξε μια τεχνολογία ηλεκτρόλυσης του νερού με τη χρήση πολυμερικών μεμβρανών για υποθαλάσσιες εφαρμογές, που οδήγησε στο πρόγραμμα Oxygen του ναυτικού των ΗΠΑ. Το βρετανικό βασιλικό ναυτικό υιοθέτησε αυτήν την τεχνολογία στις αρχές της δεκαετίας του 1980 για τον υποβρύχιο στόλο τους. Επίσης, και άλλες ομάδες άρχισαν να δουλεύουν στις κυψελίδες τύπου PEM. Προς το τέλος της δεκαετίας του 1980 και του αρχές της δεκαετίας του 1990, το εθνικό εργαστήριο των ΗΠΑ στο Los Alamos και το πανεπιστήμιο του Texas πειραματίστηκαν στη μείωση του ποσοστού του λευκόχρυσου για τη μείωση του κόστους. Πρόσφατα οι υπεύθυνοι για την ανάπτυξη των PEM πρόσθεσαν αδιάβροχο υλικό, Gore – Tex, στις κυψελίδες καυσίμου για να ενισχύσουν τον ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 2.11. Οι τεχνικοί επιθεωρούν τις κυψέλες του Gemini 7, το 1965 [16].

2.3.2.2 Αρχή Λειτουργίας

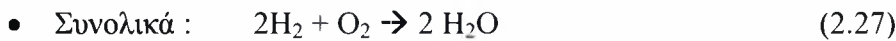
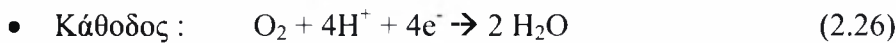


Σχήμα 2.12. Κυψελίδα καυσίμου τύπου PEM [27].

Οι κυψελίδες καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων λειτουργούν με έναν πολυμερικό ηλεκτρολύτη με την μορφή ενός λεπτού, διαπερατού φύλλου. Η μεμβράνη αυτή είναι λεπτή και δουλεύει σε χαμηλές θερμοκρασίες, περίπου 80°C.

Για να επιταχυνθεί η αντίδραση ο καταλύτης πλατίνας (λευκόχρυσος) χρησιμοποιείται και στις δύο μεριές της μεμβράνης. Τα ιονισμένα άτομα του υδρογόνου από την άνοδο διαχέονται διαμέσου της πορώδους μεμβράνης και διοχετεύονται στην κάθοδο. Τα

ηλεκτρόνια περνούν από την άνοδο στην κάθοδο μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος και παρέχοντας με αυτήν τους την κίνηση ηλεκτρική ισχύ. Στην κάθοδο, τα ηλεκτρόνια, τα πρωτόνια του υδρογόνου και το οξυγόνο του αέρα αντιδρούν προς παραγωγή νερού. Για να δουλέψει η κυψελίδα, η μεμβράνη θα πρέπει να αφήνει τα πρωτόνια του υδρογόνου να περνούν μέσα από αυτήν, ενώ ταυτόχρονα να εμποδίζει τα ηλεκτρόνια και τα βαρύτερα αέρια. Οι βασικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής :



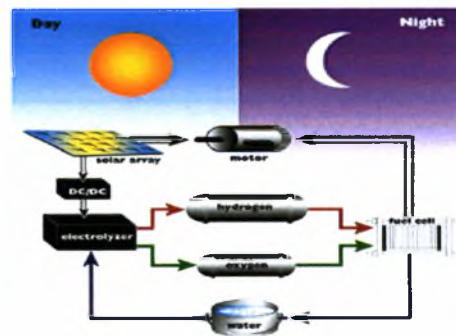
Η απόδοση μιας κυψελίδας τύπου PEM φτάνει το 40 με 50 %. Απαιτείται ένας εξωτερικός αναμορφωτής για την μετατροπή των καυσίμων, όπως της μεθανόλης ή της βενζίνης σε υδρογόνο. Αυτήν την περίοδο, οι μονάδες επίδειξης της ικανότητας 50 κιλοβάτ (KW) λειτουργούν και οι μονάδες που παράγουν μέχρι 250 KW είναι υπό ανάπτυξη.

2.3.2.3 Εφαρμογές

Οι κυψελίδες καυσίμου τύπου PEM έχουν ήδη ιστορικό λειτουργίας στο διάστημα, όμως αρκετές εταιρείες τις εξετάζουν και για επίγειες εφαρμογές. Το 1995 η εταιρεία Ballard Systems διεξήγαγε δοκιμές σε λεωφορεία με χρήση κυψελίδων καυσίμου αυτού του τύπου στο Vancouver και στο Chicago. Αργότερα πειραματικά αυτοκίνητα κατασκευάστηκαν από την DaimlerChrysler.



Σχήμα 2.13. Το αεροσκάφος Helios [16].



Σχήμα 2.14. Σύστημα τροφοδοσίας του Helios [16].

Στις αρχές του 2000, η AeroVironment επέλεξε την τεχνολογία PEM να παρέχει ισχύ κατά τη διάρκεια της νύχτας, στο τροφοδοτούμενο με ισχύ από τον ήλιο

σκάφος της, με το όνομα Helios. Ο στόχος ήταν να κατασκευαστεί ένα αυτοοδηγούμενο αεροσκάφος που θα μπορούσε να πετάει συνεχόμενα για έξι μήνες χρησιμοποιώντας φωτοβολταϊκά στοιχεία κατά τη διάρκεια της ημέρας για την κίνηση των κινητήρων και την ηλεκτρόλυση του νερού προς παραγωγή υδρογόνου. Το βράδυ, η κυψέλη παρέχει την ισχύ στον κινητήρα μετατρέποντας το υδρογόνο και το οξυγόνο πάλι σε νερό.

Οι κανονισμοί για καθαρότερα καυσαέρια, αυξάνουν σταθερά το κόστος των αυτοκινήτων με αποτέλεσμα η αυτοκινητοβιομηχανία να εξετάζει την εισαγωγή των κυψελών καυσίμου. Ήδη πολλές εταιρείες στην Αμερική σε συνεργασία με με το γραφείο ενέργειας των Ηνωμένων Πολιτειών παρείχαν κυψέλες καυσίμου 20kW στα πολυτεχνία της Virginia και του Texas για να αξιολογήσουν την απόδοση των υβριδικών ηλεκτρικών αυτοκινήτων. Επιπλέον, μεγάλες αυτοκινητοβιομηχανίες, όπως η Ford και η Volkswagen, εξετάζουν την τεχνολογία PEM για τα αυτοκίνητα τους.

Από τα μέσα της δεκαετίας του 1980, η ανάπτυξη των PEM συμπεριλάμβανε την χρήση τους για σταθερές εφαρμογές. Το 1989, η εταιρεία Ballard Systems εισήγαγε μια κυψέλη αυτού του τύπου ισχύος 5kW. Δυο χρόνια αργότερα, η GPU σε συνεργασία με την Ballard ξεκίνησαν ένα εργοστάσιο παραγωγής 250kW στον αεροσταθμό του Crane Naval στην Indiana.

2.3.3 Κυψελίδες Καυσίμου Ηλεκτρολύτη Στερεών Οξειδίων (SOFC)

2.3.3.1 Ιστορική Αναδρομή

Οι κυψελίδες καυσίμου στερεών οξειδίων και τηγμένων ανθρακικών αλάτων είναι συσκευές που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες. Η ιστορική αναδρομή και των δυο δείχνει να είναι η ίδια από άποψη έρευνας μέχρι το τέλος της δεκαετίας του 1950.

Ο Ελβετός επιστήμονας Emil Baur και ο συνάδελφος του Henry Preis πειραματίζονταν σε ηλεκτρολύτες στερεού οξειδίου την δεκαετία του 1930, χρησιμοποιώντας υλικά όπως το ζirkόνιο, ύτριο, δημήτριο, λανθάνιο και βολφράμιο. Οι κυψέλες που κατασκεύασαν δεν ήταν ηλεκτρικά αγωγίμες, όπως ηλπίζαν, και αναφέρθηκαν ανεπιθύμητες χημικές αντιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρολυτών και διαφόρων αερίων, συμπεριλαμβανομένου του μονοξειδίου του άνθρακα.

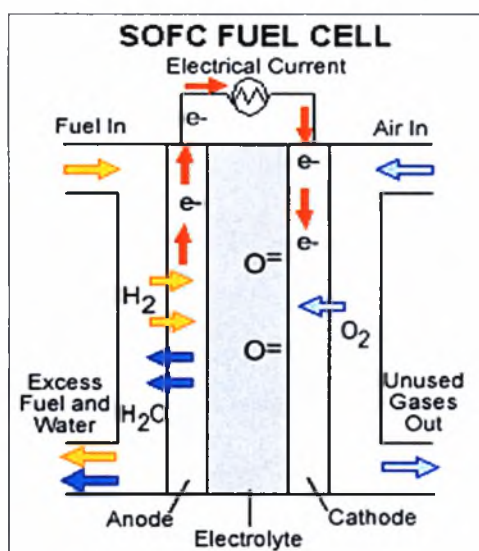
Στην δεκαετία του 1940 στη Ρωσία, ο K.Davtyan πρόσθεσε σκόνη μοναζίτη (αλλιώς κρυπτόλιθου) σε ένα μίγμα ανθρακικού άλατος του νατρίου, του τριοξειδίου του βολφραμίου και γυαλιού σόδας με στόχο να αυξήσει την αγωγιμότητα και την μηχανική αντοχή των υλικών. Οι κυψελίδες του Davtyan, ωστόσο, εμφάνισαν ανεπιθύμητες αντιδράσεις και μικρό χρόνο ζωής.

Στο τέλος της δεκαετίας του 1950, οι έρευνες στις κυψελίδες καυσίμου στερεών οξειδίων ξεκίνησαν να επιταχύνονται σε πολλά ιδρύματα και εταιρείες, όπως το κεντρικό τεχνικό ινστιτούτο της Χάγης, στην Ολλανδία, στην εταιρεία σταθεροποίησης του άνθρακα, στην Pennsylvania, και στην General Electric, στο Schenectady, στην Νέα Υόρκη. Σε μια συζήτηση που έγινε το 1959 για τα fuel cells παρατηρήθηκε το πρόβλημα ότι οι στερεοί ηλεκτρολύτες περιλάμβαναν σχετικά μεγάλες εσωτερικές ηλεκτρικές αντιστάσεις, λιώσιμο, και βραχυκυκλώματα λόγω μικροαγωγιμότητας. Ήδη από τότε φάνηκε στους επιστημονικούς κύκλους, ότι οι κυψελίδες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων θα ήταν μια πιο υποσχόμενη τεχνολογία.

Ωστόσο, η ιδέα των κυψελίδων στερεών οξειδίων δεν εγκαταλείφτηκε. Η εκδοχή μιας υψηλής θερμοκρασίας κυψελίδας, που θα μπορούσε να είναι ανθεκτική στο μονοξείδιο του άνθρακα και να χρησιμοποιεί έναν σταθερό στερεό ηλεκτρολύτη συνέχισε να έχει ενδιαφέρον. Ερευνητές στο Westinghouse, για παράδειγμα, πειραματίζονταν χρησιμοποιώντας οξείδιο του ζirkονίου και του ασβεστίου το 1962. Πιο πρόσφατα, με τις τιμές της ενέργειας να ανεβαίνουν και με την πρόοδο στον τομέα των υλικών, τα SOFCs είναι ξανά στο προσκήνιο, με περισσότερες από 40 εταιρείες να δουλεύουν σε αυτά.

2.3.3.2 Αρχή Λειτουργίας

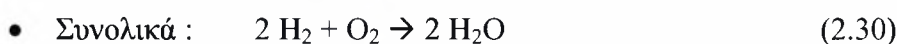
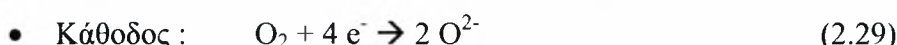
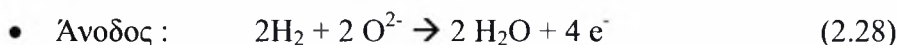
Μια κυψελίδα καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC) χρησιμοποιεί ένα σκληρό κεραμικό ηλεκτρολύτη αντί για υγρό και λειτουργεί σε θερμοκρασίες από 400 έως 1000°C. Ένα μίγμα οξειδίων του ζirkονίου και του ασβεστίου διαμορφώνουν ένα κρυστάλλινο πλέγμα. Εντούτοις, και άλλοι συνδυασμοί οξειδίων έχουν χρησιμοποιηθεί σαν ηλεκτρολύτες. Ο στερεός ηλεκτρολύτης είναι ντυμένος και από τις δυο μεριές με εξειδικευμένα υλικά που λειτουργούν ως ηλεκτρόδια.



Σχήμα 2.15. Κυψελίδα καυσίμου τύπου SOFC [27].

Σε αυτή την υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας, τα ανιόντα του οξυγόνου διαπερνούν το κρυστάλλινο πλέγμα. Όταν το καύσιμο σε αέρια μορφή που περιέχει υδρογόνο περνάει από την άνοδο, μία ροή αρνητικά φορτισμένων ιόντων οξυγόνου κινούνται μέσα από τον ηλεκτρολύτη για να οξειδώσουν το καύσιμο. Το οξυγόνο παρέχεται, συνήθως από τον αέρα, στην κάθοδο. Τα ηλεκτρόνια που παράγονται στην άνοδο κινούνται μέσω ενός εξωτερικού δικτύου στην κάθοδο, κλείνοντας έτσι το κύκλωμα και παράγοντας ηλεκτρικό

ρεύμα, άρα και ηλεκτρική ισχύ. Η απόδοση ενός SOFC μπορεί να φτάσει μέχρι και 60%. Οι βασικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής :



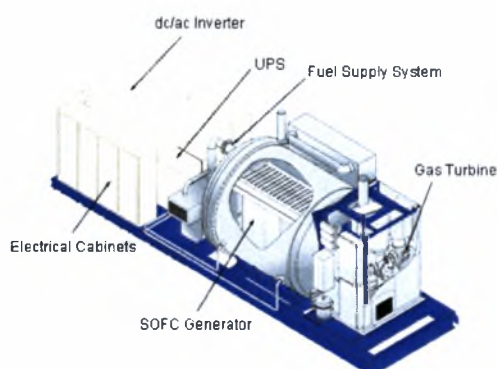
Τέλος δεδομένου ότι τα SOFCs λειτουργούν σε τέτοιες υψηλές θερμοκρασίες, δεν απαιτείται αναμορφωτής για την παραγωγή καθαρού υδρογόνου από το καύσιμο.

2.3.3.3 Εφαρμογές

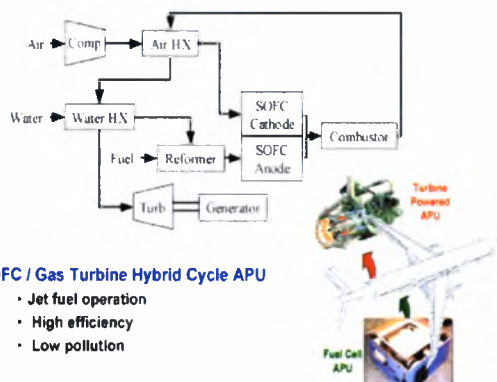
Απαιτώντας υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, η πιο κοινή εφαρμογή των SOFC είναι η μεγάλης κλίμακας παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος. Επιπλέον, οι υψηλές θερμοκρασίες καθιστούν εφικτή την συμπαραγωγή ισχύος, χρησιμοποιώντας την θερμότητα των αποβλήτων προς παραγωγή ατμού για θέρμανση χώρων, βιομηχανική επεξεργασία, ή χρησιμοποιώντας τον ατμό σε ένα στρόβιλο προς παραγωγή ρεύματος. Με τον τρόπο αυτό αυξάνεται ακόμα περισσότερο η απόδοση του συστήματος μας.

Οι κυψελίδες καυσίμου στερεών οξειδίων, όπως και άλλα είδη, παράγουν ελάχιστες ποσότητες ρύπων. Αν και απαιτούν μετατροπείς ρεύματος (inverters) για την μετατροπή του συνεχούς ρεύματος σε εναλλασσόμενο, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε σχετικά μικρές και μεγαλύτερου μεγέθους μονάδες.

Το συμπαγές μέγεθος και η καθαρότητα των SOFC τα καθιστούν ιδιαίτερα ελκυστικά για τις αστικές τοποθεσίες όπως το Τόκιο, όπου μονάδες των 25 KW είναι ήδη σε λειτουργία.



Σχήμα 2.16. Εγκατάσταση παραγωγής ηλεκτρική ενέργειας με χρήση κυψελίδων καυσίμου τύπου SOFC [12].



Σχήμα 2.17. Συμπαράγωγή ισχύος αεροιστρόβιλου συμβατικού κύκλου Brayton και κυψελίδων καυσίμου τύπου SOFC [12].

Τον Απρίλιο του 2000, το υπουργείο ενέργειας των Ηνωμένων Πολιτειών ανακοίνωσε ότι μια μονάδα συμπαράγωγής SOFC και μικροστροβίλου θα αξιολογούνταν από το Εθνικό Κέντρο Έρευνας για τα Fuel cells και από το πανεπιστήμιο της Νότιας Καλιφόρνιας. Η κυψελίδα καυσίμου κατασκευάστηκε από την Siemens Westinghouse, σύμφωνα με την οποία η κυψελίδα τύπου SOFC ισχύος 220 kW λειτούργησε σχεδόν για 3400 ώρες ενώ η ηλεκτρική της απόδοση έφτασε τα 53%.

Τέλος, πολλές ακόμα εταιρείες δουλεύουν στην τεχνολογία SOFC, όπως για παράδειγμα η Cermatec που συνεχίζει να δουλεύει σε μονάδες για κινητή παραγωγή ενέργειας.

2.3.4 Κυψελίδες Καυσίμου Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων (MCFC)

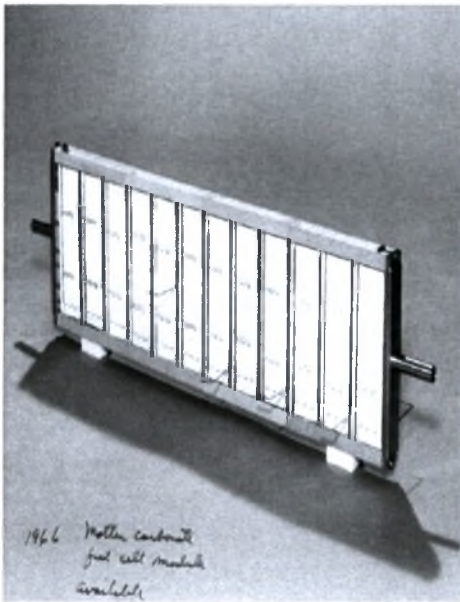
2.3.4.1 Ιστορική Αναδρομή

Οι κυψελίδες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFC), όπως και οι στερεών οξειδίων, είναι διατάξεις υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας. Έτσι, η ιστορική αναδρομή αυτών των δύο τύπων κυψελίδων είναι όμοια από άποψη έρευνας, και εμφάνισαν σημαντική απόκλιση κυρίως μετά τη δεκαετία του 1950.

Τη δεκαετία του 1930, οι ερευνητές Emil Baur και H.Preis [18] στην Ελβετία κάνοντας πειράματα σε κυψέλες στερεών οξειδίων, αντιμετώπισαν προβλήματα με την ηλεκτρική αγωγιμότητα, τις ανεπιθύμητες χημικές αντιδράσεις μεταξύ των

ηλεκτρολυτών και την παραγωγή διαφόρων αερίων ρύπων, όπως μονοξείδιο του άνθρακα. Την επόμενη δεκαετία, ο Ο. Κ. Davtayan στην Ρωσία εξερεύνησε αυτή την περιοχή περισσότερο, αλλά με μικρή επιτυχία. Μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του 1950, οι δανοί επιστήμονες G. H. J. Broers και J. A. Ketelaar [18] βασισμένοι σε αυτή την προηγούμενη έρευνα αποφάσισαν ότι οι περιορισμοί στα SOFCs εκείνη την χρονική περίοδο καθιστούσαν την πρόοδο τους απίθανη. Έτσι εστίασαν στους ηλεκτρολύτες τηγμένων ανθρακικών αλάτων.

Μέχρι το 1960, ανέφεραν ότι έφτιαξαν μια κυψελίδα η οποία δούλεψε για έξι



Σχήμα 2.18. Μια συστοιχία κυψελίδων τύπου MCFC, κατασκευασμένη από τον αμερικάνικο στρατό, το 1966 [18].

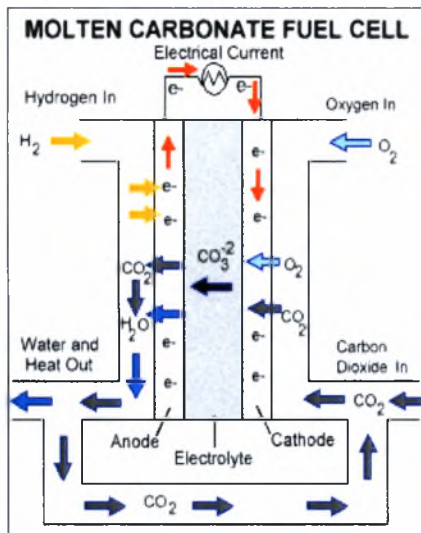
μήνες, χρησιμοποιώντας έναν ηλεκτρολύτη από μίγμα ανθρακικού άλατος λιθίου – νατρίου ή/και καλίου, που παράγονταν σε ένα πορώδη δίσκο από οξείδιο του μαγνησίου. Εντούτοις, διαπίστωσαν ότι ο τηγμένος ηλεκτρολύτης χάθηκε αργά, εν μέρει μέσω των αντιδράσεων με τα υλικά του περιβλήματος. Την ίδια χρονική περίοδο ο Francis T. Bacon εργαζόταν στα MCFC, χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια διπλού στρώματος σε κάθε πλευρά του τηγμένου ηλεκτρολύτη.

Στα μέσα της δεκαετίας του 1960, το τμήμα έρευνας και ανάπτυξης του κινητού εξοπλισμού του στρατού των ΗΠΑ στο

Ft. Belvoir εξέτασε διάφορες κυψέλες τηγμένων ανθρακικών αλάτων που φτιάχτηκαν από την Texas Instruments. Η ισχύς τους κυμάνθηκε από 100W σε 1000W και σχεδιάστηκαν για να τρέξουν στον «αγώνα γκαζολίνης», χρησιμοποιώντας εξωτερικό αναμορφωτή για την παραγωγή υδρογόνου. Ο στρατός ήθελε να χρησιμοποιήσει καύσιμα που ήταν ήδη διαθέσιμα, παρά καύσιμα που θα ήταν δύσκολη η παροχή τους στο πεδίο του αγώνα.

2.3.4.2 Αρχή Λειτουργίας

Σε μια κυψελίδα τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFC), τα ανθρακικά άλατα παίζουν τον ρόλο του ηλεκτρολύτη. Στην θερμοκρασία των 650°C, τα άλατα λιώνουν και διευθύνουν τα ιόντα του ανθρακικού άλατος (CO_3^-) από την κάθοδο στην άνοδο. Στην άνοδο, το υδρογόνο αντιδρά με τα ιόντα προς παραγωγή νερού, διοξειδίου του



άνθρακα και ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος, παρέχοντας ηλεκτρική ισχύ με αυτήν τους την κίνηση, και επιστρέφουν στην κάθοδο. Εκεί, το οξυγόνο του αέρα και το διοξείδιο του άνθρακα, που ανακυκλώνονται στην άνοδο, αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια προς σχηματισμό ιόντων CO_3^- , που ξαναγεμίζουν τον ηλεκτρολύτη και μεταφέρουν το ρεύμα μέσω της κυψελίδας. Οι βασικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής :

Σχήμα 2.19. Κυψελίδα MCFC [27].

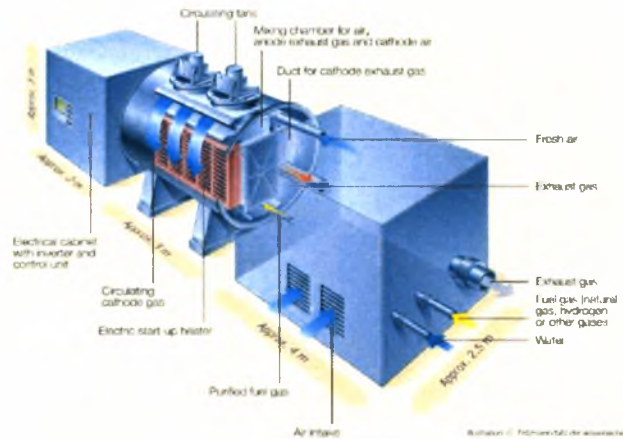
- Άνοδος : $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ (2.31)
- Κάθοδος : $\text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ (2.32)
- Συνολικά : $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{cathode}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{anode})$ (2.33)

Οι υψηλής θερμοκρασίας κυψέλες τύπου MCFC έχουν την δυνατότητα εξαγωγής του υδρογόνου από μια ποικιλία καυσίμων χρησιμοποιώντας είτε εσωτερικό είτε εξωτερικό αναμορφωτή. Επίσης είναι λιγότερο επιρρεπείς στην «δηλητηρίαση» από μονοξείδιο του άνθρακα, από ότι οι κυψέλες που δουλεύουν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, κάτι που καθιστά τα καύσιμα που βασίζονται στον άνθρακα πιο ελκυστικά για αυτόν τον τύπο κυψέλης καυσίμου. Τα MCFCs δουλεύουν καλά με καταλύτες από νικέλιο, οι οποίοι είναι αρκετά φτηνότεροι από τους καταλύτες από πλατίνα. Η απόδοση τους φτάνει έως και τα 60% και αυτό μπορεί να φτάσει έως και 80% αν η θερμότητα των αποβλήτων χρησιμοποιηθεί για συμπαραγωγή. Μέχρι στιγμής, μονάδες επίδειξης έχουν παράγει έως και 2 MW ηλεκτρικής ισχύος, αλλά τα σχέδια αντιστοιχούν σε μονάδες από 50 έως και 100 MW ικανότητας παραγωγής.

Δύο σημαντικές δυσκολίες με τις κυψέλες τηγμένων ανθρακικών αλάτων τις τοποθετούν σε μειονεκτική θέση έναντι των κυψελίδων στερεών οξειδίων. Η πρώτη είναι η πολυπλοκότητα στην λειτουργία τους με υγρό ηλεκτρολύτη και η δεύτερη πηγάζει από την χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα μέσα στην κυψέλη του τηγμένου άλατος. Τα ιόντα ανθρακικού άλατος από τον ηλεκτρολύτη

καταναλώνονται στις αντιδράσεις στην άνοδο, καθιστώντας το απαραίτητο να αντισταθμιστούν με την έγχυση του διοξειδίου του άνθρακα στην κάθοδο.

2.3.4.3 Εφαρμογές



Σχήμα 2.20. Μονάδα παραγωγής ισχύος με χρήση MCFCs [27].

Οι κυψελίδες τηγμένων ανθρακικών αλάτων απαιτούν πολύ υψηλές θερμοκρασίες, κάτι που περιορίζει την εφαρμογή τους στις μεγάλες, ακίνητες εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας. Άρα οι καταναλωτές επωφελούνται από αυτόν τον τύπο κυψελίδων, ακόμα και αν δεν τον βλέπουν ποτέ στα σπίτια τους. Οι υψηλές θερμοκρασίες, όπως ήδη αναφέρθηκε, καθιστούν εφικτή τη συμπαραγωγή ισχύος, χρησιμοποιώντας τη θερμότητα των αποβλήτων προς παραγωγή ατμού για θέρμανση χώρων, βιομηχανική επεξεργασία, ή χρησιμοποιώντας τον ατμό σε ένα στρόβιλο προς παραγωγή ρεύματος.

Στις αρχές της δεκαετίας του 1990, η εταιρεία Ishikawajima Heavy Industries στην Ιαπωνία λειτούργησε επιτυχώς μια εγκατάσταση παραγωγής ισχύος δυνατότητας 1000 W, χρησιμοποιώντας κυψέλες τύπου MCFC, για συνεχόμενες 10000 ώρες. Αυτή την στιγμή τουλάχιστον 10 Ιαπωνικές εταιρείες δουλεύουν στα MCFCs. Η εταιρία M-C Power του Ιλλινόις εγκατέστησε μια μονάδα 250 KW MCFC στο Miramar αεροσταθμό Στρατεύματος Πεζοναυτών στο Σαν Ντιέγκο το 1997. Η κυψέλη καυσίμου λειτούργησε για μικρό χρονικό διάστημα, παράγοντας περίπου 160 MWh και ατμό για τη χρήση στη βάση. Την άνοιξη του 1999, η επιχείρηση εγκατέστησε μια νέα συστοιχία δυνατότητας 75 KW στο Miramar, αρχίζοντας ένα πρόγραμμα δοκιμής που προορίστηκε για να την βαθμιαία αύξηση της ισχύος της

εγκατάστασης σε 300 KW, με σκοπό να εξετάσει τη τεχνολογία για εμπορικές εφαρμογές.

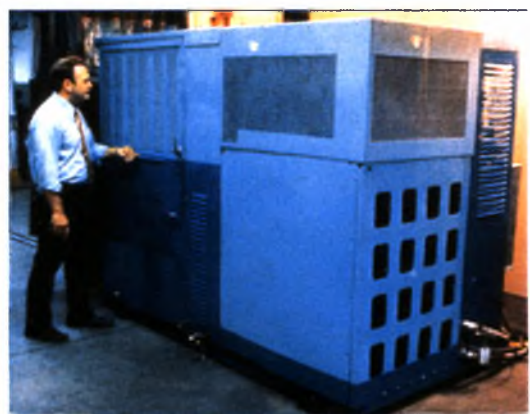
Κατά τη διάρκεια του 1996-97, η εταιρεία Fuel Cell Energy Inc. έθεσε σε λειτουργία μια μονάδα επίδειξης παραγωγής ισχύος δυνατότητας 2 MW στην Santa Clara, της Καλιφόρνιας. Η δοκιμή των 3000 ωρών λειτουργίας, συνυποστηρίχθηκε από το Τμήμα Ενέργειας των Ηνωμένων Πολιτειών και από την ερευνητική ομάδα EPRI, της βιομηχανίας ηλεκτρικού ρεύματος. Πιο πρόσφατα, η εταιρεία Southern Co. ανήγγειλε ένα συνεταιρικό πρόγραμμα με την Mercedes Benz US International, για την κατασκευή μιας εγκατάστασης 250 kW, χρησιμοποιώντας κυψέλες MCFC, στο καινούριο μουσείο της Mercedes Benz στην Tuscaloosa, στην Alabama.

Μεγάλες εγκαταστάσεις όπως αυτή, θα μειώσουν το ηλεκτρικό φορτίο της Αμερικής και άλλων μεγάλων πόλεων. Με την τοποθέτηση εγκαταστάσεων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας κοντά στους καταναλωτές, θα βελτιωθεί η αξιοπιστία και η απόδοση μετάδοσης του ηλεκτρικού ρεύματος, ειδικά αν οι εγκαταστάσεις είναι καθαρές και δεν παράγουν θόρυβο.

2.3.5 Κυψελίδες Καυσίμου Φωσφορικού Οξέος (PAFC)

2.3.5.1 Ιστορική Αναδρομή

Οι πειραματικοί επιστήμονες χρησιμοποιούσαν οξέα σαν ηλεκτρολύτες από την εποχή της πρώτης μπαταρίας του William Grove το 1942, που χρησιμοποιούσε θειικό οξύ. Το φωσφορικό οξύ, σαν όχι και τόσο καλός αγωγός του ηλεκτρικού ρεύματος, δεν ήταν τόσο ελκυστικό, και η τεχνολογία κυψελίδων καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC), αναπτύχθηκε με σχετικά αργότερους ρυθμούς από τους άλλους τύπους κυψελίδων καυσίμου. Το 1961, ο G. V. Elmore και H. A. Tanner [17] έδωσαν μια νέα τροπή στην ανάπτυξη των ηλεκτρολυτών φωσφορικού οξέος στην δημοσίευσή τους με τίτλο «Κυψελίδες Καυσίμου Ενδιάμεσων Θερμοκρασιών». Σε



Σχήμα 2.21. Μονάδα επίδειξης 40kW, στο South Windsor του Connecticut, το 1979 [19].

αυτήν περιέγραψαν τα πειράματά τους, χρησιμοποιώντας έναν ηλεκτρολύτη με 35% φωσφορικό οξύ και 65% σκόνη πυριτίου κολλημένα σε ένα φύλλο (gasket) από



Σχήμα 2.22. Η ομάδα του προγράμματος παραγωγής 5kW ισχύος με την χρήση κυψελών τύπου PAFC, Allis-Chalmers, 1965 [19].

τεφλόν. «Αντίθετα με το θειικό οξύ», όπως ανέφεραν, «το φωσφορικό οξύ δεν μειώνεται ηλεκτροχημικά κάτω από συνθήκες πραγματικής λειτουργίας». Επίσης, η κυψελίδα τους δούλευε με αέρα, αντί για καθαρό οξυγόνο.

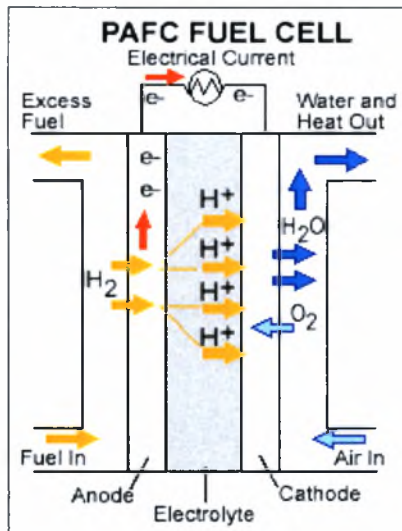
Πειράματα με ηλεκτρολύτες θειικού οξέος ήταν σε εξέλιξη το 1963 σε πολλά ερευνητικά ινστιτούτα σε όλο τον κόσμο, όπως η κέντρο έρευνας της Καλιφόρνιας κ.α.

Οι κυψελίδες καυσίμου τύπου PAFC απουσίαζαν από τα παγκόσμια δρώμενα. Στα τέλη των δεκαετιών του 1960 και 1970, η σημαντική πρόοδος στα υλικά των ηλεκτροδίων και τα παρατεταμένα προβλήματα στους άλλους τύπους των κυψελών καυσίμου, έδωσαν νέα ώθηση στις κυψέλες καυσίμου τύπου PAFC.

Αργότερα, μια εργασία του Karl Kordesch και R. F. Scarr στο Union Carbide [16], παρήγαγε ένα λεπτό ηλεκτρολύτη από φύλλο άνθρακα ως υπόστρωμα και ένα στρώμα από τεφλόν με άνθρακα ως καταλυτικό φορέα. Επιπλέον μια βιομηχανική συνεργασία, γνωστή και ως TARGET (Team to Advance Research for Gas Energy Transformation), υποστήριξε περαιτέρω την παραπάνω έρευνα και ανάπτυξη των PAFCs. Υποστηριζόμενη οικονομικά από την Pratt & Whitney και την American Gas Association, η TARGET κατέληξε σε εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας με κυψελίδες καυσίμου αυτού του τύπου από 15 kW το 1969, σε 5 MW το 1983.

2.3.5.2 Αρχή Λειτουργίας

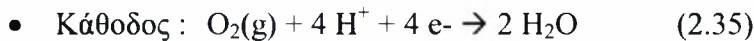
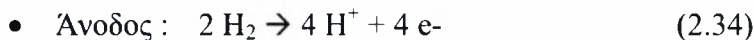
Οι κυψελίδες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC) λειτουργούν σε θερμοκρασίες περίπου από 150 έως 200°C. Ως ηλεκτρολύτη χρησιμοποιούν το φωσφορικό οξύ, όπως δηλώνει άλλωστε και το όνομα τους. Τα θετικά φορτισμένα ιόντα του υδρογόνου περνούν μέσω του ηλεκτρολύτη από την άνοδο στην κάθοδο. Τα ηλεκτρόνια που παράγονται στην άνοδο ταξιδεύουν μέσω ενός εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος, παρέχοντας με αυτήν τους την κίνηση ηλεκτρικό ρεύμα, καταλήγοντας στην κάθοδο. Εκεί τα ηλεκτρόνια, τα ιόντα του υδρογόνου και το οξυγόνο του αέρα σχηματίζουν νερό, το οποίο αποβάλλεται από την κυψελίδα. Ένας καταλύτης από πλατίνα επιταχύνει τις αντιδράσεις.



Σχήμα 2.23. Κυψελίδα καυσίμου τύπου PAFC [27].

Ο σχηματισμός μονοξειδίου του άνθρακα (CO) γύρω από τα ηλεκτρόδια, μπορεί να «δηλητηριάσει» την κυψελίδα καυσίμου. Ένα από τα πλεονεκτήματα των PAFCs είναι ότι στους 200°C αντέχουν συγκέντρωση CO έως και 1,5%. Ένα άλλο πλεονέκτημα τους είναι ότι η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη φωσφορικού οξέος μπορεί να δουλέψει πάνω από το σημείο βρασμού του νερού, κάτι που αποτελεί περιορισμό σε άλλους όξινους καταλύτες που απαιτούν νερό για την αγωγιμότητα τους. Ωστόσο το οξύ απαιτεί και υλικά που αντιστέκονται στην διάβρωση. Οι βασικές

αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής:



Το υδρογόνο που χρειάζεται για την κυψελίδα, εξάγεται από καύσιμα υδρογονανθράκων σε έναν εξωτερικό αναμορφωτή. Αν ο υδρογονάνθρακας είναι η βενζίνη, θα πρέπει να υποστεί εκ των προτέρων αποθείωση, διότι στην αντίθετη περίπτωση θα καταστρέψει το καταλύτη. Η απόδοση των PAFCs κυμαίνεται από 40 έως και 50%, αλλά μπορεί να φτάσει και το 80% αν η θερμότητα των αποβλήτων χρησιμοποιηθεί για συμπαραγωγή. PAFCs δυνατότητας παραγωγής ισχύος έως και 200kW βρίσκονται ήδη σε εμπορική εφαρμογή, και μονάδες παραγωγής ισχύος έως και 11MW βρίσκονται σε δοκιμαστικό στάδιο.

2.3.5.3 Εφαρμογές

Η ενεργειακή κρίση τη δεκαετία του 1970 ενέπνευσε τους ερευνητές στο Εθνικό Εργαστήριο του Los Alamos να ξεκινήσουν μελέτες πάνω στις κυψελίδες καυσίμου. Με στόχο την ανάπτυξη των ηλεκτρικών αυτοκινήτων, σχεδίασαν ένα αμαξάκι του golf που δούλευε με κυψελίδες καυσίμου φωσφορικού οξέος.

Το ενδιαφέρον του Στρατού για κυψέλες τύπου PAFC ξεκίνησε το 1993, με ένα πρόγραμμα αγοράς μονάδων κυψελίδων καυσίμου για λεωφορεία εκεί που η ποιότητα του αέρα αποτελούσε πρόβλημα.



Σχήμα 2.24. Το πρώτο αμαξάκι του golf που τροφοδοτήθηκε από κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος, Los Alamos, 1970 [28].



Σχήμα 2.25. Το πρώτο λεωφορείο που τροφοδοτήθηκε από κυψέλες καυσίμου τύπου PAFC, το 1994 [19].

Το 1994, το πανεπιστήμιο Georgetown σε συνεργασία με το υπουργείο Ενέργειας των ΗΠΑ ενσωμάτωσε στα λεωφορεία ηλεκτρικούς κινητήρες που τροφοδοτούνταν από κυψελίδες καυσίμου τύπου PAFC, ισχύος 50 kW. Τέσσερα χρόνια αργότερα, στο Georgetown, η Nova BUS και το υπουργείο Μεταφορών των ΗΠΑ ξεκίνησαν δοκιμές σε λεωφορεία τροφοδοτούμενα με ισχύ 100kW από κυψέλες τύπου PAFC, από την εταιρεία International Fuel Cells Corporation. Τα PAFC's απαιτούν μια εκτεταμένη περίοδο προθέρμανσης, οπότε για την ώρα η χρήση τους σε αυτοκίνητα είναι περιορισμένη.

Τα PAFC's παράγουν ισχύ σε στάσιμες εγκαταστάσεις παραγωγής ισχύος εδώ και 10 χρόνια. Η πρότυπη εγκατάσταση παραγωγής ισχύος, PC25, ξεκίνησε να παρέχει ηλεκτρική ισχύ στο καινούριο κτήριο Conde Nast στην πλατεία των Times,



Σχήμα 2.26. Πρότυπη μονάδα παραγωγής ισχύος, PC25, στη Νέα Υόρκη [27].

στην Νέα Υόρκη. Επίσης στη Νέα Υόρκη, το εργοστάσιο επεξεργασίας αποβλήτων Yonkers τροφοδοτείται από μια μονάδα 200 KW, μάρκας ONSI, από το 1997. Αυτές οι εγκαταστάσεις αναμορφώνουν το μεθάνιο των λυμάτων προς παραγωγή υδρογόνου, και οι συστοιχίες κυψελίδων καυσίμου που χρησιμοποιούνται έχουν χρόνο ζωής περίπου 5 έως 6 ετών (κοστίζουν περίπου \$100.000 για να αντικατασταθούν).

2.3.6 Αλκαλικές Κυψελίδες Καυσίμου (AFC)

2.3.6.1 Ιστορική Αναδρομή

Ο Francis Thomas Bacon (1904-1992) στην Βρετανία, ξεκίνησε να πειραματίζεται με αλκαλικούς ηλεκτρολύτες στο τέλος της δεκαετίας του 1930, χρησιμοποιώντας υδροξείδιο του καλίου (KOH) αντί για οξύ σαν ηλεκτρολύτη. Το υδροξείδιο του καλίου λειτουργεί όσο καλά λειτουργεί και το φωσφορικό ή θειικό οξύ και είναι λιγότερο διαβρωτικό για τα ηλεκτρόδια. Η κυψελίδα του Bacon χρησιμοποιούσε επιπλέον και πορώδη ηλεκτρόδια διάχυσης του αερίου σε αντίθεση με τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούσε ο Grove. Τα ηλεκτρόδια διάχυσης του αερίου αύξησαν την επιφάνεια στην οποία λάμβανε μέρος η αντίδραση μεταξύ ηλεκτροδίου, ηλεκτρολύτη και καυσίμου. Επιπλέον, ο Bacon χρησιμοποιούσε αέρια υπό πίεση για να αποφύγει την πλημμύριση στους μικροσκοπικούς πόρους των ηλεκτροδίων. Κατά τη διάρκεια των επόμενων είκοσι ετών, ο Bacon σημείωσε αρκετή πρόοδο με τις αλκαλικές κυψελίδες παρουσιάζοντας εφαρμογές μεγάλης κλίμακας.



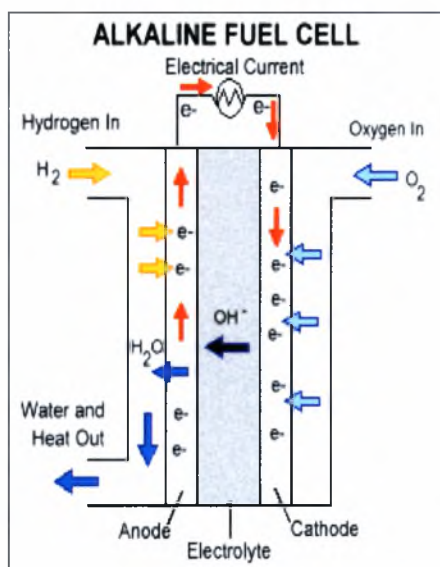
Σχήμα 2.27. Ο εφευρέτης Karl Kordesch της Union Carbide οδηγεί την πρώτη μοτοσικλέτα που τροφοδοτείται από αλκαλικές κυψελίδες [17].

Μια από τις πρώτες αυτές τις επιδείξεις έλαβε χώρα στην φάρμα των Allis-Chalmers το 1959, όπου ένα τρακτέρ τροφοδοτούταν από μια συστοιχία 1008 κυψελίδων. Με 15000 Watt ισχύος, το τρακτέρ παρήγαγε αρκετή ισχύ για να τραβήξει βάρος 3000 pounds [1]. Οι Allis και Chalmers διατήρησαν ένα ερευνητικό πρόγραμμα για μερικά έτη, κατασκευάζοντας ένα αυτοκινητάκι του golf, ένα υποβρύχιο σκάφος και ένα περνοφόρο ανυψωτικό όχημα, τροφοδοτούμενα από κυψελίδες καυσίμου. Η Πολεμική Αεροπορία των Η.Π.Α. συμμετείχε επίσης σε αυτό το πρόγραμμα.

Η Union Carbide διεξήγαγε επίσης πειράματα σε αλκαλικές κυψελίδες στα τέλη της δεκαετίας του 1950 και 1960. Βασιζόμενοι στην εργασία που είχε γίνει το 1930 από του ερευνητές G. W. Heise και E. A. Schumacher, Karl Kordesch και τους συνεργάτες του, κατασκεύασαν αλκαλικές κυψελίδες με ηλεκτρόδια διάχυσης αερίου από άνθρακα [19]. Επέδειξαν ένα κινητό ραντάρ τροφοδοτούμενο από κυψελίδες καυσίμου προορισμένο για τον Αμερικανικό στρατό, μια μοτοσικλέτα επίσης τροφοδοτούμενη από κυψελίδες καυσίμου και συνέταξαν τα σχέδια για μια υποθαλάσσια βάση που θα τροφοδοτούταν με κυψέλες καυσίμου. Στον ίδιο σχεδόν χρόνο, ο Eduard Justi στην Γερμανία σχεδίασε ηλεκτρόδια διάχυσης αερίου χρησιμοποιώντας σπογγόειδες νικέλιο σε μήτρα καρβονυλίου του νικελίου [19].

Στις αρχές της δεκαετίας του 1960, η κατασκευάστρια εταιρεία Pratt & Whitney αδειοδότησε τις πατέντες του Bacon και κέρδισε τη σύμβαση με τη NASA για να τροφοδοτήσει το διαστημικό σκάφος Apollo με αλκαλικές κυψελίδες καυσίμου. Παρά όμως τις επιτυχίες της, η τεχνολογία των αλκαλικών κυψελίδων είχε πολλές προκλήσεις να αντιμετωπίσει. Οι τρέχουσες αλκαλικές κυψελίδες καυσίμου απαιτούν υψηλής καθαρότητας υδρογόνο για τη λειτουργία τους και επιπλέον απαιτούν και καταλύτες από πλατίνα, το κόστος των οποίων είναι υψηλό.

2.3.6.2 Αρχή Λειτουργίας

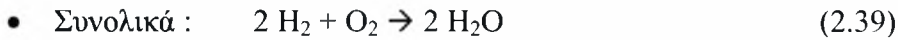
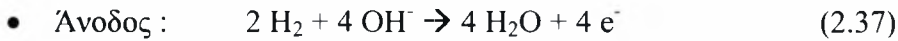


Σχήμα 2.28. Αλκαλικές κυψελίδες καυσίμου [27].

Οι αλκαλικές κυψελίδες καυσίμου λειτουργούν με υδρογόνο και οξυγόνο υπό πίεση και γενικά χρησιμοποιούν διάλυμα υδροξειδίου του καλίου στο νερό ως ηλεκτρολύτη. Η θερμοκρασία λειτουργίας τους κυμαίνεται από 150 έως 200°C.

Στις κυψελίδες αυτές, τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα του υδροξυλίου (OH^-) διαχέονται από την κάθοδο στην άνοδο. Στην άνοδο, το αέριο υδρογόνο αντιδρά με τα ιόντα του υδροξυλίου (OH^-) προς παραγωγή νερού και απελευθέρωση ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια που παράγονται στην άνοδο παρέχουν ηλεκτρική ισχύ μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος και έπειτα επιστρέφουν στην κάθοδο. Εκεί, τα ηλεκτρόνια αντιδρούν με το οξυγόνο

και το νερό, παράγοντας επιπλέον ιόντα υδροξυλίου που διαχέονται στον ηλεκτρολύτη. Οι βασικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής :



Η απόδοση των αλκαλικών κυψελίδων φτάνει έως και τα 70%, και όπως οι υπόλοιπες κυψελίδες καυσίμου, παράγουν ελάχιστους ρύπους. Παράγοντας πόσιμο νερό πέρα από ηλεκτρισμό, αποτελούν μια λογική επιλογή για τα διαστημικά σκάφη. Ένα σημαντικό μειονέκτημα όμως είναι ότι οι αλκαλικές κυψελίδες καυσίμου χρειάζονται υψηλής καθαρότητας υδρογόνο, διαφορετικά λαμβάνει χώρα μια ανεπιθύμητη χημική αντίδραση παράγοντας ένα στερεό ανθρακικό άλας που παρεμποδίζει τις χημικές αντιδράσεις μέσα στην κυψέλη. Δεδομένου ότι οι περισσότερες μέθοδοι παραγωγής του υδρογόνου από τα υπόλοιπα είδη κυψελών καυσίμου παράγουν διοξείδιο του άνθρακα, η ανάγκη για καθαρό υδρογόνο έχει επιβραδύνει τις εργασίες πάνω στις αλκαλικές κυψέλες καυσίμου τα τελευταία χρόνια. Ένα άλλο μειονέκτημα είναι η ανάγκη για τεράστιες ποσότητες καταλύτη πλατίνας, για την επιτάχυνση της αντίδρασης, γεγονός που αυξάνει το κόστος αυτού του τύπου κυψελών πάρα πολύ.

2.3.6.3 Εφαρμογές



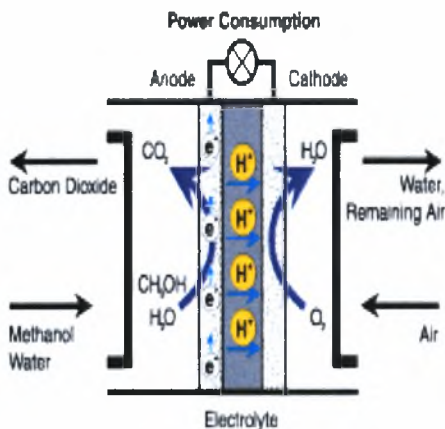
Σχήμα 2.29. Οι τεχνικοί της Pratt & Whitney συναρμολογούν τις αλκαλικές κυψελίδες για το Apollo [17].

Η NASA επέλεξε τις αλκαλικές κυψελίδες καυσίμου για το διαστημικό της στόλο, όπως και για το πρόγραμμα Apollo, κυρίως διότι έχουν πάρα πολύ μεγάλη απόδοση, της τάξης του 70%. Επιπλέον, παρέχουν πόσιμο νερό για τους αστροναύτες. Οι κυψελίδες καυσίμου έχουν αρκετά μεγάλο κόστος, ίσως αρκετά μεγάλο για εμπορικές εφαρμογές, αλλά διάφορες εταιρείες εξετάζουν τρόπους για την μείωση του κόστους και της βελτίωσης της μεταβλητότητας των κυψελίδων. Οι περισσότερες από αυτές τις αλκαλικές κυψέλες έχουν σχεδιαστεί για τον τομέα των μεταφορών.

Τον Ιούλιο του 1998, η εταιρεία Zero Emission Vehicle Company (ZEVCO) προώθησε το πρώτο της πρότυπο ταξί στο Λονδίνο. Το ταξί χρησιμοποιεί μια αλκαλική κυψέλη καυσίμου ισχύος 5000W, έχοντας μηδενικές εκπομπές ρύπων στην ατμόσφαιρα και παράγει ελάχιστο θόρυβο σε σχέση με μια παραδοσιακή μηχανή εσωτερικής καύσης. Οι κυψελίδες της ZEVCO, σύμφωνα με τις υπάρχουσες πληροφορίες χρησιμοποιούν καταλύτες κοβαλτίου αντί πλατίνας, για μείωση του κόστους. Η εταιρεία επιπλέον έχει εισάγει μια σειρά από άλλα εμπορικά αυτοκίνητα συμπεριλαμβανομένου κάποιων ημιφορτηγών και ρυμουλκών των αερολιμένων. Τέλος, μια θυγατρική της εταιρείας κατασκευάζει πλοία που τροφοδοτούνται από κυψελίδες καυσίμου.

2.3.7 Άλλα Είδη Κυψελίδων Καυσίμου

2.3.7.1 Κυψελίδες Άμεσης Τροφοδοσίας Μεθανόλης (DMFC)



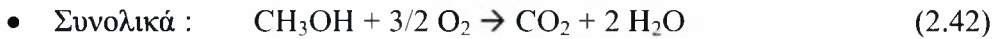
Σχήμα 2.30. Κυψέλη καυσίμου με άμεση τροφοδοσία μεθανόλης [29].

Η τεχνολογία πίσω από τις κυψέλες καυσίμου με άμεση τροφοδοσία μεθανόλης (DMFC) είναι ακόμα υπό ανάπτυξη, αλλά έχει γίνει ήδη επιτυχής επίδειξη κινητών τηλεφώνων και φορητών υπολογιστών που τροφοδοτούνται από κυψέλες αυτού του τύπου.

Οι κυψελίδες με άμεση τροφοδοσία μεθανόλης είναι παρόμοιες με τις κυψελίδες πολυμερικής μεμβράνης, όπου ο ηλεκτρολύτης είναι φτιαγμένος από ένα πολυμερές υλικό και ο φορέας του φορτίου

είναι το κατιόν του υδρογόνου. Ωστόσο, η υγρή μεθανόλη (CH_3OH) οξειδώνεται παρουσία νερού στην άνοδο παράγοντας διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), ιόντα υδρογόνου και ηλεκτρόνια, που κινούνται μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος παράγοντας έτσι ηλεκτρική ισχύ. Έπειτα, τα ιόντα του υδρογόνου κινούνται μέσω του ηλεκτρολύτη και αντιδρούν με το οξυγόνο του αέρα και τα ηλεκτρόνια του κυκλώματος προς παραγωγή νερού στην άνοδο κλείνοντας το κύκλωμα. Οι βασικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής :





Αρχικά αναπτύχθηκαν στις αρχές της δεκαετίας του 1990, αλλά δεν έτυχαν της αποδοχής του επιστημονικού κόσμου εξαιτίας της χαμηλής απόδοσης και πυκνότητα ισχύος τους, αλλά και άλλων προβλημάτων στην λειτουργία τους. Ωστόσο, βελτιώσεις στους καταλύτες και άλλες πρόσφατες εξελίξεις στον τομέα των υλικών, αύξησαν την πυκνότητα ισχύος κατά περίπου 20% και η απόδοση έφτασε περίπου το 40%.



Σχήμα 2.32. Μοτοσικλέτα με εξ' ολοκλήρου τροφοδοσία μεθανόλης κατασκευασμένο από την Yamaha [30].



Σχήμα 2.33. Φορητός υπολογιστής της Samsung με τροφοδοσία μεθανόλης [31].

Αυτά τα κελία έχουν δοκιμαστεί σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών από 50 έως και 120°C. Αυτή η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας και το γεγονός ότι δεν απαιτούν αναμόρφωση του καυσίμου, καθιστά τις κυψέλες αυτού του τύπου τον ιδανικό υποψήφιο για πολύ μικρές σε μέγεθος εφαρμογές, όπως τα κινητά τηλέφωνα



Σχήμα 2.34. Οι τελευταίες κυψέλες της Sony με άμεση τροφοδοσία μεθανόλης [32].



Σχήμα 2.35. Mp3 της Toshiba με άμεση τροφοδοσία μεθανόλης [33].

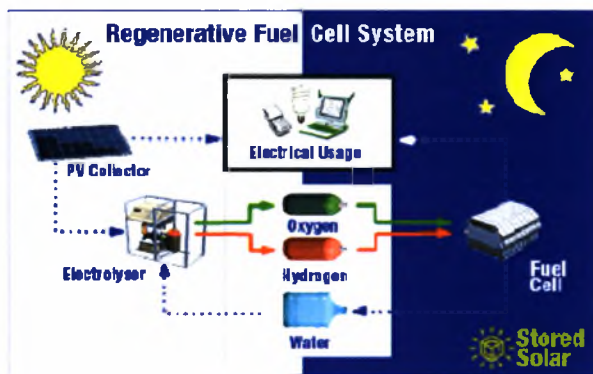
και άλλα καταναλωτικά προϊόντα, μέχρι και στις ακίνητες εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας.

Ένα από τα βασικά μειονεκτήματα των DMFCs είναι η χαμηλή θερμοκρασία οξείδωσης της μεθανόλης προς παραγωγή ιόντων υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα, απαιτεί έναν πιο ενεργό καταλύτη, το οποίο τυπικά σημαίνει μεγαλύτερη ποσότητα από την ακριβή πλατίνα σε σχέση με την ποσότητα που απαιτεί μια τυπική κυψέλη τύπου PEMFC. Αυτό το αυξημένο κόστος είναι, ωστόσο, αναμενόμενο να είναι λιγότερο από το κόστος που θα είχαμε αν δεν χρησιμοποιούσαμε υγρό καύσιμο και θα έπρεπε να χρησιμοποιήσουμε και εξωτερικό αναμορφωτή.

Μια άλλη ανησυχία που οδηγεί την ανάπτυξη κυψελών καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αιθανόλης, η οποία είναι και το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής, είναι το γεγονός ότι η μεθανόλη είναι τοξική. Επομένως, μερικές επιχειρήσεις έχουν αρχίσει την ανάπτυξη μιας κυψέλης καυσίμου με τροφοδοσία αιθανόλης (DEFC). Η απόδοση του DEFC αυτήν την περίοδο είναι η μισή σε σχέση με αυτή των DMFCs, αλλά αυτό το χάσμα αναμένεται να στενέψει με την περαιτέρω ανάπτυξη.

2.3.7.2 Κυψελίδες Καυσίμου Κλειστού Βρόχου (RFC)

Οι κυψελίδες καυσίμου κλειστού βρόχου ή αλλιώς regenerative fuel cells (RFC), είναι ένα σύστημα που λειτουργεί σε κλειστό βρόχο και θα μπορούσε να



Σχήμα 2.36. Κλειστό σύστημα παραγωγής ισχύος με χρήση κυψέλων καυσίμου και ανανεώσιμων πηγών ενέργειας [12].

χρησιμεύσει ως η βάση της οικονομίας υδρογόνου που λειτουργεί με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Οι κυψέλες καυσίμου παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα, θερμότητα και νερό από το υδρογόνο και το οξυγόνο που τους παρέχουμε και μπορούν να χρησιμοποιηθούν παντού στην παγκόσμια οικονομία, να τροφοδοτούν

εργοστάσια, οχήματα και σπίτια. Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί με ηλεκτρόλυση του νερού, διαχωρίζοντας το στα συστατικά του στοιχεία χρησιμοποιώντας ανανεώσιμες πηγές ενέργειας όπως την αιολική, την ηλιακή και την γεωθερμική.

Αυτή η τεχνολογία δεν απαιτεί κάποιο συγκεκριμένο τύπο fuel cell, αλλά θα χρειαζόταν μια συγκεκριμένη υποδομή για την μεταφορά του υδρογόνου στις

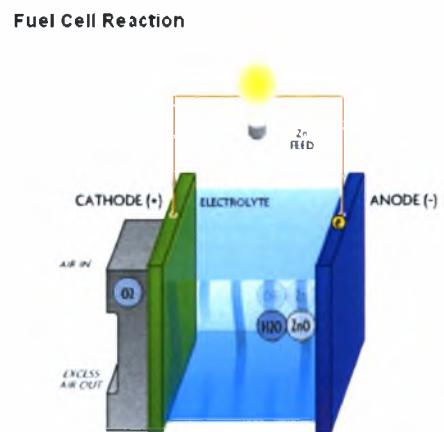
κυψελίδες καυσίμου σε λειτουργία. Αν και η απαιτούμενη υποδομή δεν έχει δομικά στοιχεία άγνωστα για την επιστημονική κοινότητα, εντούτοις, αυτήν την περίοδο δεν υπάρχει η υποδομή για αυτή την τεχνολογία. Επιπλέον, το κόστος του ηλεκτρικού ρεύματος θα ήταν υψηλό, αλλά με τη μείωση του κόστους του κάθε συστατικού στοιχείου του συστήματος, θα μειωθεί και το κόστος του παραγομένου ρεύματος.

Αυτή την περίοδο υπάρχει ένα πρόγραμμα καθοδηγούμενο από την NASA για την ανάπτυξη ενός αποδοτικού και με μικρό βάρος συστήματος κυψελών καυσίμου κλειστού βρόχου για την χρήση του σε ένα αεροπλάνο με το όνομα Helios, που μπορεί να πετάξει στα 100000 πόδια. Ο προκάτοχος αυτού του αεροπλάνου τροφοδοτήθηκε από φωτοβολταϊκά πάνελ. Ο στόχος είναι να ενσωματωθούν και τα φωτοβολταϊκά στα συστήματα κυψελών κλειστού βρόχου. Τα φωτοβολταϊκά θα τροφοδοτούν με ισχύ το αεροσκάφος κατά τη διάρκεια της ημέρας και θα παράγουν υδρογόνο μέσω ενός ηλεκτρολύτη, που θα αποθηκεύεται για την τροφοδοσία των κυψελίδων καυσίμου κατά την διάρκεια της νύχτας. Με ένα τέτοιο σύστημα οι πτήσεις θα έχουν την δυνατότητα να διαρκούν πολλές μέρες.

2.3.7.3 Κυψελίδες Καυσίμου Ψευδαργύρου – Αέρα (ZAFC)

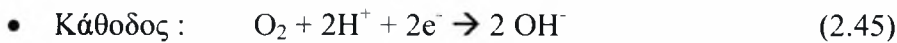
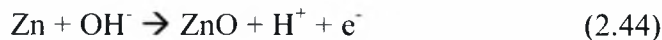
Οι κυψελίδες καυσίμου ψευδαργύρου – αέρα (ZAFCs) μοιράζονται κοινά χαρακτηριστικά με κάποιους από τους άλλους τύπους κυψελίδων καυσίμου, όπως και με τις κοινές μπαταρίες.

Ο ηλεκτρολύτης για μία κυψέλη αυτού του τύπου είναι στερεό κεραμικό που χρησιμοποιεί το ιόν του υδροξυλίου OH^- , σαν φορέα φορτίου. Για να επιτύχει την υψηλή ηλεκτρική απόδοση με καύσιμα υδρογονανθράκων και υψηλή ηλεκτρολυτική αγωγιμότητα για τον φορέα φορτίου, θα πρέπει η θερμοκρασία λειτουργίας να είναι περίπου 700°C . Η άνοδος αποτελείται από ψευδάργυρο και της παρέχεται υδρογόνο ή υδρογονάνθρακες. Η κάθοδος είναι χωρισμένη από την παροχή αέρα με ένα ηλεκτρόδιο διάχυσης αερίου (GDE), μια διαπερατή μεμβράνη που επιτρέπει το ατμοσφαιρικό οξυγόνο να την διαπεράσει. Στην κάθοδο, το οξυγόνο αντιδρά με το



Σχήμα 2.37. Κυψελίδα καυσίμου τύπου ZAFC [34].

υδρογόνο προς παραγωγή ιόντων υδροξυλίου και νερού. Οι βασικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής :



Σχήμα 2.38. Συστοιχία κυψελίδων τύπου ZAFc [34].

Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας του ZAFc επιτρέπει την εσωτερική αναμόρφωση του καυσίμου, εξαλείφοντας την ανάγκη για έναν εξωτερικό αναμορφωτή. Ένα συμπληρωματικό πλεονέκτημα της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας είναι ότι η θερμότητα των υποπροϊόντων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ατμού υψηλής πίεσης που θα ήταν χρήσιμος για πολλές βιομηχανικές και εμπορικές εφαρμογές.

Αλλά ακόμα και ο ηλεκτρολύτης του ZAFc έχει μερικά πλεονεκτήματα έναντι των άλλων ηλεκτρολυτών. Δεν απαιτεί κορεσμό νερού όπως απαιτείται με τις πολυμερικές μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων PEMFC και επιπλέον δεν μπορεί να στεγνώσει, εξαλείφοντας έτσι την ανάγκη να επιτηρηθούν προσεκτικά και να ελέγχονται συνεχώς τα επίπεδα υγρασίας της ανόδου και καθόδου. Τέλος λόγω της κατανάλωσης του ψευδαργύρου στην άνοδο, αυτό το στοιχείο θα πρέπει να αντικαθίσταται σε τακτά χρονικά διαστήματα.

2.3.7.4 Πρωτονιακές Κεραμικές Κυψελίδες Καυσίμου (PCFC)

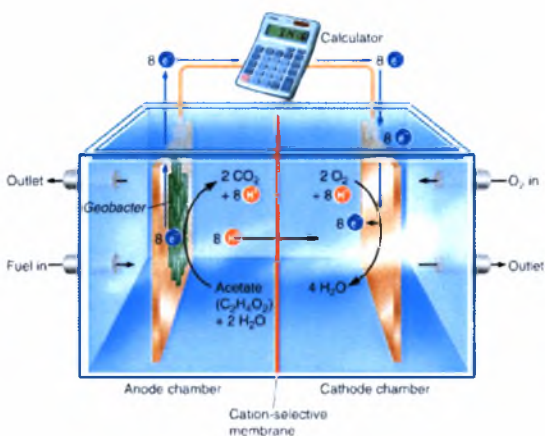
Αυτός ο καινούριος τύπος κυψελίδας καυσίμου βασίζεται σε κεραμικό ηλεκτρολύτη που εμφανίζει υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα καθώς η θερμοκρασία λειτουργίας του αυξάνεται. Οι κυψελίδες καυσίμου αυτού του τύπου μοιράζονται θερμικά και κινητικά πλεονεκτήματα, σε θερμοκρασίες λειτουργίας των 700°C, με τις κυψελίδες στερεών οξειδίων και τηγμένων ανθρακικών αλάτων, ενώ παράλληλα εκθέτουν όλα τα εγγενή οφέλη των κυψελίδων καυσίμου τύπου PEMFC και PAFC.

Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας είναι απαραίτητη για να επιτευχθεί υψηλή ηλεκτρική απόδοση με καύσιμα από υδρογονάνθρακες, ενώ παράλληλα σε αυτές τις

θερμοκρασίες επιτυγχάνεται και η ηλεκτροχημική οξείδωση του ορυκτού καυσίμου απ' ευθείας στην άνοδο. Κάτι που εξαλείφει το ενδιάμεσο βήμα της παραγωγής του υδρογόνου, από την ακριβή διεργασία της αναμόρφωσης.

Τα αέρια μόρια του υδρογονάνθρακα απορροφώνται στην επιφάνεια της ανόδου παρουσία υδρατμού, και τα άτομα του υδρογόνου εκροφώνται επαρκώς για να απορροφηθούν στον ηλεκτρολύτη, με το διοξείδιο του άνθρακα να είναι το πρωτεύον προϊόν της αντίδρασης. Επιπρόσθετα, έχουν στερεό ηλεκτρολύτη κάτι που αποτρέπει την μεμβράνη να στεγνώσει όπως στις κυψελίδες πολυμερικής μεμβράνης, και επιπλέον αποτρέπει την διαφυγή του υγρού όπως στις κυψελίδες φωσφορικού οξέος.

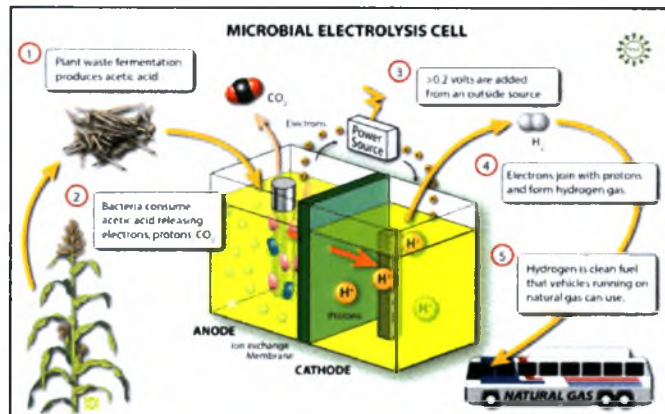
2.3.7.5 Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου (MFC)



Σχήμα 2.39. Κυψέλη καυσίμου μικροβίων [35].

Οι κυψελίδες καυσίμου μικροβίων χρησιμοποιούν την καταλυτική αντίδραση των μικροοργανισμών, όπως τα βακτήρια, για να μετατρέψουν οποιοδήποτε οργανικό υλικό σε καύσιμο. Κάποια κοινά συστατικά περιλαμβάνουν γλυκόζη, ακετόνη και νερό. Εσώκλειστα σε ελεύθερες ανόδους υδρογόνου, τα οργανικά συστατικά καταναλώνονται (οξειδώνονται) από τα βακτήρια ή άλλα μικρόβια. Ως κομμάτι της διαδικασίας

πέψης, τα ηλεκτρόνια εξέρχονται από την ένωση και άγονται σε ένα κύκλωμα με την βοήθεια ενός ανόργανου ρυθμιστή. Οι κυψελίδες καυσίμων μικροβίων λειτουργούν επαρκώς σε συνθήκες παρόμοιες με αυτές των υπόλοιπων τύπων κυψελίδων καυσίμου. Σε θεοκρασίες από 20 έως 40°C η απόδοσή τους ανέρχεται σε 50%. Αυτές οι κυψελίδες είναι κατάλληλες για μικρής κλίμακας εφαρμογές, όπως οι πιθανές ιατρικές συσκευές που θα τροφοδοτούνται από τη γλυκόζη στο αίμα, ή μεγαλύτερες όπως τα εργοστάσια επεξεργασίας ή τα ζυθοποιεία νερού που παράγουν τα οργανικά απόβλητα που θα μπορούσαν έπειτα να χρησιμοποιηθούν για να τροφοδοτήσουν με καύσιμα τα MFCs.



Σχήμα 2.40. Σύστημα παραγωγής ισχύος με τη χρήση κυψέλων τύπου MFC [36].

2.4 Βιβλιογραφία

- [1] T.S.Zhao, K.D.Kreuer, Trung Van Ngyuen, “Advances in fuel cells”, Elsevier, 2007
- [2] Mathew M.Mench, “Fuel Cells Engines”, John Wiley & Sons, 2008
- [3] Gavin D.J.Harper, “Fuel Cell Projects For the Evil Genius”, Mc Graw Hill, 2008
- [4] J. Larminie, A. Dicks, “Fuel Cell Systems Explained”, John Wiley & Sons, 2003
- [5] N.Sammes, “Fuel Cell Technology - Reaching Towards Commercialization”, Springer-Verlag London Limited, 2006
- [6] J. Vanston & H. Elliott, “Fuel Cells A Technology Forecast”, Technonogy Futures, 2003
- [7] Fuel Cell Handbook (Seventh Edition) By EG&G Technical Services, Inc., U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory, 2004
- [8] J. Zhang “PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers”, Springer-Verlag London Limited, 2008
- [9] F. Barbir, “PEM Fuel Cells Theory and Practice”, Elsevier, 2005
- [10] N. Κακλίδης, Ι. Κούτλα, «Κυψελίδες Καυσίμου Τύπου PEM: Διαπερατότητα Μιγμάτων Αιθανόλης / Νερού Διαμέσου Μεμβράνης Ανταλλαγής Πρωτονίων.», Διπλωματική Εργασία, 2005
- [11] Κ. Γιαννόπουλου, Σ. Ηλιόπουλου, «Παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας με Απευθείας Τροφοδοσία Αιθανόλης σε Κυψέλες Καυσίμου Στερεών Οξειδίων με Ηλεκτρόδια Ag», Διπλωματική Εργασία, 2005

- [12] <http://www.fuelcelltoday.com/>
- [13] <http://www.fuelcells.org/basics/types.html>
- [14] http://www.esru.strath.ac.uk/EandE/Web_sites/9900/bio_fuel_cells/groupproject/fuel-cell-performance/text.htm
- [15] <http://tee-milou.kyk.sch.gr/daidalos2005/Fuelcell.htm>
- [16] <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/pem/pemmain.htm>
- [17] <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/alk/alkmain.htm>
- [18] <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/mc/mcfcmain.htm>
- [19] <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/so/sofcmain.htm>
- [20] http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/fc_types.html
- [21] http://www.fctec.com/fctec_types.asp
- [22] <http://www.ballard.com/>
- [23] <http://www.fz-juelich.de/>
- [24] <http://www.hydrogen-fc.com/2007/advantage-of-fuel-cell-technology/>
- [25] Κ.Θ. Πουλιανίτης, «Ανάπτυξη Και Μελέτη Νέων Υλικών Κυψελίδων Καυσίμου Με Στόχο Την Απευθείας Χρήση Βιοαιθανόλης Για Την Παραγωγή Ηλεκτρικής Ισχύος», Διδακτορική Εργασία, Βόλος 2007
- [26] <http://www.rise.org.au/info/Applic/Fuelcells/index.html>
- [27] http://thefraserdomain.typepad.com/energy/2006/10/efficient_fuel.html
- [28] <http://www.lanl.gov/orgs/mpa/mpa11/golfcart.htm>
- [29] <http://www.udomi.de/fuelcell/dmfc-basics-e.html>
- [30] http://www.core77.com/blog/object_culture/yamahasp.asp
- [31] <http://www.aving.net/>
- [32] <http://www.sony.com/>
- [33] <http://www.toshiba.com/tai/>
- [34] <http://www.leomotors.com/motors/evol/powerst.php>
- [35] http://www.thestudentwiki.org/wiki/index.php/Green_batteries
- [36] <http://www.making-hydrogen.com/hydrogen-fuel-cell.html>

Κεφάλαιο 3^ο

Κυψέλες Καυσίμου Πολυμερικής Μεμβράνης (PEM) - Τεχνικά Χαρακτηριστικά

Πίνακας Περιεχομένων

3.1	Εισαγωγή	78
3.2	Περιγραφή της κυψελίδας	78
3.3	Πολυμερική Μεμβράνη Ανταλλαγής Πρωτονίων.....	79
3.3.1	Ποσότητα Νερού που απορροφά η μεμβράνη	81
3.3.2	Φυσικές Ιδιότητες της μεμβράνης.....	81
3.3.3	Πρωτονιακή Αγωγιμότητα	82
3.3.4	Διαπερατότητα Νερού.....	83
3.3.5	Διάχυση Αερίου	84
3.4	Ηλεκτρόδια	85
3.5	Σρώμα Διάχυσης Αερίου	88
3.5.1	Επεξεργασία και Επίστρωμα.....	89
3.5.2	Πορώδες	90
3.5.3	Ηλεκτρική Αγωγιμότητα	90
3.5.4	Συμπιεστότητα	90
3.5.5	Διαπερατότητα	91
3.6	Διπολικοί Δίσκοι	91
3.6.1	Υλικά.....	93
3.6.2	Ιδιότητες	93
3.7	Βιβλιογραφία	94

3.1 Εισαγωγή

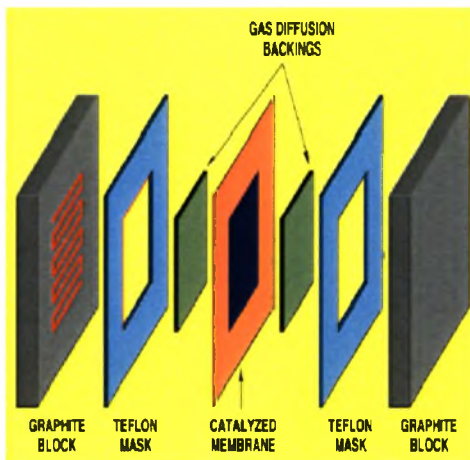
3.2 Περιγραφή της κυψελίδας

Η καρδιά μιας κυψελίδας καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης είναι ο πολυμερικός ηλεκτρολύτης της υπό την μορφή μεμβράνης, που εμφανίζει πρωτονιακή αγωγιμότητα. Και στις δύο πλευρές της μεμβράνης υπάρχει ένα πορώδες ηλεκτρόδιο. Τα ηλεκτρόδια θα πρέπει να είναι πορώδη, διότι τα αντιδρώντα αέρια που τροφοδοτούνται στην κυψέλη, θα πρέπει να φτάσουν στην διεπιφάνεια μεταξύ ηλεκτροδίων και μεμβράνης. Στην διεπιφάνεια αυτή θα λάβουν χώρα οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, στα αποκαλούμενα καταλυτικά στρώματα, η πιο συγκεκριμένα, στην επιφάνεια του καταλύτη. Από τεχνικής άποψης, το καταλυτικό στρώμα μπορεί να είναι μέρος του πορώδους ηλεκτροδίου ή μέρος της μεμβράνης. Αυτό εξαρτάται από την διαδικασία παραγωγής του. Η πολυστρωματική διάταξη της μεμβράνης που τοποθετείται μεταξύ των ηλεκτροδίων, ονομάζεται συνήθως διάταξη μεμβράνης ηλεκτροδίου ή MEA από το αρχικά των Αγγλικών λέξεων Membrane Electrode Assembly. Το MEA στη συνέχεια τοποθετείται μεταξύ των δίσκων συλλέκτη / διαχωριστή. «Συλλέκτη», διότι συλλέγουν και άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα, και «διαχωριστή», διότι στις συστοιχίες κυψελίδων καυσίμου διαχωρίζουν τα αέρια από τις παρακείμενες κυψέλες. Επιπλέον, στις συστοιχίες κυψελών καυσίμου (multicell configuration) συνδέουμε την κάθοδο του ενός κελιού με την άνοδο του παρακείμενου του. Αυτός είναι και ο λόγος που ονομάζονται διπολικοί δίσκοι, διότι παρέχουν τον δρόμο για την ροή των αντιδρώντων, και επιπλέον παρέχουν και δομική σταθερότητα.

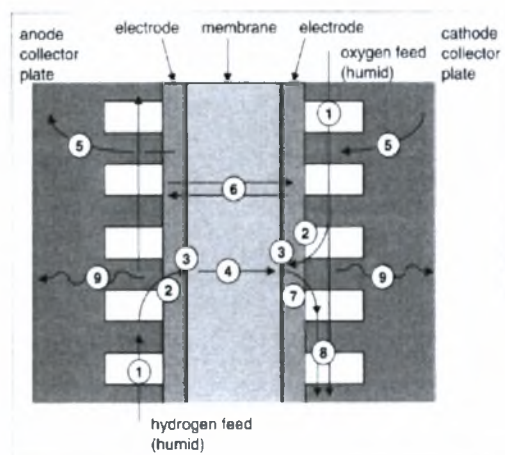
Η διεργασία που λαμβάνει χώρα σε μια κυψέλη καυσίμου τύπου PEM σε βήματα είναι η ακόλουθη (η αρίθμηση αντιστοιχεί στο Σχήμα 3.2) :

1. Το αέριο ρέει διαμέσου των καναλιών.
2. Διάχυση του αερίου μέσω του πορώδους μέσου.
3. Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, οι οποίες λαμβάνουν χώρα βέβαια σε όλα τα ενδιάμεσα βήματα.
4. Μεταφορά του πρωτονίου διαμέσου της πολυμερικής μεμβράνης πρωτονιακής αγωγιμότητας.
5. Αγωγή του ηλεκτρονίου διαμέσου των αγώγιμων εξαρτημάτων του κελιού.

6. Παράλληλα μεταφέρεται και νερό μέσω της πολυμερικής μεμβράνης, λόγω ηλεκτρώσμωσης και αντίστροφης διάχυσης.
7. Στο στάδιο αυτό το νερό (ατμός και υγρό) μεταφέρεται μέσω του πορώδους καταλύτη και του στρώματος διάχυσης του αερίου.
8. Η διφασική ροή του αχρησιμοποίητου αερίου μεταφέρει σταγονίδια νερού.
9. Μεταφορά θερμότητας, που περιλαμβάνει αγωγή μέσω των στερεών εξαρτημάτων και συναγωγή από τα αντιδρώντα αέρια και του μέσου ψύξης.



Σχήμα 3.1. Η δομή μιας κυψελίδας καυσίμου [1].



Σχήμα 3.2. Κύρια εξαρτήματα μιας κυψέλης καυσίμου τύπου PEM και οι βασικές διεργασίες [1].

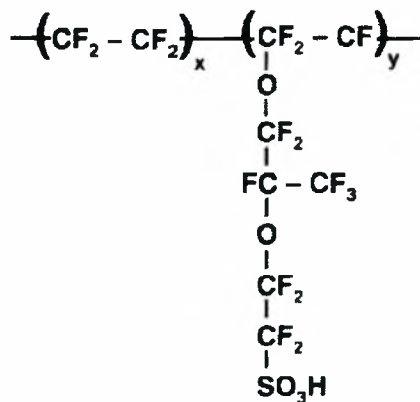
3.3 Πολυμερική Μεμβράνη Ανταλλαγής Πρωτονίων

Η μεμβράνη που χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης, θα πρέπει να έχει τα εξής 3 χαρακτηριστικά :

- i. Υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα.
- ii. Να λειτουργεί ως εμπόδιο στην μίξη του καυσίμου και οξειδωτικού αερίου.
- iii. Να είναι χημικά και μηχανικά σταθερή στο περιβάλλον της κυψέλης.

Τυπικά, το υλικό κατασκευής των πολυμερικών μεμβρανών είναι ιονομερές σουλφονικό οξύ του υπερφθοράνθρακα (PSA). Αυτό είναι ουσιαστικά ένα συμπολυμερές του τετραφθοροαιθυλενίου (TEE) και ποικίλων άλλων υπερφθοροσουλφονικών μονομερών. Το πιο γνωστό υλικό κατασκευής της μεμβράνης είναι το Nafion[®]. Το Nafion[®] κατασκευάζεται από την εταιρεία DuPont, η οποία χρησιμοποιεί PSEPVE (perfluoro-sulfonylfluoride ethyl-propyl-vinyl ether). Στο

σχήμα 3.3 φαίνεται ο χημικός δεσμός του Nafion[®]. Παρόμοια υλικά έχουν αναπτυχθεί και πωλούνται ως εμπορικά προϊόντα ή ως προϊόντα ανάπτυξης και από άλλους κατασκευαστές όπως το Flemion από την Asahi Glass, το Aciplex από την Asahi Chemical και η μεμβράνη τύπου C από τους μηχανικούς της Chlorine. Ο W.L. Gore και οι συνεργάτες του έχουν αναπτύξει μια σύνθετη μεμβράνη που περιέχει ένα συστατικό παρόμοιο του Teflon που παρέχει μηχανική αντοχή και διαστατική σταθερότητα και ένα συστατικό υπεφθοροσουλφονικού οξέος που παρέχει πρωτονιακή αγωγιμότητα.



Σχήμα 3.3. Η χημική δομή του πολυμερούς υλικού PFSA [1].

Το τεφλόν είναι ιδιαίτερα υδροφοβικό ενώ παράλληλα το σουλφονικό οξύ είναι άκρως υδροφιλικό. Οι υδροφιλικές περιοχές δημιουργούνται γύρω από τις σουλφονικές ρίζες. Αυτός είναι και ο λόγος που αυτά τα υλικά απορροφούν σχετικά μεγάλες ποσότητες νερού (σε ορισμένες περιπτώσεις 50% του συνολικού τους βάρους). Η κίνηση των θετικών ιόντων του υδρογόνου μεταξύ αυτών των καλά ενυδατωμένων περιοχών καθιστά το υλικό των μεμβρανών εξαιρετικά πρωτονιακά αγωγίμο.

Οι μεμβράνες τύπου Nafion[®] είναι προϊόντα διέλασης και μπορούν να έχουν διαφορετικά μεγέθη και πάχη. Είναι μαρκαρισμένες με το γράμμα N, που ακολουθείται από ένα τριψήφιο ή τετραψήφιο αριθμό. Τα πρώτα 2 ψηφία αναπαριστούν το ισοδύναμο βάρος της διαιρεμένο με το 100, και τα τελευταία ένα ή δύο ψηφία αναπαριστούν το πάχος της μεμβράνης σε mills (1 mill = 1/1000 inch = 0.0254mm). Οι μεμβράνες τύπου Nafion[®] είναι διαθέσιμες σε διάφορα πάχη, των 2, 3.5, 5, 7, και 10 mills. Για παράδειγμα το Nafion[®] 117 έχει ισοδύναμο βάρος 1100 και πάχος 7 mills (0.178mm). Το ισοδύναμο βάρος (EW) σε g eq^{-1} , μιας πολυμερικής μεμβράνης εκφράζεται από την επόμενη εξίσωση :

$$EW = 100n + 446 \quad (3.1)$$

όπου n είναι ο αριθμός ομάδων TFE κατά μέσον όρο ανά μονομερές PSEPVE.

Το ισοδύναμο βάρος είναι πρακτικά ένα μέτρο την ιοντικής αγωγιμότητας μέσα στο μονομερές. Τυπικό ισοδύναμο βάρος για μια μεμβράνη τύπου Nafion[®] είναι 1100, αν και υλικά μεμβρανών με βάρος 700 έχουν συνθεθεί και βρίσκονται υπό μελέτη.

3.3.1 Ποσότητα Νερού που απορροφά η μεμβράνη

Η πρωτονιακή αγωγιμότητα μιας πολυμερικής μεμβράνης εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από τη δομή και το περιεχόμενο σε νερό της μεμβράνης. Το περιεχόμενο της σε νερό συνήθως εκφράζεται σε γραμμάρια νερού ανά γραμμάριο του πολυμερούς υλικού σε ξηρή κατάσταση, ή ως ο αριθμός των μορίων του νερού ανά ομάδα σουλφονικού οξέος του πολυμερούς υλικού (Σχέση 3.2).

$$\lambda = N(\text{H}_2\text{O}) / N(\text{SO}_3\text{H}) \quad (3.2)$$

Η μέγιστη ποσότητα νερού στη μεμβράνη εξαρτάται έντονα από την κατάσταση του νερού που χρησιμοποιείται για να εξισορροπήσει τη μεμβράνη. Έχει παρατηρηθεί ότι η μεμβράνη τύπου Nafion[®], που εξισορροπείται με νερό στην υγρή φάση, έχει κατά προσέγγιση 22 μόρια νερού ανά σουλφονική ομάδα, ενώ έχει εκτιμηθεί ότι η μέγιστη τιμή του νερού στην αέρια φάση που μπορεί να απορροφήθει από τη μεμβράνη είναι περίπου 14 μόρια ανά σουλφονική ομάδα. Επιπρόσθετα, η ποσότητα του νερού στην υγρή φάση που μπορεί να δεχτεί η μεμβράνη εξαρτάται από τη μέθοδο παρασκευής και την προετοιμασία που έχει υποστεί.

Η ποσότητα του νερού στην αέρια φάση είναι πιο σημαντική για τις κυψέλιδες καυσίμου αφού τα αέρια που αντιδρούν (αναγωγικά και οξειδωτικά), εισέρχονται στην κυψελίδα ενυδατωμένα.

3.3.2 Φυσικές Ιδιότητες της μεμβράνης

Η ποσότητα του νερού στην μεμβράνη την οδηγεί σε διόγκωση και μεταβολή στις διαστάσεις της, οι οποίες είναι ένα πολύ σημαντικός παράγοντας για το σχεδιασμό και τη συναρμολόγηση της κυψελίδας καυσίμου. Ο πίνακας 3.1 δείχνει μερικές από τις κρίσιμες ιδιότητες των μεμβρανών τύπου Nafion[®] για διαφορετικό περιεχόμενο νερού στη μεμβράνη. Είναι εμφανές ότι οι διαστατικές μεταβολές είναι

της τάξης του 10%, οι οποίες θα πρέπει να ληφθούν υπόψη τόσο στο σχεδιασμό του κελιού όσο και κατά τη διάρκεια εγκατάστασης της μεμβράνης στη κυψελίδα.

Το 1995, ο W.L. Gore και οι συνεργάτες του, εισήγαγαν την μεμβράνη Gore-Select, μια καινούρια μικροενισχυμένη πολυμερική ηλεκτρολυτική μεμβράνη από ePTFE (expanded polytetrafluorethylene) με στόχο ειδικά τις κυψελίδες καυσίμου τύπου PEMFC. Οι μικροενισχύσεις επιτρέπουν στις μεμβράνες Gore-Select να χρησιμοποιήσουν ιονομερή που δεν έχουν επαρκείς μηχανικές ιδιότητες (ιονομερή με EW <1000). Αυτές οι μεμβράνες έχουν πολύ μεγαλύτερη μηχανική αντοχή, καλύτερη διαστατική σταθερότητα, χαμηλότερη διαπερατότητα αερίου και υψηλότερη αγωγιμότητα από τις αντίστοιχες μη ενισχυμένες μεμβράνες Nafion[®].

Πίνακας 3.1 Μηχανικές ιδιότητες του Nafion[®] (1100EW) [1].

<i>Property</i>	<i>50% RH, 23°C</i>	<i>Water Soaked, 23°C</i>	<i>Water Soaked, 100°C</i>
Thickness change (%) ¹	—	10	14
Linear expansion (%) ¹	—	10	15
Tensile modulus (MPa)	249	114	64
Tensile strength (MPa) ²	43	34	25
	32	26	24
Elongation at break (%) ²	225	200	180
	310	275	240

¹ Relative to thickness and linear expansion at 50% RH and 23°C.

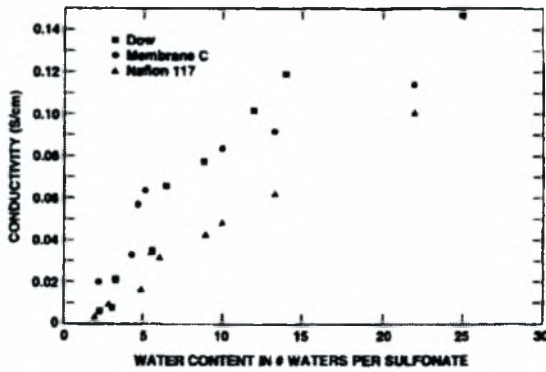
² When two numbers are given, the upper one refers to the properties in machine direction and the lower one to transverse direction.

3.3.3 Πρωτονιακή Αγωγιμότητα

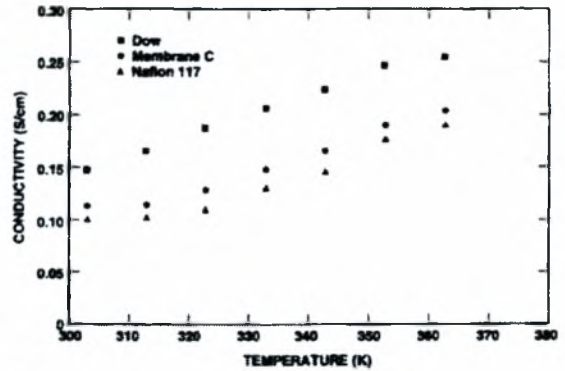
Η πρωτονιακή αγωγιμότητα είναι η πιο σημαντική ιδιότητα των πολυμερικών μεμβρανών που χρησιμοποιούνται στις κυψελίδες καυσίμου. Η πυκνότητα του φορέα φορτίου σε μια ιονομερή μεμβράνη πρωτονιακής αγωγιμότητας ισοδύναμου βάρους 1100 είναι παρόμοια με αυτή του 1M υδατικού διαλύματος θεικού οξέος. Αξιοσημείωτο είναι ότι η κινητικότητα των πρωτονίων σε μια πλήρως ενυδατωμένη μεμβράνη είναι μόνο κατά μια τάξη μικρότερη από την κινητικότητα των πρωτονίων στο υδατικό διάλυμα θεικού οξέος.

Αποτέλεσμα όλων των παραπάνω, η πρωτονιακή αγωγιμότητα σε μία πλήρως ενυδατωμένη μεμβράνη είναι περίπου 0.1 S/cm, σε θερμοκρασία δωματίου. Η αγωγιμότητα των μεμβρανών τύπου PFSA εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από το

περιεχόμενο τους σε νερό και τη θερμοκρασία λειτουργίας τους, γεγονός που φαίνεται στα σχήματα 3.3 και 3.4 αντίστοιχα.



Σχήμα 3.4. Εξάρτηση της πρωτονιακής αγωγιμότητας από την ποσότητα του νερού ανά σουλφονική ομάδα για διάφορες τύπους μεμβρανών [1].



Σχήμα 3.5. Εξάρτηση της πρωτονιακής αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία λειτουργίας της των μεμβρανών διαφόρων τύπων [1].

3.3.4 Διαπερατότητα Νερού

Υπάρχουν διάφοροι μηχανισμοί μεταφοράς του νερού μέσω της πολυμερικής μεμβράνης. Το νερό παράγεται στην πλευρά της καθόδου ως αποτέλεσμα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Ο ρυθμός παραγωγής του νερού σε $\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ δίνεται από τη σχέση :

$$N_{\text{H}_2\text{O}, \text{gen}} = i / 2 \cdot F \quad (3.3)$$

όπου i η πυκνότητα ρεύματος σε A/cm^2 και F η σταθερά του Faraday.

Το νερό συμπαρασύρεται από την άνοδο προς την κάθοδο από τα κινούμενα πρωτόνια διαμέσου του ηλεκτρολύτη. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ηλεκτροοσμωτική μεταφορά. Η ροή του νερού λόγω της ηλεκτροοσμωτικής μεταφοράς δίνεται από τη σχέση σε $\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$:

$$N_{\text{H}_2\text{O}, \text{drag}} = \xi(\lambda) \cdot i / 2 \cdot F \quad (3.4)$$

όπου ξ είναι ο ηλεκτροοσμωτικός συντελεστής μεταφοράς που ορίζεται ως ο αριθμός μορίων νερού ανά πρωτόνιο. Είναι ουσιαστικά ένας συντελεστής που εξαρτάται από την ενυδάτωση της μεμβράνης.

Η παραγωγή νερού και η ηλεκτροοσμωτική μεταφορά δημιουργούν μια μεγάλη κλίση της συγκέντρωσης κατά μήκος της μεμβράνης. Εξαιτίας αυτής κλίσης, μια

ποσότητα νερού διαχέεται αντίθετα από την κάθοδο στην άνοδο (αντίθετη ώσμωση). Ο ρυθμός αυτός της διάχυσης του νερού σε $\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ δίνεται από τη σχέση :

$$N_{\text{H}_2\text{O, diff}} = D(\lambda) \cdot \Delta c / \Delta z \quad (3.5)$$

όπου το D είναι ο συντελεστής διάχυσης του νερού και $\Delta c/\Delta z$ είναι η μεταβολή της συγκέντρωσης στην z διεύθυνση.

Σε συνδυασμό με τη διάχυση λόγω διαφοράς συγκέντρωσης, το νερό μπορεί να μεταφέρεται και υδραυλικά από το ένα μέρος της μεμβράνης στο άλλο, λόγω της διαφοράς πίεσης μεταξύ ανόδου και καθόδου. Ο ρυθμός της υδραυλικής αυτής διαπερατότητας δίνεται από τη σχέση :

$$N_{\text{H}_2\text{O, hyd}} = k_{\text{hyd}}(\lambda) \cdot \Delta p / \Delta z \quad (3.6)$$

όπου k_{hyd} ο συντελεστής διάχυσης λόγω υδραυλικής διαπερατότητας και $\Delta p/\Delta z$ η διαφορά της πίεσης στην z διεύθυνση.

3.3.5 Διάχυση Αερίου

Σε γενικές γραμμές, η μεμβράνη θα πρέπει να είναι αδιαπέραστη στα αντιδρώντα αέρια, προκειμένου να αποτρέπει την ανάμιξη τους προτού βρουν την ευκαιρία να συμμετάσχουν σε ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Ωστόσο, δεδομένης της πορώδους δομής της μεμβράνης, της περιεκτικότητας της σε νερό και της διαλυτότητας του υδρογόνου και του οξυγόνου στο νερό, μερικά αέρια διαπερνούν την μεμβράνη.

Η διαπερατότητα είναι προϊόν της διαχυτότητας και της διαλυτότητας:

$$P_m = D \times S \quad (3.7)$$

Δεδομένου ότι η διαχυτότητα εκφράζεται σε cm^2/sec και η διαλυτότητα σε $\text{mol}/\text{cm}^3\text{Pa}$, η διαπερατότητα θα έχει μονάδα $\text{mol}/\text{cm} \cdot \text{Pa} \cdot \text{sec}$. Μια συνηθισμένη μονάδα για τη διαπερατότητα είναι το Barrier.

$$1 \text{ Barrier} = 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \text{ Hg}^{-1}$$

Η διαλυτότητα του υδρογόνου στο Nafion[®] είναι $2.2 \cdot 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^3\text{Pa}$ και είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας, ενώ η διαχυτότητα είναι εξαρτώμενη της θερμοκρασίας και αυτή της η εξάρτηση δίνεται από την σχέση :

$$D_{\text{H}_2} = 0.0041 \exp(-2,602 / T) \quad (3.8)$$

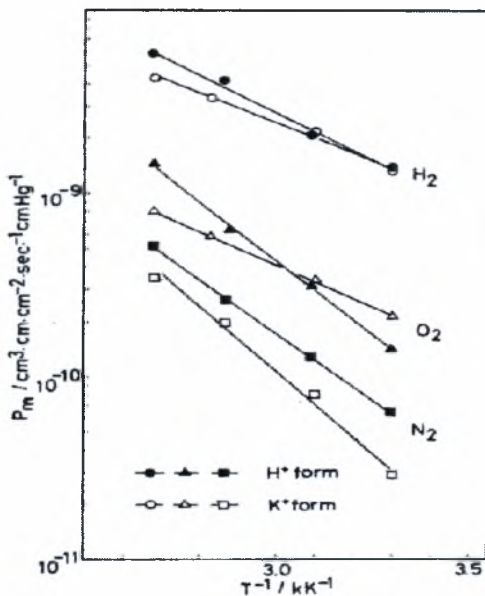
Η διαλυτότητα του οξυγόνου είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και δίνεται από την επόμενη εξίσωση :

$$S_{O_2} = 7.43 \times 10^{-12} \exp(666 / T) \quad (3.9)$$

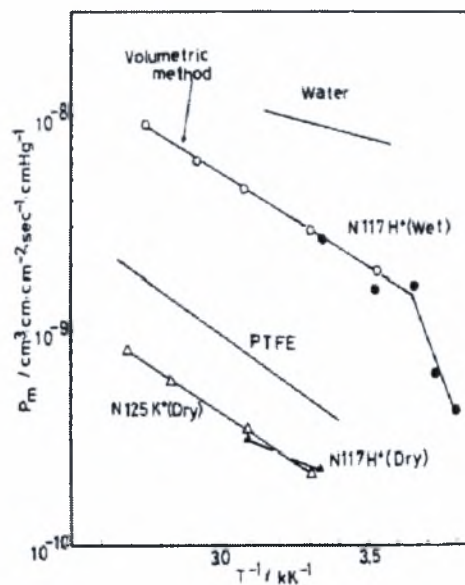
Τέλος, η διαχυτότητα του οξυγόνου στο Nafion[®] είναι :

$$D_{O_2} = 0.0031 \exp(-2768 / T) \quad (3.10)$$

Οι διαπερατότητες από διάφορα αέρια στο Nafion[®] φαίνονται στο Σχήμα 3.6. Όπως ήταν αναμενόμενο, το υδρογόνο έχει μιας τάξης μεγαλύτερη διαπερατότητα από το οξυγόνο.



Σχήμα 3.6. Διαπερατότητα του H₂, O₂ και N₂ στην μεμβράνη τύπου Nafion[®] [1].



Σχήμα 3.7. Διαπερατότητα διαφόρων μεμβρανών σε αέρια [1]

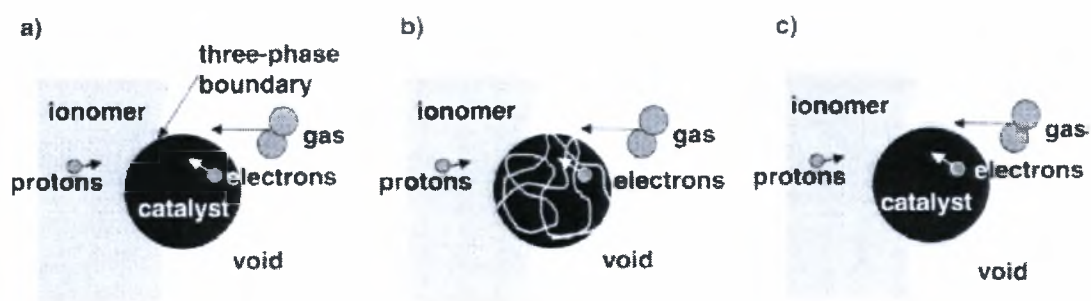
Η διαπερατότητα της ενυδατωμένης μεμβράνης τύπου Nafion[®], όπως φαίνεται στο σχήμα 3.7, είναι μιας τάξης υψηλότερη από αυτή της στεγνής μεμβράνης. Όπως περιμέναμε, η διαπερατότητα της πλήρους ενυδατωμένης μεμβράνης είναι ελαφρώς μικρότερη από αυτή του νερού και η διαπερατότητα διαμέσου του στεγνού Nafion[®] είναι κατά κάτι μικρότερη από αυτή του Teflon.

3.4 Ηλεκτρόδια

Το ηλεκτρόδιο μιας κυψελίδας καυσίμου είναι ουσιαστικά ένα λεπτό στρώμα καταλύτη μεταξύ της ιονομερούς μεμβράνης και του πορώδους, ηλεκτρικά αγώγιμου υποστρώματος. Αποτελεί το στρώμα στο οποίο λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις.

Ακριβέστερα, οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται στην καταλυτική επιφάνεια. Το γεγονός ότι σε αυτές τις αντιδράσεις συμμετέχουν τα κυρίως αέρια, τα ηλεκτρόνια και τα πρωτόνια, θα πρέπει να πραγματοποιούνται σε ένα τμήμα της καταλυτικής επιφάνειας που αυτά τα τρία θα έχουν πρόσβαση.

Τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν μέσω των ηλεκτρικά αγωγίμων στερεών, συμπεριλαμβανομένου του ίδιου του καταλύτη και είναι σημαντικό τα μόρια του να συνδέονται ηλεκτρικά με το υπόστρωμα. Τα πρωτόνια ταξιδεύουν μέσω του ιονομερούς, επομένως ο καταλύτης θα πρέπει να βρίσκεται σε άμεση επαφή μαζί του. Τέλος, τα αντιδρώντα αέρια ταξιδεύουν μόνο μέσω των πόρων. Επομένως τα ηλεκτρόδια θα πρέπει να είναι πορώδη για να επιτρέπουν την διέλευση των αερίων στις περιοχές που γίνονται οι αντιδράσεις. Ταυτόχρονα, το παραγόμενο νερό θα πρέπει να αφαιρείται επαρκώς, αλλιώς το ηλεκτρόδιο πλημμυρίζει και εμποδίζει την πρόσβαση του οξυγόνου στην περιοχή.



Σχήμα 3.8. Γραφική αναπαράσταση των περιοχών αντίδρασης [1].

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.8.α, οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται στο τριφασικό όριο, ιονομερούς, στερεού και κενής φάσης. Ωστόσο, αυτό το όριο έχει μια απειροστά μικρή επιφάνεια (στην πραγματικότητα δεν είναι καν επιφάνεια αλλά γραμμή), που οδηγεί σε απείρως μεγάλες πυκνότητες ισχύος. Στην πράξη, η ζώνη της αντίδρασης είναι μεγαλύτερη από την επιφάνεια του τριφασικού ορίου, διότι μια ποσότητα των αερίων διαπερνά την μεμβράνη. Η ζώνη της αντίδρασης μπορεί να διευρυνθεί είτε με την αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας, είτε με την συσσωμάτωση ιονομερούς στο καταλυτικό στρώμα (όπως φαίνεται στο σχήμα 3.8.β). Σε ακραίες περιπτώσεις, ολόκληρη η επιφάνεια του καταλύτη καλύπτεται από ένα λεπτό στρώμα ιονομερούς υλικού (Σχήμα 3.8.γ), εκτός από τις ηλεκτρικές επαφές.

Ο πιο κοινός καταλύτης που χρησιμοποιείται στις κυψέλες καυσίμου τύπου PEM, για την μείωση του οξυγόνου και την οξείδωση του υδρογόνου, είναι η πλατίνα

(λευκόχρυσος). Στα πρώτα χρόνια της ανάπτυξης του προς εξέταση τύπου κυψελίδων καυσίμου, χρησιμοποιούνταν μεγάλες ποσότητες πλατίνας, έως και $28\text{mg}/\text{cm}^2$. Στα τέλη της δεκαετίας του 1990, με διάφορες βελτιώσεις που έγιναν στην καταλυτική δομή, η ποσότητα αυτή μειώθηκε σε $0.3\text{-}0.4\text{mg}/\text{cm}^2$. Σημαντική είναι η καταλυτική επιφάνεια και όχι το βάρος του καταλύτη, γι' αυτό είναι σημαντικό να αποτελείται από μικρά σωματίδια πλατίνας ($<4\text{nm}$) με μεγάλη επιφάνεια διεσπαρμένη στην επιφάνεια υποστήριξης του καταλύτη. Αυτή η επιφάνεια είναι παρασκευάζεται από σκόνη άνθρακα (με μέγεθος κόκκου περίπου 40nm) με μεγάλη επιφάνεια μεσοπορώδους (mesoporous area $>75\text{m}^2\text{g}^{-1}$). Τυπικό υλικό υποστήριξης είναι το Vulcan XC72R από την Cabot, αλλά έχουν χρησιμοποιηθεί και άλλα υλικά με βάση τον άνθρακα όπως το Black Pearls BP 2000, Ketjen Black Intl. ή το Chevron Shawinigan.

Για να ελαχιστοποιηθούν οι απώλειες δυναμικού της κυψελίδας, λόγω του ποσοστού μεταφοράς πρωτονίων και διείσδυσης του αντιδρώντος αερίου σε βάθος του καταλυτικού στρώματος, αυτό το στρώμα πρέπει είναι όσο το δυνατόν πιο λεπτό. Ταυτόχρονα, η ενεργός επιφάνεια του μετάλλου θα πρέπει να μεγιστοποιείται και τα σωματίδια της πλατίνας να είναι όσο το δυνατόν πιο μικρά. Για αυτό το λόγο, θα πρέπει να επιλεγθούν υψηλότερες αναλογίες Pt/C ($>40\%$ κατά βάρος). Ωστόσο, τα μικρότερα σωματίδια πλατίνας και συνεπώς οι μεγαλύτερες επιφάνειες μετάλλου, επιτυγχάνονται με χαμηλότερο φορτίο. Σε γενικές γραμμές, το υψηλότερο φορτίο πλατίνας οδηγεί σε αύξηση του δυναμικού, με τις υπόλοιπες συνθήκες λειτουργίας της κυψέλης να παραμένουν σταθερές και για ένα εύλογο πάχος καταλυτικού στρώματος.

Το κλειδί στην βελτιστοποίηση της απόδοσης των κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης δεν είναι η αύξηση του φορτίου της πλατίνας, αλλά η αύξηση της χρήσης της στο καταλυτικό στρώμα. Η ενεργός επιφάνεια του καταλύτη μπορεί να αυξηθεί τοποθετώντας ιονομερές υλικό στο καταλυτικό στρώμα, είτε βάφοντας το με διαλυτοποιημένο PFSA σε ένα μίγμα αλκοολών και νερού, είτε κατά προτίμηση με την πρόσμιξη του καταλύτη και του ιονομερούς κατά τη διαδικασία μορφοποίησης του καταλύτη.

Γενικά, υπάρχουν δύο τρόποι προετοιμασίας του καταλυτικού στρώματος και της σύνδεσης του στην ιονομερή μεμβράνη. Ο συνδυασμός μεμβράνης και καταλυτικού στρώματος ονομάζεται διάταξη μεμβράνης ηλεκτροδίου MEA. Ο πρώτος τρόπος προετοιμασίας ενός MEA είναι η εναπόθεση του καταλυτικού



στρώματος σε ένα πορώδες υπόστρωμα, το οποίο ονομάζεται στρώμα διάχυσης του αερίου, που συνήθως είναι κατασκευασμένο από ίνες ή φύλλα άνθρακα και έπειτα πίεση τους εν θερμώ στην μεμβράνη. Η δεύτερη μέθοδος παρασκευής του MEA, είναι με εφαρμογή των καταλυτικών στρωμάτων απ' ευθείας στη μεμβράνη, δομώντας έτσι το επονομαζόμενο τρι-στρωματικό MEA ή καταλυτική μεμβράνη. Το στρώμα διάχυσης του αερίου μπορεί να προστεθεί αργότερα, είτε σαν ένα συμπληρωματικό βήμα στην παρασκευή του MEA (σε αυτή την περίπτωση δομείται ένα «πεντα-στρωματικό» MEA), είτε κατά την διαδικασία συναρμολόγησης της συστοιχίας κυψελών καυσίμου.

Για την εναπόθεση του καταλυτικού στρώματος είτε στο πορώδες υπόστρωμα, είτε στην μεμβράνη, έχουν αναπτυχθεί διάφοροι τρόποι, όπως ο διασκορπισμός (spreading), ο ψεκασμός (spraying), η επιμετάλλωση (sputtering), η βαφή (painting), η εντύπωση (screen printing), η ηλεκτροεναπόθεση (electrodeposition), η εξατμιστική απόθεση (evaporative deposition) και η διαπότιση (impregnation). Επιπλέον υπάρχουν και διάφοροι κατασκευαστές διατάξεων μεμβράνης-ηλεκτροδίου, όπως η DuPont, η 3M, η Johnson Matthey, η W.L. Gore & Associates και η Umicore.

Προς το παρόν δεν υπάρχουν εναλλακτικοί καταλύτες πέραν της πλατίνας, για την κάθοδο. Ωστόσο, υπάρχουν σταθερά μεταλλικά κράματα με βάση την πλατίνα, όπως τα PtCr, PtZr, PtTi, PtSn και PtRu, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε κυψέλες τύπου PEM.

3.5 Σρώμα Διάχυσης Αερίου

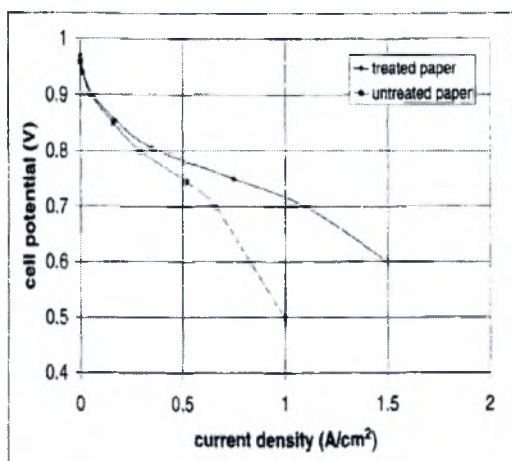
Το στρώμα μεταξύ του καταλυτικού στρώματος και των διπολικών δίσκων, ονομάζεται στρώμα διάχυσης αερίων ή υπόστρωμα του ηλεκτροδίου ή συλλέκτης/διαχύτης του ηλεκτρικού ρεύματος. Αν και δεν συμμετέχει ευθέως στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, εντούτοις έχει τις εξής λειτουργίες :

- Παρέχει τη διαδρομή στα αντιδρώντα αέρια, από τα κανάλια ροής στο καταλυτικό στρώμα, επιτρέποντας τους την πρόσβαση στην ενεργό περιοχή.
- Παρέχει τη διαδρομή στο παραγόμενο νερό, από το καταλυτικό στρώμα στα κανάλια ροής.
- Συνδέει ηλεκτρικά το καταλυτικό στρώμα με τους διπολικούς δίσκους, επιτρέποντας στα ηλεκτρόνια να κλείσουν το ηλεκτρικό κύκλωμα.

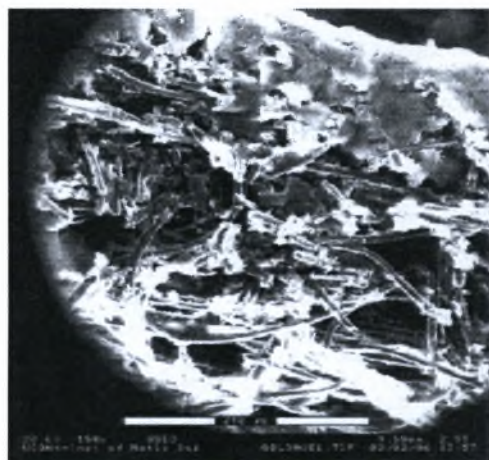
- Άγει την παραχθείσα θερμότητα από τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, από το καταλυτικό στρώμα στους διπολικούς δίσκους και από εκεί στο περιβάλλον.
- Παρέχει μηχανική υποστήριξη στο MEA, εμποδίζοντας το να καμφθεί, παρεμποδίζοντας κατά συνέπεια τη ροή στα κανάλια ροής.

3.5.1 Επεξεργασία και Επίστρωση

Για να αποφθεχθεί η πλημμύριση στο στρώμα διάχυσης, θα πρέπει αυτό να υποστεί επεξεργασία που θα το καταστήσει υδροφοβικό. Συνεπώς, τόσο στο στρώμα διάχυσης της καθόδου όσο και της ανόδου γίνεται επίστρωση με τεφλόν (PTFE treated). Η επίστρωση αυτή επιτυγχάνεται με την βύθιση του στρώματος διάχυσης σε διάλυμα τεφλόν και την ξήρανση του για να εξατμιστεί η όποια ποσότητα νερού έχει κατακρατηθεί από το διάλυμα. Στο Σχήμα 3.9 φαίνεται πως επηρεάζεται η απόδοση της κυψέλης αν το στρώμα έχει υποστεί επεξεργασία με τεφλόν ή όχι. Το μη επεξεργασμένο στρώμα διάχυσης είναι ευαίσθητο σε πλημμύριση, ειδικά σε υψηλές πυκνότητες ισχύος.



Σχήμα 3.9. Απόδοση της κυψέλης καυσίμου με επεξεργασμένο και ανεπεξέργαστο χαρτί με ίνες άνθρακα. 50cm² H₂/Air; 80°C, 270kPa, 2.0/2.0 stoichiometry, 100%/50% an /ca relative humidity [1].



Σχήμα 3.10. Μη υφασμένο στρώμα διάχυσης με μικροπορώδες στρώμα στο πάνω μέρος της [1].

Συμπληρωματικά, η διεπιφάνεια με το παρακείμενο καταλυτικό στρώμα μπορεί να καλυφθεί με επίστρωση ή ένα μικροπορώδες στρώμα, διασφαλίζοντας έτσι καλύτερες ηλεκτρικές επαφές και αποτελεσματική μεταφορά του νερού από και προς το στρώμα διάχυσης. Το συγκεκριμένο επίστρωση αποτελείται σωματίδια άνθρακα ή γραφίτη αναμειγμένα με τεφλόν για την σύνδεση τους. Οι πόροι που προκύπτουν έχουν διάμετρο από 0.1 έως 0.5μm και κατά συνέπεια είναι μικρότεροι από του

πόρους του φύλλου με ίνες άνθρακα. Το Σχήμα 3.10 δείχνει ένα στρώμα διάχυσης με μικροπορώδες στρώμα στο πάνω μέρος του.

3.5.2 Πορώδες

Το στρώμα διάχυσης του αερίου είναι εξ' ορισμού πορώδες. Το πορώδες είναι από 70% έως 80% και υπολογίζεται εύκολα από το βάρος ανά μονάδα επιφάνειας, το πάχος και την πυκνότητα της στερεής φάσης. Η σχέση υπολογισμού του πορώδους (ε) είναι η εξής :

$$\varepsilon = 1 - W_A / \rho_{\text{real}} * d \quad (3.11)$$

όπου W_A το βάρος ανά μονάδα επιφάνειας, ρ_{real} η πυκνότητα της στερεής φάσης και d το πάχος (συμπιεσμένο ή ασυμπιεστο).

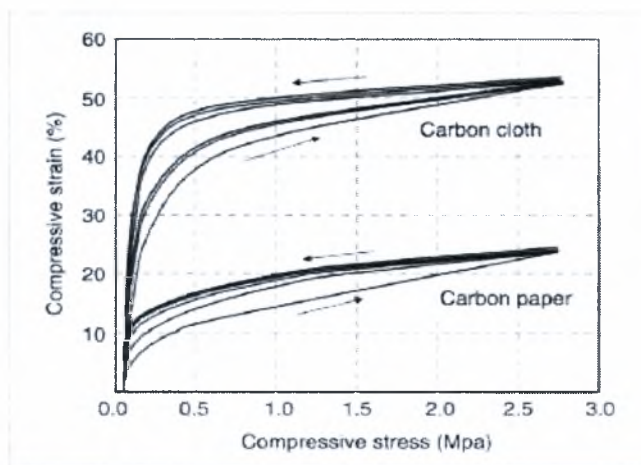
Το πορώδες μετριέται είτε με πορομετρία Mercury, είτε με πορομετρία τριχοειδούς ροής.

3.5.3 Ηλεκτρική Αγωγιμότητα

Μια από τις λειτουργίες του στρώματος διάχυσης του αερίου είναι να συνδέει ηλεκτρικά το καταλυτικό στρώμα με τους διπολικούς δίσκους. Επειδή μόνο το ένα τμήμα του διπολικού δίσκου βρίσκεται σε επαφή με το καταλυτικό στρώμα (το άλλο τμήμα είναι ανοιχτό για την πρόσβαση των αερίων), το στρώμα διάχυσης γεφυρώνει τα κανάλια και ανακατανέμει το ηλεκτρικό ρεύμα. Γι' αυτό το λόγο, τόσο η εγκάρσια όσο και η διαμήκης αντίσταση του στρώματος διάχυσης παίζουν σημαντικό ρόλο. Η εγκάρσια αντίσταση, ρ_z , περιλαμβάνει την αντίσταση της κυρίως μάζας (bulk) και την αντίσταση της επαφής. Η διαμήκης αντίσταση των κοινών στρωμάτων διάχυσης, ρ_{xy} , μετριέται με τη μέθοδο ελέγχου τεσσάρων σημείων και είναι περίπου μια τάξη μεγέθους μικρότερη από την εγκάρσια αντίσταση.

3.5.4 Συμπιεστότητα

Σε μια κυψελίδα καυσίμου, το στρώμα διάχυσης είναι συμπιεσμένο για την ελαχιστοποίηση των απωλειών από την αντίσταση επαφής. Τόσο το φύλλο όσο και το ύφασμα με ίνες άνθρακα είναι υλικά σχετικά μαλακά και εύκολα διαμορφώσιμα. Το ύφασμα είναι περισσότερο συμπιεστό από το χαρτί, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.11.



Σχήμα 3.11. Καμπύλες τάσεων – παραμορφώσεων για το φύλλο και το ύφασμα άνθρακα [1].

3.5.5 Διαπερατότητα

Οι αποτελεσματικοί συντελεστές διάχυσης στα τυπικά μέσα διάχυσης των κυψελίδων καυσίμου τύπου PEM περιλαμβάνουν τις επιδράσεις του πορώδους και της στρεβλότητας του υλικού κατασκευής. Στις περισσότερες περιπτώσεις απεικονίζουν τον όγκο σε αντιδιαστολή με την διάχυση Knudsen, διότι οι διάμετροι των πόρων είναι μερικές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες από την μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων. Ωστόσο, η διάχυση Knudsen επικατεί σε μικροπορώδη στρώματα, εκεί όπου το μέγεθος του κόκκου μπορεί να προσεγγίσει τη μέση ελεύθερη διαδρομή του μορίου του αερίου.

Η εκ μεταφοράς αντίσταση της ροής του μέσου διάχυσης δίνεται είτε με τον αριθμό Gurley είτε με τον συντελεστή Darcy. Ο αριθμός Gurley είναι ο χρόνος που απαιτείται για να περάσει ένας συγκεκριμένος όγκος ροής μέσω ενός δείγματος, σε μια δεδομένη πτώση πίεσης. Ο συντελεστής Darcy αναφέρεται στην πτώση πίεσης, η οποία σύμφωνα με τον νόμο του Darcy είναι ανάλογη του ογκομετρικού ρυθμού ροής, και δίνεται από την σχέση :

$$Q = K_D \cdot (A / \mu \cdot l) \cdot \Delta p \quad (3.12)$$

όπου Q η ογκομετρική παροχή, K_D ο συντελεστής Darcy, A η επιφάνεια εγκάρσια στη ροή, μ το ιξώδες του αερίου, l το μήκος της διαδρομής και Δp η πτώση πίεσης.

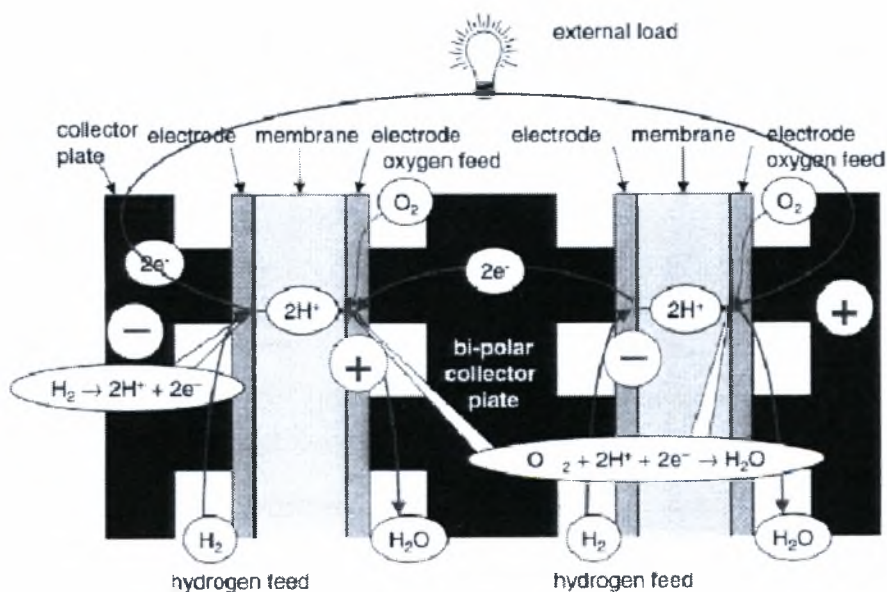
3.6 Διπολικό Δίσκοι

Σε μια κυψελίδα καυσίμου μονής κυψελίδας, όπως αυτής του Σχήματος 3.2, δεν υπάρχουν διπολικοί δίσκοι (bipolar plates). Οι δύο δίσκοι σε κάθε πλευρά του

MEA μπορούν να θεωρηθούν σαν δύο μισά ενός διπολικού δίσκου. Οι διπολικοί δίσκοι είναι πλήρως λειτουργικοί στις συστοιχίες κυψελίδων καυσίμου, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.12, συνδέοντας ηλεκτρικά την άνοδο του ενός κελιού με την κάθοδο του παρακείμενου του.

Οι διπολικοί δίσκοι πρέπει να έχουν τις έξης ιδιότητες:

- Να είναι ηλεκτρικά αγώγιμοι, αφού συνδέουν ηλεκτρικά τα κελιά σε σειρά.
- Πρέπει να είναι μη διαπερατοί στα αέρια, αφού διαχωρίζουν τα αέρια στα παρακείμενα κελιά.
- Πρέπει να παρέχουν δομική υποστήριξη στην συστοιχία, για αυτόν το λόγο θα πρέπει να εμφανίζουν επαρκή μηχανική αντοχή σε συνδυασμό με την ελαχιστοποίηση του βάρους.
- Θα πρέπει να εμφανίζουν υψηλή θερμική αγωγιμότητα, διότι άγουν την παραγόμενη θερμότητα από την κυψελίδα στο περιβάλλον.
- Τέλος, θα πρέπει να είναι διαμορφώσιμα, αφού στεγάζουν τα κανάλια ροής.



Σχήμα 3.12. Ο διπολικός δίσκος συνδέει τις παρακείμενες κυψελίδες [1].

Επιπρόσθετα, θα πρέπει να αντιστέκονται στη διάβρωση που υπόκεινται από το περιβάλλον της κυψελίδας, όπως επίσης να μην περιέχουν «εξωτικά» και ακριβά υλικά για την όσο το δυνατόν μείωση του κόστους.

3.6.1 Υλικά

Ένα από τα πρώτα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στους διπολικούς δίσκους των κυψελίδων τύπου PEM ήταν ο γραφίτης, πρωτίστως διότι εμφανίζει χημική σταθερότητα στο περιβάλλον της κυψελίδας καυσίμου. Ο γραφίτης είναι εγγενώς πορώδης, κάτι που μπορεί να είναι καταστροφικό για τις κυψελίδες καυσίμου. Αυτοί οι δίσκοι θα πρέπει να υποστούν ειδική επεξεργασία που θα τους καταστήσει αδιαπέραστους στα αέρια. Το υλικό αυτό χρησιμοποιείται ακόμη σε εργαστηριακές κυψέλες, ειδικά σε κυψέλες μονού κελιού. Εντούτοις, η κατεργασία των διπολικών δίσκων από γραφίτη δεν είναι μια εύκολη δουλειά και μπορεί να έχει απαγορευτικό κόστος για τις περισσότερες εφαρμογές των κυψελίδων καυσίμου. Γενικά, δυο οικογένειες υλικών χρησιμοποιούνται για τους διπολικούς δίσκους, οι μεταλλικοί και αυτοί με βάση τον γραφίτη (συμπεριλαμβανομένου και των συνθετικών).

3.6.2 Ιδιότητες

Οι πιο σημαντικές ιδιότητες των διπολικών δίσκων συνοψίζονται στους Πίνακες 3.2 και 3.3.

Πίνακας 3.2. Ιδιότητες των μεταλλικών διπολικών δίσκων [1].

Property	Unit	Materials			
		SS	Al	Ti	Ni
Density	g cm^{-3}	7.95	2.7	4.55	8.94
Bulk el. conductivity	S cm^{-1}	14,000	377,000	23,000	146,000
Thermal conductivity	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	15	223	17	60.7
Thermal expansion	$\mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$	18.5	24	8.5	13

Πίνακας 3.3. Ιδιότητες των διπολικών δίσκων από γραφίτη και άλλων συνθετικών [1].

Property	Unit	Materials and Manufacturers			
		graphite POCO	BBP 4 SGL	PPG 86 SGL	BMC940 BMC
Density	g cm^{-3}	1.78	1.97	1.85	1.82
Bulk el. conductivity	S cm^{-1}	680	200	56	100
Thermal conductivity	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	95	20.5	14	19.2
Thermal expansion	$\mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$	7.9	3.2	27	30
Tensile strength	MPa	60			30
Flexural strength	MPa	90	50	35	40
Compressive strength	MPa	145	76	50	

3.7 Βιβλιογραφία

- [1] F. Barbir, “PEM Fuel Cells Theory and Practice”, Elsevier, 2005
- [2] T.S.Zhao, K.D.Kreuer, Trung Van Ngyuen, “Advances in fuel cells”, Elsevier, 2007
- [3] Mathew M.Mench, “Fuel Cells Engines”, John Wiley & Sons, 2008
- [4] Gavin D.J.Harper, “Fuel Cell Projects For the Evil Genius”, Mc Graw Hill, 2008
- [5] J. Larminie, A. Dicks, “Fuel Cell Systems Explained”, John Wiley & Sons, 2003
- [6] N.Sammes, “Fuel Cell Technology - Reaching Towards Commercialization”, Springer-Verlag London Limited, 2006
- [7] J. Vanston & H. Elliott, “Fuel Cells A Technology Forecast”, Technonogy Futures, 2003
- [8] Fuel Cell Handbook (Seventh Edition) By EG&G Technical Services, Inc., U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory, 2004
- [9] J. Zhang “PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers”, Springer-Verlag London Limited, 2008

Κεφάλαιο 4^ο

Πειραματική Διάταξη

4.1	Εισαγωγή	96
4.2	Περιγραφή της πειραματικής διάταξης	96
4.3	Πειραματική Διαδικασία	98
4.4	Σύστημα Τροφοδοσίας	99
4.4.1	Αντλία Υγρού	99
4.4.2	Ψηφιακά Ροόμετρα Μάζας (Digital Mass Flow Controllers)	99
4.4.3	Ροόμετρο Φυσαλίδας	100
4.5	Σύστημα κυψελίδας καυσίμου	101
4.6	Σύστημα ανάλυσης	102
4.6.1	Αέριος Χρωματογράφος (Gas Chromatograph)	102
4.6.1.1	Χρωματογραφικές Στήλες	103
4.6.1.2	Περιγραφή ανάλυσης στον αέριο χρωματογράφο Shimadzu GC – 14B	104
4.6.2	Αναλυτές αερίων	104
4.6.2.1	Ανάλυση H ₂	105
4.6.2.2	Ανάλυση CO ₂ , CO, CH ₄	105
4.6.3	Φασματογράφος μάζας	105
4.7	Σύστημα Ηλεκτροχημικών Μετρήσεων	106
4.8	Σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας	107
4.8.1	Θερμοστοιχείο	107
4.8.2	Φούρνος	108
4.9	Άλλες Συσκευές	108
4.9.1	Κορεστής	108
4.9.2	Συμπυκνωτής	109
4.10	Μέθοδοι φυσικού χαρακτηρισμού υλικών	109
4.10.1	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία	109
4.10.2	Περίθλαση ακτίνων X	112

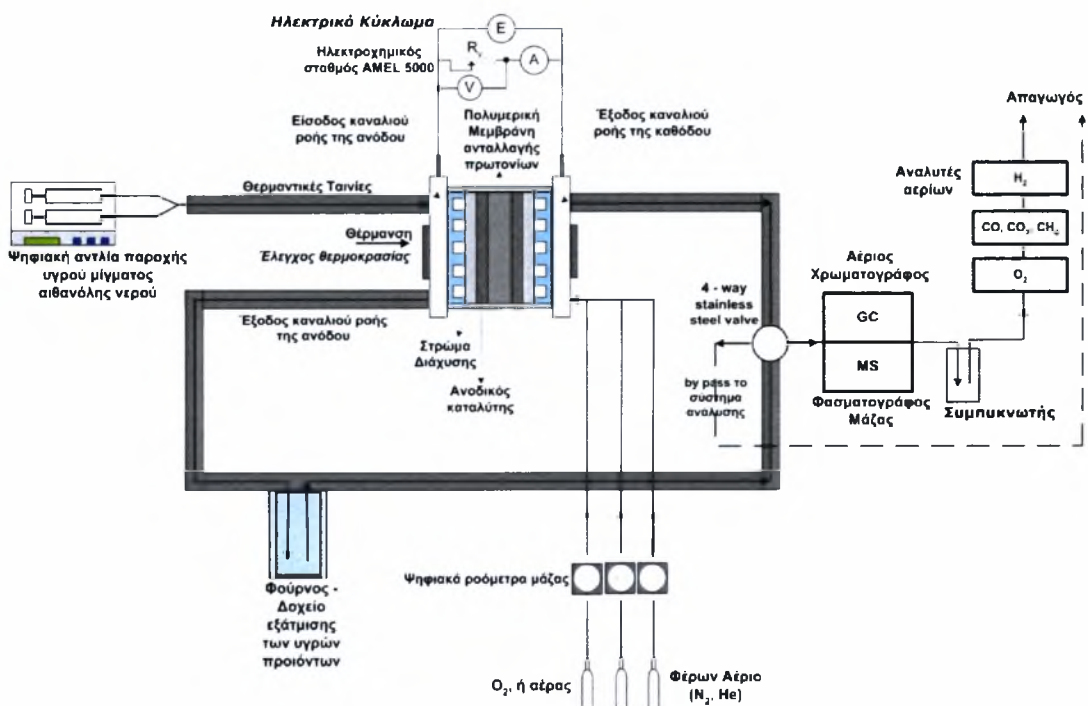
3.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφεται διεξοδικά η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των πειραματικών μετρήσεων ενώ αναλύεται ξεχωριστά και κάθε τμήμα της. Πιο αναλυτικά περιγράφονται το σύστημα ροής των αερίων, η ηλεκτρική εγκατάσταση της διάταξης, το σύστημα ανάλυσης των αντιδρώντων - προϊόντων, καθώς και η κυψελίδα καυσίμου. Επιπλέον, παρατίθενται και οι φυσικοχημικές μέθοδοι ανάλυσης των υλικών και οι πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν κατά τις μετρήσεις.

3.2 Περιγραφή της πειραματικής διάταξης

Στο Σχήμα 4.1, απεικονίζεται γραφικά η πειραματική διάταξη στην οποία πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις, στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής. Η διάταξη αποτελείται από τα εξής τμήματα :

- i. Σύστημα τροφοδοσίας αντιδρώντων
- ii. Κυψελίδα Καυσίμου
- iii. Σύστημα ανάλυσης της σύστασης των προϊόντων και των αντιδρώντων
- iv. Σύστημα των ηλεκτροχημικών μετρήσεων



Σχήμα 4.1. Απεικόνιση πειραματικής διάταξης.

Το μίγμα της αιθανόλης με το νερό τροφοδοτείται μέσω μιας ψηφιακής αντλίας (*dual-syringe pump: model KDS*). Η επιθυμητή παροχή του μίγματος ρυθμίζεται μέσω της αντλίας και στη συνέχεια το μίγμα οδηγείται στην προθέρμανση. Η προθέρμανση πραγματοποιείται στη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου, μέσω θερμαντικών ταινιών. Με αυτόν τον τρόπο, το μίγμα τροφοδοτείται στην άνοδο της κυψελίδας καυσίμου στην επιθυμητή θερμοκρασία. Η κυψελίδα καυσίμου είναι τύπου πολυμερικής μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων και η μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας της είναι οι 90°C. Όσον αφορά στην κάθοδο της κυψέλης καυσίμου τροφοδοτείται οξυγόνο υψηλής καθαρότητας η παροχή του οποίου ρυθμίζεται από ψηφιακό ροόμετρο μάζας. Τα προϊόντα που προκύπτουν κατά την οξείδωση της αιθανόλης στην άνοδο οδηγούνται σε ένα δοχείο υψηλής θερμοκρασίας ώστε να επιτευχθεί η αλλαγή φάσης του μίγματος (υγρού σε αέριο). Το δοχείο χωρητικότητας 900ml περίπου είναι παρασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα και θερμαίνεται σε φούρνο στους 200°C. Η συγκεκριμένη θερμοκρασία επιλέχθηκε έπειτα από σειρά μετρήσεων, έτσι ώστε να αποφευχθεί τυχόν μετατροπή της αιθανόλης σε κάποιο προϊόν μέσα στο δοχείο εξαιτίας της θερμοκρασίας λειτουργίας του. Η μετατροπή του υγρού μίγματος σε αέριο επιβάλλεται λόγω του γεγονότος ότι το σύστημα ανάλυσης αποτελείται από έναν αέριο χρωματογράφο, ένα φασματογράφο μάζας αλλά και αναλυτές αερίων. Επιπλέον κατά το στήσιμο της πειραματικής διάταξης προβλέφθηκε η δυνατότητα ανάλυσης και της εξόδου στην κάθοδο. Για το λόγο αυτό τόσο η έξοδος της ανόδου όσο και της καθόδου οδηγούνται σε μια τετράοδη ανοξείδωτη βαλβίδα που θερμαίνεται στους 135°C. Η θερμοκρασία λειτουργίας της βαλβίδας επιλέχθηκε με βάση τους περιορισμούς που τίθενται στη θερμοκρασία λειτουργίας της από τον κατασκευαστή. Μέσω της βαλβίδας επιλέγεται κάθε φορά ποια γραμμή θα οδηγηθεί στο σύστημα ανάλυσης και ποια γραμμή θα κάνει by pass το σύστημα. Πρέπει να τονιστεί ότι όλες οι γραμμές που αποτελούν την πειραματική διάταξη είναι από ανοξείδωτο χάλυβα και έχουν εξωτερική διάμετρο 1/8 της ίντσας. Επιπλέον, η θερμοκρασία λειτουργίας τους είναι περίπου 135°C - 140°C και επιτυγχάνεται με τη χρήση θερμαντικών ταινιών. Όσον αφορά το ηλεκτρικό κύκλωμα, αυτό αποτελείται από ένα ηλεκτροχημικό σταθμό AMEL, μέσω του οποίου πραγματοποιούνται οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις. Παρακάτω ακολουθεί λεπτομερής περιγραφή της κάθε επιμέρους συσκευής που αποτελεί την παραπάνω διάταξη.

3.3 Πειραματική Διαδικασία

Για τη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: αρχικά το διάλυμα της αιθανόλης, συγκέντρωσης 1 mol/litre, τοποθετείται χειροκίνητα στην αντλία (kd Scientific dual – syringe pump series 200) με ρυθμό ροής 0.5 ml/min. Το μίγμα διέρχεται μέσα απο χαλκοσωλήνα σε μορφή τυλίγματος (σπυράλ), έτσι ώστε να μειωθεί ο όγκος της διάταξης, αλλά παράλληλα να υπάρχει και ο απαιτούμενος χώρος για το μίγμα να αποκτήσει την επιθυμητή θερμοκρασία. Ο χαλκοσωλήνας αυτός θερμαίνεται με τη βοήθεια θερμαντικού μανδύα (heating tape), προκειμένου το διάλυμα της αιθανόλης να εισέλθει στην άνοδο της κυψελίδας σε θερμοκρασίες από 30 έως 90°C.

Παράλληλα, η κάθοδος τροφοδοτείται με οξυγόνο στους 80°C στην κανονική λειτουργία της κυψελίδας, κατά την οποία γίνεται και η μέτρηση των προϊόντων στην άνοδο και με υδρογόνο, για τον ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό του ανοδικού καταλύτη. Η τροφοδοσία αυτή γίνεται μέσω χαλύβδινης σωλήνωσης διαμέτρου 1/8 της ίντσας. Το αέριο ρεύμα εισέρχεται με παροχή 40cm³/min και θερμοκρασία περιβάλλοντος για το υδρογόνο και στους 80°C για το οξυγόνο σε σχετική πίεση από 1 έως και 3 ατμόσφαιρες.

Στο εσωτερικό της κυψελίδας ένα μέρος του μίγματος συνεχίζει να κινείται προς την έξοδο της ανόδου, ενώ το υπόλοιπο διαπερνά τη μεμβράνη και εισέρχεται στην κάθοδο, όπου εκεί παρασύρεται από το φέρον αέριο (He), μαζί με τα προϊόντα της αντίδρασης και οδηγείται στην έξοδο της καθόδου. Η πίεση στην κυψελίδα είναι μία ατμόσφαιρα, 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 είναι πάντα στην ίδια θερμοκρασία με αυτή που έχει το μίγμα που εισέρχεται απο το τύλιγμα της τροφοδοσίας.

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 την κάθοδο. Τα δύο αυτά ρεύματα οδηγούνται μέσω δύο ομόκεντρων τυλιγμάτων από χαλυβδοσωλήνα σε μια τεραοδική 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. Εκεί, προσδιορίζεται το ποσοστό της αιθανόλης, του νερού και των άλλων

προϊόντων, κατά τρόπο που θα εξηγηθεί στη συνέχεια. Τα τυλίγματα των ρευμάτων των εξόδων της ανόδου και καθόδου θερμαίνονται με τη βοήθεια θερμαντικού μανδύα σε θερμοκρασία 150 °C, ώστε να αποφεύγεται η δημιουργία συμπυκνωμάτων μέσα στις σωληνώσεις.

Αφού το ρεύμα την 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 εισέρχεται στους αναλυτές αερίων για την μέτρηση των H₂, O₂, CO, CO₂, CH₄. Τέλος, το αέριο μίγμα περνά στο ροόμετρο φυσαλίδας, όπου προσδιορίζεται η ογκομετρική παροχή του και απο εκεί κατευθύνεται στον απαγωγό και κατά συνέπεια στο περιβάλλον.

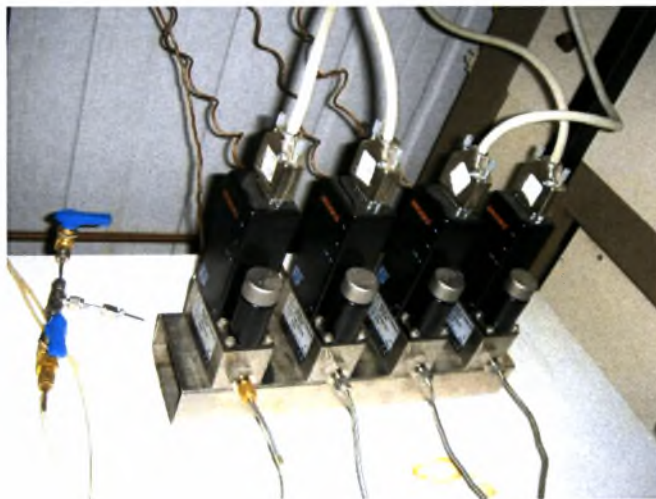
3.4 Σύστημα Τροφοδοσίας

3.4.1 Αντλία Υγρού

Όσον αφορά στην τροφοδοσία της γραμμής της ανόδου, χρησιμοποιήθηκε μια ψηφιακή αντλία (*dual-syringe pump, model KDS*) με σύστημα δύο συριγγών το οποίο περιείχε το υγρό μίγμα της αιθανόλης με το νερό. Το εύρος λειτουργίας της ψηφιακής αντλίας είναι από 0.05ml/min έως 5ml/min.

3.4.2 Ψηφιακά Ροόμετρα Μάζας (*Digital Mass Flow Controllers*)

Για τον έλεγχο της ροής των αερίων κυρίως στην πλευρά της καθόδου χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα ψηφιακά ροόμετρα μάζας της εταιρείας Brooks (5850S Smart Mass Flow Controllers) που φαίνονται στην εικόνα του Σχήματος 4.3.



Σχήμα 4.2. Ψηφιακά ροόμετρα μάζας.

Η χρήση ψηφιακών ροόμετρων αντί των κοινών αναλογικών εξασφαλίζει αφενός μεγαλύτερη ακρίβεια στον έλεγχο της ροής των αερίων και αφετέρου ευκολία στον χειρισμό τους και άμεση σύνδεση τους με ηλεκτρονικό υπολογιστή για την αυτοματοποίηση της λειτουργίας καθώς και αποθήκευση των αποτελεσμάτων τους με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού.

Ένα ψηφιακό ροόμετρο, αποτελείται από δύο κύρια μέρη :

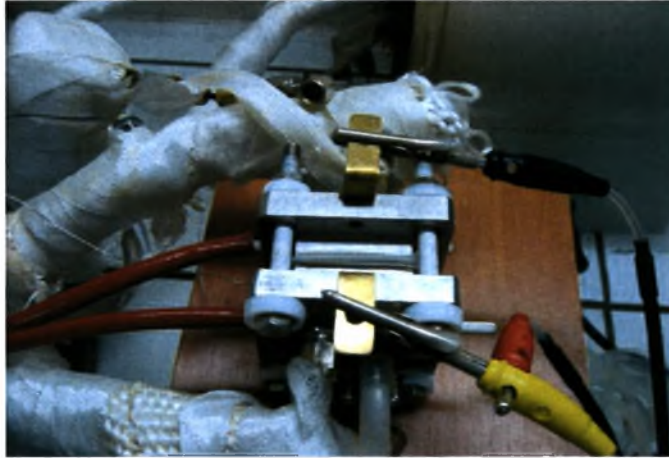
- Τον μετρητή ροής μάζας, όπου διαχωρίζει τη ροή του αερίου μεταξύ ενός θερμικού αισθητήρα και ενός παρακαμπτήριου αγωγού, στον οποίο ρέει η κύρια μάζα του αερίου. Το σήμα του αισθητήρα ενισχύεται απο ένα ηλεκτρονικό σύστημα που βρίσκεται στο πάνω μέρος του ροόμετρου.
- Τον αναλογικό ρυθμιστή, ο οποίος αποτελείται από μια ηλεκτρομαγνητική βαλβίδα και το ηλεκτρονικό σύστημα ρύθμισης της. Ο ρυθμιστής μετατοπίζει τη βαλβίδα έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η επιθυμητή ροή.

3.4.3 Ροόμετρο Φυσαλίδας

Το ροόμετρο φυσαλίδας χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ογκομετρικής παροχής σε cm^3/min του αντιδρώντος μίγματος και τοποθετείται τελευταίο στη σειρά των σωληνώσεων ροής των αερίων, ακριβώς πριν οδηγηθούν στον απαγωγό και εξέλθουν στην ατμόσφαιρα. Η διάταξη αυτή είναι ουσιαστικά ένα γυάλινο κυλινδρικό δοχείο με μία διαβάθμιση στην διάμετρο του, το πάνω άκρο του οποίου είναι ανοιχτό, ενώ στο κάτω μέρος του βρίσκεται μία ελαστική «φούσκα» μέσα στην οποία τοποθετείται σαπουνόνερο για την δημιουργία φυσαλίδων. Καθώς το αέριο μίγμα εισέρχεται στο ροόμετρο, αναγκάζεται να περάσει μέσα απο το σαπουνόνερο για να δημιουργηθεί φυσαλίδα, η οποία στη συνέχεια συμπαρασύρεται απο τη ροή προς την έξοδο. Καθώς η φυσαλίδα διατρέχει το δοχείο, στα τοιχώματα του οποίου υπάρχει διαγράμμιση που αντιστοιχεί σε κατειλημμένο όγκο 9 cm^3 , είναι δυνατή η χρονομέτρηση της διαδρομής της για την κάλυψη του συγκεκριμένου όγκου και κατά συνέπεια ο προσδιορισμός της ογκομετρικής παροχής του αερίου. Δηλαδή το ροόμετρο φυσαλίδας χρησιμοποιείται απλά για επιβεβαίωση-επαλήθευση της ορθής λειτουργίας των ψηφιακών ροόμετρων.

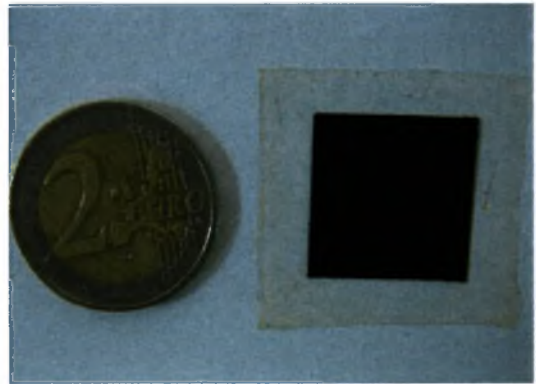
3.5 Σύστημα κυψελίδας καυσίμου

Η κυψελίδα καυσίμου που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων είναι τύπου PEM, όπως φαίνεται στην εικόνα του σχήματος 4.3.



Σχήμα 4.3. Κυψέλη καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEM).

Η σύνθεσή της αποτελείται (α) από τους διπολικούς δίσκους, πάνω στους οποίους βρίσκονται τα κανάλια ροής τόσο της ανόδου όσο και της καθόδου και (β) τη διάταξη ηλεκτροδίου / μεμβράνης / ηλεκτροδίου (MEA), όπως φαίνεται στις εικόνες του σχήματος 4.6.



Σχήμα 4.4. (α) διπολικοί δίσκοι και κανάλια ροής ανόδου-καθόδου, (β) διάταξη ηλεκτροδίου / μεμβράνης / ηλεκτροδίου (MEA).

Το MEA αποτελείται από την πολυμερική μεμβράνη τύπου Nafion[®], σε ρόλο ηλεκτρολύτη, η οποία παρεμβάλλεται μεταξύ των ηλεκτροδίων. Ο καταλύτης της ανόδου είναι της μορφής Pt_xM_y/C (όπου M το δεύτερο μέταλλο), ενώ η κάθοδος είναι Pt/C. Η ενεργός επιφάνεια των ηλεκτροδίων της κυψέλης είναι 2x2 cm². Η διάταξη ηλεκτροδίου/μεμβράνης (MEA) παρεμβάλλεται μεταξύ δύο διπολικών δίσκων που

είναι κατασκευασμένοι από ανοξείδωτο χάλυβα, στο εσωτερικό των οποίων υπάρχουν τα κανάλια ροής, με διάταξη σε μορφή πλέγματος, μέσα από τα οποία διοχετεύονται τα αντιδρώντα στα ηλεκτρόδια. Για την διασφάλιση της στεγανότητας της διάταξης της κυψελίδας και την αποφυγή διαρροών, το ΜΕΑ περιβάλλεται από ειδικές φλάντζες πολυεστέρα. Η θερμοκρασία λειτουργίας της συγκεκριμένης κυψελίδας κυμαίνεται από 30-90°C και ρυθμίζεται με έναν ηλεκτρικό θερμαντήρα, που είναι ενσωματωμένος στο κέντρο της εξωτερικής επιφάνειας των διπολικών δίσκων.

3.6 Σύστημα ανάλυσης

3.6.1 Αέριος Χρωματογράφος (*Gas Chromatograph*)

Η βασική αρχή της χρωματογραφίας στηρίζεται σε μια φυσικοχημική μέθοδος διαχωρισμού ουσιών και με την οποία οι ουσίες που πρόκειται να διαχωριστούν κατανέμονται μεταξύ δυο φάσεων. Μια από τις φάσεις αυτές είναι ακίνητη (πληρωτικό υλικό στήλης) και έχει αυξημένες προσροφητικές ικανότητες ενώ η άλλη είναι κινητή και πάντα αέρια (φέρουν αέριο και προς ανάλυση δείγμα). Η τεχνική της χρωματογραφίας στηρίζεται στη σχετική κίνηση των παραπάνω φάσεων και ο διαχωρισμός των συστατικών του δείγματος στηρίζεται κυρίως στις διαφορετικές προσροφητικές ικανότητες τους πάνω στη στερεή και ακίνητη φάση.

Η χρωματογραφία χρησιμοποιείται τόσο για ποιοτικές αναλύσεις ουσιών που έχουν παραπλήσιες φυσικές και χημικές ιδιότητες, όσο και για ποσοτικούς προσδιορισμούς ουσιών.

Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται διακρίνονται σε ανιχνευτές θερμικής αγωγιμότητας (TCD), ανιχνευτές ιονίζουσας φλόγας (FID), και ανιχνευτές ηλεκτρονίων (ECD).

Ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας, TCD, μετρά την ποσότητα των διαφόρων συστατικών που περιέχονται στον φορέα του κατά την έξοδο τους από την χρωματογραφική στήλη. Αποτελείται από ένα κομμάτι μετάλλου με κυλινδρική κοιλότητα μέσα στην οποία υπάρχει ένα νήμα που θερμαίνεται ηλεκτρικά. Όταν το ρεύμα στο θερμαινόμενο νήμα είναι σταθερό, ο ρυθμός παραγωγής της θερμότητας είναι σταθερός. Λόγω της θερμικής αγωγιμότητας του στρώματος αερίου μεταξύ του νήματος και των τοιχωμάτων η θερμότητα μεταφέρεται προς τα μεταλλικά τοιχώματα του ανιχνευτή. Η λειτουργία του ανιχνευτή βασίζεται στην αρχή ότι το θερμό νήμα

χάνει θερμότητα με ρυθμό που εξαρτάται από τη σύσταση του αερίου που το περιβάλλει, δηλαδή από το αέριο που είναι προς ανάλυση. Η θερμοκρασία του νήματος καθορίζεται από την ισορροπία μεταξύ της ηλεκτρικής ισχύος που καταναλώνεται στο νήμα και της θερμικής ισχύος που χάνεται λόγω αγωγής. Όταν το φέρον αέριο περνά από την κυψελίδα του ανιχνευτή, η θερμική απώλεια είναι σταθερή, με αποτέλεσμα και η θερμοκρασία του νήματος να είναι σταθερή. Όταν η σύσταση του αερίου μίγματος μεταβάλλεται, μεταβάλλεται και η θερμοκρασία του νήματος με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται και η ωμική του αντίσταση. Αυτή η μεταβολή μπορεί να μετρηθεί εύκολα με ένα κύκλωμα γέφυρας Wheatstone. Το κύκλωμα της γέφυρας Wheatstone είναι μια διάταξη με την οποία υπολογίζεται η τιμή μιας αντίστασης με πολύ μεγάλη ακρίβεια.

3.6.1.1 Χρωματογραφικές Στήλες

Στους χρωματογράφους περιέχονται μια ή και περισσότερες χρωματογραφικές στήλες που χρησιμεύουν για τον ποιοτικό διαχωρισμό των συστατικών του κάθε μίγματος. Η επιλογή των στηλών εξαρτάται από το είδος των συστατικών των μιγμάτων που πρόκειται να αναλυθούν (πχ. εστέρες, διάφορα είδη υδρογονανθράκων και αλκοολών κτλ). Οι χρωματογραφικές στήλες είναι σωληνοειδής αγωγοί που περιέχουν υγρό, αέριο ή πορώδες στερεό πολυμερές πληρωτικό υλικό. Τα υλικά αυτά έχουν την ικανότητα να διαχωρίζουν τους διαφορετικούς τύπους μορίων, όπως το διηθητικό χαρτί. Η αρχή λειτουργίας τους είναι η εξής, το φέρον αέριο, που συνήθως είναι κάποιο αδρανές αέριο, όπως το Ar, το He ή το N₂, ώστε να μην επηρεάζεται η αντίδραση, ωθεί το αέριο μίγμα να περάσει μέσα από τις στήλες με πίεση. Εκεί το πληρωτικό υλικό επιτρέπει στα μικρότερα μόρια να φτάσουν γρηγορότερα στον αναλυτή απ' ότι τα μεγαλύτερα, γιατί συναντούν μεγαλύτερη αντίσταση. Έτσι, με βάση το χρόνο που τα μόρια του κάθε συστατικού φθάνουν στον αναλυτή (χρόνος κράτησης) επιτυγχάνεται ένας ποιοτικός διαχωρισμός των συστατικών του μίγματος. Ο τύπος της στήλης που χρησιμοποιείται κάθε φορά εξαρτάται από το μέσο μοριακό μέγεθος των ειδών που πρόκειται να αναλυθούν. Σε ορισμένες περιπτώσεις είναι απαραίτητη η χρησιμοποίηση δύο ή περισσότερων στηλών σε σειρά.

Οι χρωματογραφικές στήλες χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες, τις στήλες με πληρωτικό υλικό και τις τριχοειδείς. Οι στήλες με πληρωτικό υλικό είναι σωλήνες μεγάλης διαμέτρου (3.2 – 6.3 mm), κατασκευασμένες από ανοξείδωτο χάλυβα ή γυαλί και περιέχουν ένα υλικό μόνιμα σε στερεά κατάσταση. Το μήκος μιας τέτοιας

στήλης κυμαίνεται απο 1 έως και 5 μέτρα. Οι τριχοειδείς στήλες είναι σωλήνες μικρής διαμέτρου (3.2 – 6.3 mm), που συνήθως το πληρωτικό υλικό τους βρίσκεται μόνιμα στην υγρή φάση. Το μήκος των στηλών αυτών είναι από 15 έως 100 μέτρα. Οι τριχοειδείς στήλες είναι πιο δύσχρηστες, έχουν μεγαλύτερη ευπάθεια στο οξυγόνο και μικρή ακρίβεια, άλλα είναι πιο αποτελεσματικές και έχουν τη δυνατότητα να αναλύουν περισσότερα χημικά στοιχεία σε σύγκριση με τις κοινές στήλες.

Για τις ανάγκες των πειραματικών μετρήσεων της παρούσας διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκαν και οι δύο ανιχνευτές, TCD και FID του αέριου χρωματογράφου Shimadzu (GC – 14B) TCD/ FID Gas Chromatograph, ενώ η στήλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν Porapak Q, κατάλληλη για ανάλυση αλκοολών και υδρογονανθράκων. Ο ποσοτικός προσδιορισμός του ποσοστού των συστατικών γίνεται με βάση το συνολικό βάρος τους και σύμφωνα με το μέγεθος του ηλεκτρικού σήματος που προκύπτει με αριθμητική ολοκλήρωση της κορυφής, σχήματος Λ , για το κάθε συστατικό. Η βαθμονόμηση του οργάνου έγινε με χρήση πρότυπων μιγμάτων γνωστής σύστασης.

3.6.1.2 Περιγραφή ανάλυσης στον αέριο χρωματογράφο Shimadzu GC – 14B

Το φέρον αέριο εισέρχεται στον χρωματογράφο μέσω δικτύου σωληνώσεων απο ανοξειδωτο ατσάλι, διαμέτρου 1/8 της ίντσας. Το φέρον αέριο εισέρχεται πρώτα στη στήλη, έπειτα στον ανιχνευτή και στη συνέχεια απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα. Στη συνέχεια, ακολουθεί η εισαγωγή του προς ανάλυση αέριου μίγματος, εφόσον όμως οι θερμοκρασίες της στήλης, του ανιχνευτή και του εγχυτήρα έχουν φτάσει στις επιθυμητές τιμές, έτσι ώστε όλα τα συστατικά του μίγματος μετά την είσοδό τους στο χρωματογράφο να βρίσκονται στην αέρια φάση. Οι θερμοκρασίες αυτές για την πραγματοποίηση των μετρήσεων στην παρούσα διατριβή ήταν 125-140°C για τη στήλη, 140°C για τον εγχυτήρα και 200 °C για τον ανιχνευτή, θερμοκρασίες που καθορίζονται από την τιμή του ρεύματος που δουλεύει ο TCD.

3.6.2 Αναλυτές αερίων

Οι αναλυτές αερίων είναι ειδικές συσκευές οι οποίες αναγνωρίζουν και μετρούν το ποσοστό ενός συγκεκριμένου στοιχείου σε ένα μίγμα αερίων άγνωστης σύστασης. Η βαθμονόμησή τους πραγματοποιείται με πρότυπο μίγμα αερίων γνωστής σύστασης. Με τους αναλυτές είναι δυνατή η μέτρηση του αερίου με μεγάλη ακρίβεια σε κάθε χρονική στιγμή.

Οι αναλυτές αερίων που χρησιμοποιήθηκαν υποστηρικτικά για την διεξαγωγή μέρους των πειραματικών αποτελεσμάτων μας είναι οι ακόλουθοι :

1. Hartman & Braun, Advance Optima – Type Caldos 17, για ανάλυση H_2 .
2. Hartman & Braun, Advance Optima – Type Uras 14, για ανάλυση CO , CO_2 και CH_4 .
3. Hartman & Braun, Advance Optima – Type Magnos 16, για ανάλυση O_2 .

3.6.2.1 Ανάλυση H_2

Ο αναλυτής θερμικής αγωγιμότητας Caldos 17 χρησιμοποιείται για την ανίχνευση και τη μέτρηση του ποσοστού του H_2 . Η λειτουργία του βασίζεται στη διαφορετική θερμική αγωγιμότητα των αερίων. Αποτελείται από δυο θερμαινόμενες κυψέλες, την κυψέλη δείγματος και την κυψέλη αναφοράς, στις οποίες θερμαίνονται τα ρεύματα δυο αερίων και ανιχνεύεται η θερμοκρασιακή τους διαφορά. Τα θερμαντικά στοιχεία είναι συνδεδεμένα σε γέφυρα Wheatstone με τα αισθητήρια αντίστασης (PTC). Η συγκέντρωση ενός δείγματος υπολογίζεται με ακρίβεια σε ένα δυαδικό μίγμα αερίου.

3.6.2.2 Ανάλυση CO_2 , CO , CH_4

Ο αναλυτής Uras 14, χρησιμοποιεί τη μέθοδο NDIR (non – dispersive infrared absorption). Εξαιτίας της διπολικής τους ροπής τα μόρια των αερίων αλληλεπιδρούν με την υπέρυθη ακτινοβολία σε κάποια συγκεκριμένα μήκη κύματος. Εάν η απορροφούμενη ακτινοβολία βρίσκεται στο ορατό τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος τα αέρια χρωματίζονται. Για τα περισσότερα αέρια η ποσότητα που απορροφάται απορρόφησης στην υπέρυθη περιοχή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον ακριβή υπολογισμό της συγκέντρωσης του αερίου ακόμα και παρουσία άλλων αερίων. Όμως τα μονατομικά αέρια, όπως το ήλιο, καθώς και τα αέρια των οποίων τα άτομα περιέχουν ένα τύπο ατόμων, όπως το άζωτο, το υδρογόνο και το οξυγόνο είναι σχεδόν πάντα διαφανή στην υπέρυθη περιοχή. Επομένως ο αναλυτής δεν έχει τη δυνατότητα ανάλυσης μονατομικών αερίων.

3.6.3 Φασματογράφος μάζας

Η φασματομετρία μάζας είναι μία ευαίσθητη τεχνική για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό χημικών ενώσεων. Βασίζεται στο διαχωρισμό των μαζών φορτισμένων σωματιδίων, κυρίως των κατιόντων με τη βοήθεια κατάλληλης διάταξης. Ο ιονισμός των μορίων γίνεται με διάφορες τεχνικές, με συνηθέστερες τις

ακόλουθες: α) ηλεκτρονιακή πρόσκρουση με ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια σε ηλεκτρικό πεδίο, β) φωτοϊονισμός, με τη βοήθεια φωτός στην υπεριώδη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και γ) χημικός ιονισμός, μέσω κρούσεως με άλλα ιόντα. Ο προσδιορισμός της μοριακής μάζας διευκολύνεται από τη λήψη του κατιόντος της χημικής ένωσης (μητρικό ιόν), που προϋποθέτει τη βιωσιμότητα του συγκεκριμένου κατιόντος. Επιπλέον, σε περιπτώσεις ανάλυσης χημικών ενώσεων με ίδιο μοριακό βάρος ή ισομερών, η διάσπαση του αρχικού μητρικού ιόντος σε ιόντα μικρότερης μάζας, δίνει πληροφορίες για τη δομή των χημικών ενώσεων. Ο φασματογράφος μάζας αποτελείται από τα ακόλουθα βασικά τμήματα: α) την περιοχή ιονισμού β) το φίλτρο μαζών και γ) τον ανιχνευτή ιόντων. Η περιοχή ιονισμού είναι ο χώρος στον οποίο ένα μέρος του δείγματος (στις περισσότερες τεχνικές ιονισμού απαιτείται να βρίσκεται στην αέρια φάση) ιονίζεται και τα παραγόμενα ιόντα οδηγούνται στο φίλτρο μαζών. Ο σκοπός του φίλτρου μαζών είναι ο διαχωρισμός των ιόντων σύμφωνα με την μοριακή τους μάζα και την επιλογή των ιόντων με μάζα σε συγκεκριμένη περιοχή (με εύρος συνήθως $1 \text{ amu} \sim 1,26 \times 10^{-27} \text{ kg}$) τα οποία συνεχίζουν την πορεία τους στον ανιχνευτή ιόντων. Ο ανιχνευτής συλλαμβάνει τα προσπίπτοντα ιόντα, ενισχύει το λαμβανόμενο ασθενές σήμα και το οδηγεί στην κεντρική συσκευή ελέγχου και μέτρησης.

3.7 Σύστημα Ηλεκτροχημικών Μετρήσεων

Για την πραγματοποίηση των ηλεκτροχημικών μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε ο ηλεκτροχημικός σταθμός AMEL-5000, ο οποίος αποτελεί ένα ολοκληρωμένο ηλεκτροχημικό μετρητικό σύστημα, ικανό να καλύψει όλες τις ανάγκες για απλές ή σύνθετες ηλεκτροχημικές μετρήσεις. Χρησιμοποιείται στη διάβρωση, στη μέτρηση δυναμικού, στην πολαρογραφία, στη χημική ποσοτική ανάλυση, σε μετρήσεις αντίστασης κλπ. Επικοινωνεί με Η/Υ μέσω πρωτοκόλλων: α) σειριακή θύρα RS-232C και β) παράλληλη θύρα IEEE-488. Η επικοινωνία με σειριακή θύρα προτιμάται εκτενώς, εξαιτίας της απλότητάς της, του χαμηλού κόστους και της διαθεσιμότητας της σχεδόν σε κάθε PC. Η παράλληλη θύρα IEEE-488 επιτρέπει υψηλότερες ταχύτητες μεταφοράς δεδομένων, αλλά μειονεκτεί λόγω του ότι απαιτεί περιορισμένο μήκος καλωδίου επικοινωνίας με το PC.

3.8 Σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας

Το υδατικό διάλυμα της αιθανόλης και των προϊόντων της αντίδρασης διέρχονται μέσω των ανοξειδωτων σωληνώσεων διαμέτρου 1/8 της ίντσας που απαρτίζουν την πειραματική διάταξη έως ότου οδηγηθούν στο σύστημα ανάλυσης. Λόγω του περιορισμού ότι το σύστημα ανάλυσης πρέπει να τροφοδοτείται με αέρια μίγματα, οι σωληνώσεις θερμαίνονται μέσω θερμαντικών ταινιών προκειμένου να επιτυγχάνεται η αεριοποίηση των υγρών συστατικών του μίγματος. Η μέση θερμοκρασία λειτουργίας των σωληνώσεων είναι 140°C, ώστε να αποφεύγεται πιθανή συμπύκνωση των προς ανάλυση συστατικών. Όσον αφορά τις θερμαντικές ταινίες 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 θερμορρυθμιστή (JUMO Dtron 04.1). Το θερμοστοιχείο μετρά συνεχώς τη θερμοκρασία του θερμαντικού μανδύα, και ρυθμίζει αντίστοιχα τη λειτουργία του θερμορρυθμιστή. Παρόμοιο σύστημα χρησιμοποιείται για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου.

3.8.1 Θερμοστοιχείο

Το θερμοστοιχείο (ή θερμοζεύγος) είναι ουσιαστικά ένα σύρμα που αποτελείται από δύο ανόμοια μέταλλα που συνδέονται μεταξύ τους σε δύο σημεία και σχηματίζουν ένα κλειστό κύκλωμα. Η μια επαφή βρίσκεται σε προστατευτική θήκη και 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 δύο σημείων σύνδεσης δύο διαφορετικών μετάλλων ή ημιαγωγών που βρίσκονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες αναπτύσσεται ηλεκτρικό δυναμικό. Το θερμοστοιχείο ουσιαστικά είναι ένας μετατροπέας διαφοράς θερμοκρασίας σε διάφορα δυναμικού.

Τυπικά μέταλλα που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των αγωγών θερμοζευγών, είναι το ρόδιο, κράματα νικελίου και χρωμίου, αλουμινίου και νικελίου και κράματα νικελίου χαλκού. Τα ανόμοια μέταλλα που συνδυάζονται με αυτά περιλαμβάνουν το λευκόχρυσο, το χαλκό και το σίδηρο. Η προστατευτική επικάλυψη που τίθεται στο μετρητή μπορεί να κατασκευαστεί από διάφορα υλικά για να παρέχει αντοχή σε διαβρωτικά μέσα.

3.8.2 Φούρνος

Ο φούρνος δουλεύει στους 200°C, έτσι ώστε το ανοξειδωτο δοχείο που περιέχεται σε αυτόν να βρίσκεται σε υψηλή θερμοκρασία για την αποφυγή συμπύκνωσης των συστατικών. Η θερμοκρασία αυτή επιλέχθηκε έπειτα από σειρά μετρήσεων κατά τις οποίες τροφοδοτούνταν υδατικά διαλύματα αιθανόλης απευθείας στο ανοξειδωτο δοχείο το οποίο βρισκόταν σε θερμοκρασία 200°C και στη συνέχεια η έξοδος του οδηγούνταν στο σύστημα ανάλυσης. Μέχρι τη συγκεκριμένη θερμοκρασία (200°C) δεν παρατηρήθηκε μετατροπή της αιθανόλης σε κάποιο συστατικό. Από του 250°C και πάνω υπήρχαν ίχνη ακεταλδεύδης, το οποίο σήμαινε ότι ένα ποσοστό της αιθανόλης μετατρέποταν λόγω της θερμοκρασίας λειτουργίας του δοχείου. Με αυτό τον τρόπο βρέθηκε η μέγιστη δυνατή θερμοκρασία λειτουργίας του δοχείου ώστε να αποφεύγεται η μετατροπή της αιθανόλης. Πιο αναλυτικά, η θερμοκρασία λειτουργίας του φούρνου επιλέχθηκε με βάση τα εξής κριτήρια :

- Απαίτηση για υψηλή θερμοκρασία ώστε να αποφεύγεται η συμπύκνωση των προϊόντων της αντίδρασης, τα οποία οδηγούνταν για ανάλυση στον αέριο χρωματογράφο. Επιπρόσθετα, η θερμοκρασία έπρεπε να είναι πάνω από 120°C, έτσι ώστε να αποφεύγεται η συμπύκνωση ποσοτήτων οξικού οξέως, τα οποία αναμένονταν να προκύψουν κατά την αντίδραση της αιθανόλης.
- Αποφυγή της περαιτέρω μετατροπής της αιθανόλης λόγω της θερμοκρασίας λειτουργίας του δοχείου.

3.9 Άλλες Συσκευές

3.9.1 Κορεστής

Ο κορεστής είναι μια διάταξη η οποία χρησιμοποιείται για να εμπλουτίσει ένα ρεύμα αερίου με ένα υγρό συστατικό. Βασικά αποτελείται από τέσσερα τμήματα :

- Την είσοδο του αερίου ρεύματος,
- Το πορώδες φίλτρο,
- Το υγρό μίγμα,
- Την έξοδο του αερίου ρεύματος

Στο συγκεκριμένο πείραμα ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε το άζωτο ή το ήλιο ενώ ως υγρά μίγματα χρησιμοποιήθηκαν μίγματα αιθανόλης – νερού, με διαφορετικές αναλογίες, σύμφωνα με την εκάστοτε περίπτωση.

Για συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας ένα αέριο μπορεί να συγκρατήσει μια μέγιστη ποσότητα ατμών ενός υγρού, η οποία είναι συνάρτηση της τάσης ατμού του υγρού. Στην κατάσταση αυτή το αέριο θεωρείται κορεσμένο. Κατά την εκτέλεση του πειράματος το ρεύμα αζώτου ή ηλίου εισέρχεται στη συσκευή, που βρίσκεται σε θερμοκρασία δωματίου (25 - 30°C), με πίεση 1 atm και ύστερα από τη πάροδο κάποιου χρονικού διαστήματος (περίπου 1 ώρα για ροή 100 cm³/min) το ρεύμα πλέον περιέχει τη μέγιστη ποσότητα ατμών νερού και αιθανόλης που μπορεί να συγκρατήσει. Για να αλλάξει η σύσταση του αερίου στην έξοδο του κορεστή θα πρέπει να μεταβληθεί η αναλογία αιθανόλης – νερού στον κορεστή.

3.9.2 Συμπυκνωτής

Ο συμπυκνωτής είναι ένα πλαστικό δοχείο με όγκο 200 ml και βρίσκεται ανάμεσα στην έξοδο του αερίου χρωματογράφου και την είσοδο των αναλυτών αερίων. Ο ρόλος του είναι να συγκρατεί τους υδρατμούς, τους ατμούς της αιθανόλης και τα προϊόντα της αντίδρασης που δύναται να συμπυκνωθούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ώστε να αποφευχθεί η είσοδός τους στους αναλυτές αερίων οι οποίοι λειτουργούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σε περίπτωση εισόδου οποιουδήποτε υγρού στους αναλυτές, υπάρχει πιθανότητα καταστροφής των συσκευών ανάλυσης αλλά και πιθανότητα λάθους στη μέτρηση. Η θερμοκρασία λειτουργίας του συμπυκνωτή στις μετρήσεις μας ήταν ίση με -2°C, κάτι που επιτυγχανόταν με την τοποθέτηση του συμπυκνωτή μέσα σε έναν καταψύκτη που ρυθμίστηκε να λειτουργεί στη συγκεκριμένη θερμοκρασία.

3.10 Μέθοδοι φυσικού χαρακτηρισμού υλικών

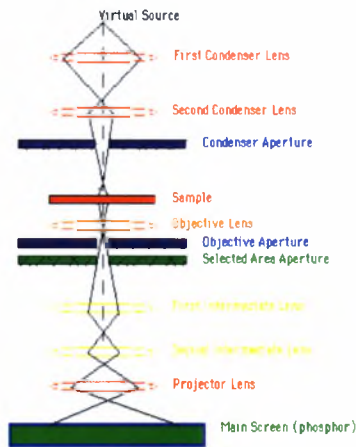
3.10.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία αποτελεί μια μέθοδο χαρακτηρισμού υλικών, σύμφωνα με την οποία λαμβάνονται πληροφορίες σχετικά με την τοπογραφία της επιφάνειας, τη μορφολογία, τη σύσταση και τη δομή του δείγματος. Τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια είναι επιστημονικά όργανα που χρησιμοποιούν υψηλής ενέργειας ηλεκτρόνια για την παρατήρηση αντικειμένων σε πολύ μικρή κλίμακα. Η αρχή λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου περιλαμβάνει τα παρακάτω βασικά βήματα:

- Τη δημιουργία μιας δέσμης που επιταχύνεται προς το δείγμα με τη βοήθεια ενός θετικού δυναμικού

- Τη δημιουργία μιας λεπτής μονοχρωματικής δέσμης ηλεκτρονίων με τη βοήθεια μεταλλικών φραγμάτων και μαγνητικών φακών
- Την εστίαση της δέσμης πάνω στο δείγμα με τη βοήθεια μαγνητικών φακών
- Την αλληλεπίδραση της δέσμης με το δείγμα

Αυτές οι αλληλεπιδράσεις ανιχνεύονται και μεταμορφώνονται σε εικόνα. Πιο αναλυτικά, όταν σε κάποιο υλικό προσπέσει δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, εκπέμπονται ηλεκτρόνια και ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία.



Σχήμα 4.5. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης.

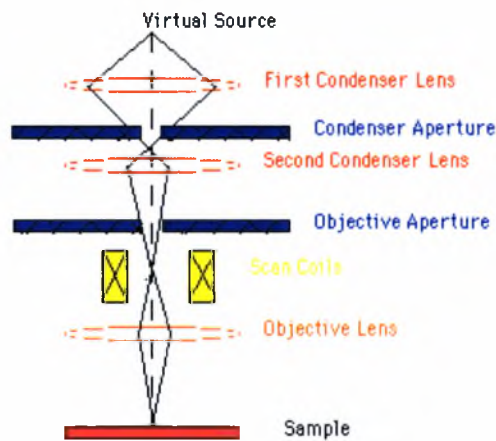
Η εκπομπή αυτή μπορεί να γίνει, είτε από την κάτω επιφάνεια του δείγματος, διαπερνώντας το υλικό, είτε από την πάνω, οπότε τα ηλεκτρόνια δεν το διασχίζουν. Στην πρώτη περίπτωση γίνεται χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (Transmission Electron Microscope, TEM), όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.5, ενώ στη δεύτερη, του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM).

Διαμέσου του συστήματος μεγέθυνσης επιτυγχάνεται η τελική μεγέθυνση, που μπορεί να φτάσει και το 1.5 εκατομμύριο φορές (Zoom: 1.5×10^6). Η εστιακή απόσταση των φακών ρυθμίζεται κάθε φορά, τοποθετώντας ή αφαιρώντας τα διαφράγματα. Η περίθλαση του ηλεκτρονίου είναι δυνατή λόγω της κυματικής του συμπεριφοράς και ακολουθεί το νόμο του Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4.1)$$

όπου θ είναι η γωνία πρόσπτωσης της δέσμης πάνω στην οικογένεια των παραλλήλων ατομικών επιπέδων απόστασης d και ονομάζεται γωνία Bragg.

Στη δεύτερη περίπτωση, η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) είναι μια αρκετά διαδεδομένη τεχνική που χρησιμοποιείται για τη μελέτη της μορφολογίας των υλικών με αρκετά υψηλή ανάλυση (~6nm). Η αρχή λειτουργίας της στηρίζεται στην εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων από μια επιφάνεια, όταν αυτή σαρώνεται από μια καλά εστιασμένη προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων αρκετά υψηλής ενέργειας (10–20 KeV). Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της μορφολογίας της επιφάνειας. Αναλυτικότερα, όταν σε ένα υλικό προσπέσει δέσμη ηλεκτρονίων αρκετά υψηλής ενέργειας, ένα μέρος τους, αλληλεπιδρά με τα ηλεκτρόνια των ατόμων του υλικού και υφίστανται ανελαστική σκέδαση.



Σχήμα 4.6. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

Τα σωματίδια αυτά, χάνουν ένα μέρος της αρχικής τους ενέργειας, ιονίζοντας ταυτόχρονα τα άτομα, και απελευθερώνονται κάποια ηλεκτρόνια, τα οποία ονομάζονται δευτερογενή ηλεκτρόνια. Επίσης, ηλεκτρόνια που σκεδάστηκαν ανελαστικά, αλλά έχουν ακόμα αρκετά μεγάλη ενέργεια μπορεί να εκπεμφθούν πάνω από το δείγμα και αποτελούν τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, που είναι πολύ λιγότερα από τα δευτερογενή.

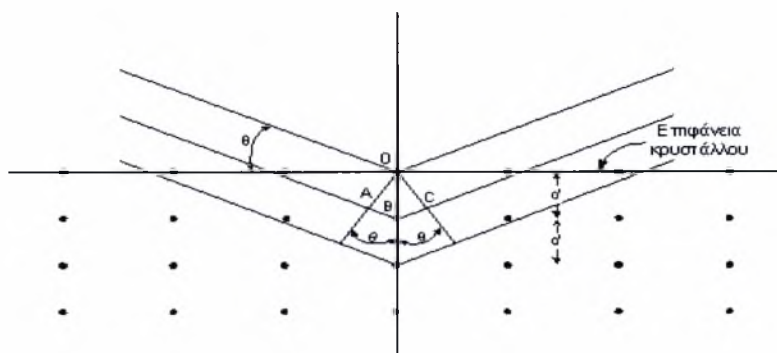
Η ανάλυση SEM χρησιμοποιεί τα οπισθοσκεδαζόμενα και τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, για να συνθέσει την εικόνα της επιφάνειας του δείγματος. Η τάση λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης κυμαίνεται από 2-50 kV. Η ηλεκτρονική δέσμη σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος. Τα παραγόμενα από την αλληλεπίδραση οπισθο-σκεδαζόμενα και τα δευτερογενή ηλεκτρόνια συλλέγονται από δύο ανιχνευτές, που βρίσκονται κοντά στο δείγμα.

Η διακριτική ικανότητα της ανάλυσης SEM είναι μικρότερη από της TEM, αλλά το βάθος πεδίου είναι πολύ μεγαλύτερο. Έτσι, η SEM τεχνική είναι κατάλληλη για μικρές μεγεθύνσεις.

3.10.2 Περίθλαση ακτίνων X

Η τεχνική περίθλασης των ακτίνων X (X-Ray Diffraction ή XRD) χρησιμοποιεί το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων X από ένα κρυσταλλικό υλικό, επιτυγχάνοντας την ταυτοποίηση του υλικού, τον προσδιορισμό των κρυσταλλογραφικών του χαρακτηριστικών και την εκτίμηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του (στην περίπτωση πολυκρυσταλλικού υλικού). Η ακρίβεια της μεθόδου εξαρτάται από τη διάταξη στην οποία υλοποιείται και τις ρυθμίσεις του μετρητικού συστήματος. Αναλυτικότερα, είναι γνωστό ότι ο κρύσταλλος, ο οποίος ενεργεί ως φυσικό φράγμα, είναι μια τρισδιάστατη πλεγματική διάταξη ομοίων ατόμων και αποτελείται από άπειρες ομάδες παραλλήλων και ισαπέχοντων δικτυωτών επιπέδων (hkl). Τα ακτινογραφήματα περίθλασης των ακτίνων X είναι δυνατόν να ερμηνευτούν με τη βοήθεια του νόμου του Bragg. Για την περιγραφή του νόμου, θεωρούνται τρία δικτυωτά επίπεδα της ομάδας (hkl) με χαρακτηριστική ισαπόσταση d (Å) και μια προσπίπτουσα μονοχρωματική δέσμη ακτίνων X μήκους κύματος λ (Å), η οποία σχηματίζει γωνία θ με αυτά, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.9.

Καθώς η δέσμη προσπίπτει στην επιφάνεια του κρυστάλλου, σκεδάζεται κατά τη διεύθυνση της προσπίπτουσας δέσμης, σχηματίζοντας γωνία θ με το επίπεδο και την ανακλώμενη δέσμη, η οποία σχηματίζει την ίδια γωνία θ . Εφόσον σε έναν κρύσταλλο υπάρχουν άπειρα παράλληλα ισαπέχοντα επίπεδα, η ύπαρξη της εξερχόμενης δέσμης από την πλεγματική διάταξη προϋποθέτει την ενισχυτική συμβολή όλων των ανακλώμενων δεσμών.

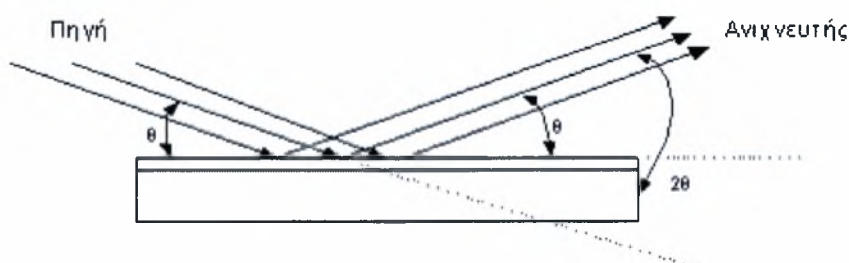


Σχήμα 4.7. Περίθλαση από σειρά παραλλήλων δικτυωτών επιπέδων.

Συνεπώς, είναι αναγκαίο, οι ανακλώμενες από δύο γειτονικά επίπεδα, δέσμες να έχουν διαφορά πορείας ίση με ακέραιο αριθμό μηκών κύματος. Από τη συμβολή τους προκύπτει η εξίσωση του Bragg, η οποία παρουσιάστηκε στην παραπάνω τεχνική ανάλυσης TEM, σχετικά με περίθλαση του ηλεκτρονίου.

Η τάξη της ανάκλασης καθορίζεται από την παράμετρο n ($n=1,2,3,\dots$), ενώ οι γωνίες 2θ μεταξύ ανακλώμενων και προσπίπτουσας δέσμης καθορίζονται από τις σταθερές της κυψελίδας. Οι εντάσεις των ανακλώμενων δεσμών καθορίζονται από τη σκεδαστική ικανότητα των ατόμων και τη θέση τους στην κυψελίδα. Έτσι, κάθε κρυσταλλική, πολυκρυσταλλική ή άμορφη φάση που περιέχεται σε ένα μίγμα χημικών ενώσεων, παράγει ένα διάγραμμα περίθλασης $I-2\theta$, που την χαρακτηρίζει μονοσήμαντα.

Η διάταξη που χρησιμοποιείται για τη μελέτη των κρυσταλλικών ουσιών σε μορφή σκόνης, λεπτών και υπέρλεπτων υμενίων είναι το περιθλασίμετρο. Τα κύρια στοιχεία ενός τυπικού περιθλασίμετρου είναι το γωνιόμετρο, η λυχνία ακτίνων X, το κάτοπτρο, ο χώρος ανάρτησης των δειγμάτων, τα διαφράγματα και ο ανιχνευτής. Το δείγμα τοποθετείται στο χώρο ανάρτησης των δειγμάτων, ώστε ο άξονας του περιθλασίμετρου να εφάπτεται συνεχώς στην επιφάνειά του. Για τη λήψη των ανακλάσεων των διαφόρων κρυσταλλικών επιπέδων, το δείγμα στρέφεται γύρω από τον άξονα του περιθλασίμετρου κατά τις αντίστοιχες γωνίες Bragg γράφοντας κύκλο θ . Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται σύμφωνα με τη γεωμετρία Bragg-Brentano, Σχήμα 4.5, όπου με τη βοήθεια του ανιχνευτή, λαμβάνεται ένα ακτινογράφημα $I-2\theta$, το οποίο χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση της φάσης του κρυστάλλου. Από το νόμο του Bragg υπολογίζεται η ισαπόσταση των κρυσταλλογραφικών επιπέδων.



Σχήμα 4.8. Γεωμετρία μέτρησης Bragg-Brentano.

Στην παρούσα εργασία, πραγματοποιείται με τη βοήθεια της τεχνικής XRD, ανάλυση της δομής (προσδιορισμός των διαστάσεων των σωματιδίων) και της σύνθεσης των καταλυτικών δειγμάτων.

Κεφάλαιο 5^ο

Κυψελίδες Καυσίμου Πολυμερικής Μembrάνης Άμεσης Τροφοδοσίας Αιθανόλης (DEPEMFC)

Πίνακας Περιεχομένων

5.1	Εισαγωγή	115
5.2	Διμεταλλικοί Ανοδικοί Καταλύτες PtM (M: Ru, Sn, Pd, W).....	116
5.2.1	Σύντομη Περιγραφή Της Επίδρασης Των δομικών Χαρακτηριστικών Στη Λειτουργία της Κυψέλης	116
5.2.2	Παρασκευή Των Καταλυτών Και Των ΜΕΑ	117
5.3	Πειραματικά Αποτελέσματα Και Σχολιασμός	118
5.3.1	Συσχέτιση Της Ατομικής Ακτίνας Και Του Ποσοστού Του Κραματικού Στοιχείου Με Τη Πλεγματική Σταθερά	118
5.3.2	Πειραματικές Μετρήσεις Λειτουργίας Της Κυψελίδας	120
5.3.3	Ατομικό Ποσοστό Του Κασσιτέρου Και Πλεγματική Σταθερά του Καταλύτη	123
5.4	Συμπεράσματα	125
5.5	Βιβλιογραφία	126

5.1 Εισαγωγή

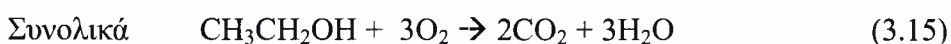
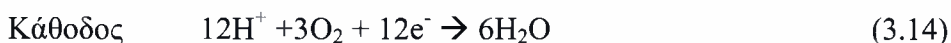
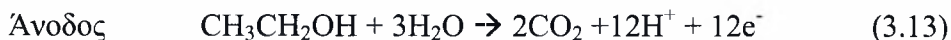
Οι κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με άμεση χρήση αιθανόλης είναι μία υποκατηγορία των κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης, όπου το καύσιμο, δηλαδή η αιθανόλη τροφοδοτείται απ' ευθείας στην κυψέλη. Η αιθανόλη είναι μια ελκυστική εναλλακτική λύση σε σχέση με την τοξική μεθανόλη και η γραμμή εφοδιασμού της είναι ήδη σε λειτουργία. Επιπλέον, η αιθανόλη αποτελεί το ευκολότερο καύσιμο για χρήση από τους καταναλωτές.

Η αιθανόλη είναι ένα υγρό καύσιμο πλούσιο σε υδρογόνο και έχει υψηλότερη πυκνότητα ενέργειας (8.0 kWh/kg) σε σχέση με αυτή της μεθανόλης (6.1 kWh/kg). Η αιθανόλη μπορεί να ληφθεί σε μεγάλη ποσότητα από τη βιομάζα μέσω μιας διαδικασίας ζύμωσης από τους ανανεώσιμους πόρους όπως από τον κάλαμο ζάχαρης, το σίτο, το καλαμπόκι, ή ακόμα και το άχυρο. Η βιο-παραγόμενη αιθανόλη ή βιοαιθανόλη είναι περισσότερο ελκυστική δεδομένου ότι η ανάπτυξη των συγκομιδών για τα βιοκαύσιμα βοηθάει στην εν μέρει ανακύκλωση του διοξειδίου του άνθρακα που εκλύεται στην ατμόσφαιρα. Η χρήση της αιθανόλης μπορεί επιπλέον να υπερνικήσει την πρόκληση της αποθήκευσης και μεταφοράς του υδρογόνου για τις εφαρμογές των κυψελών καυσίμου. Σε μια κυψέλη καυσίμου, η οξείδωση του οποιουδήποτε καυσίμου απαιτεί τη χρήση καταλύτη προκειμένου να επιτευχθούν οι πυκνότητες ρεύματος που απαιτούνται για τα εμπορικά βιώσιμα κελιά καυσίμου. Οι καταλύτες με βάση την πλατίνα (λευκόχρυσος) είναι μερικά από τα πιο αποδοτικά υλικά για την οξείδωση μικρών οργανικών μορίων.

Οι καταλύτες με βάση την πλατίνα έχουν αρκετά μεγάλο κόστος, έτσι η πρακτική εκμετάλλευση της αιθανόλης σαν καύσιμο για τις κυψελίδες καυσίμου τύπου PEM απαιτεί την ανάπτυξη νέων καταλυτών. Νέοι ηλεκτροκαταλύτες νανομετρικής δομής βρίσκονται υπό ανάπτυξη, οι οποίοι βασίζονται σε φτηνά υλικά, κατά προτίμηση μίγματα του σιδήρου, του κοβαλτίου και του νικελίου στην άνοδο και του νικελίου, του σιδήρου ή του κοβαλτίου στην κάθοδο. Με τροφοδοσία αιθανόλης, έχουν ληφθεί πυκνότητες ισχύος της τάξης των 140 mW/cm² στα 0.5 V και σε θερμοκρασία των 25°C. Αυτό το είδος των καταλυτών δεν περιέχει πολύτιμα μέταλλα. Στην πράξη τα μικροσκοπικά σωματίδια των μετάλλων τοποθετούνται πάνω σε ένα υπόστρωμα κατά τέτοιο τρόπο ώστε να παράγουν ένα πολύ ενεργό καταλύτη.

Το πολυμερές λειτουργεί σαν ηλεκτρολύτης. Το φορτίο μεταφέρεται με το ιόν του υδρογόνου. Η αιθανόλη σε υγρή μορφή (C₂H₅OH) οξειδώνεται στην άνοδο,

παρουσία νερού, παράγοντας CO₂, ιόντα υδρογόνου και ηλεκτρόνια. Το υδρογόνο ταξιδεύει διαμέσου του ηλεκτρολύτη. Αυτά αντιδρούν στην κάθοδο με το οξυγόνο του αέρα και τα ηλεκτρόνια που έρχονται από το εξωτερικό κύκλωμα, σχηματίζοντας νερό. Οι βασικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι οι εξής:



Η Technofil κατασκεύασε μια κυψέλη ισχύος 1.5 W με άμεση τροφοδοσία αιθανόλης. Το πρωτότυπο αυτό αποτελείται από δύο κυψέλες επίπεδης διατομής δίνοντας τάση από 0.9 έως 0.5 V ανάλογα με το ασκούμενο φορτίο.

Στις 13 Μαΐου του 2007, μια ομάδα από το πανεπιστήμιο εφαρμοσμένων επιστημών του Offenburg παρουσίασε το πρώτο όχημα στον κόσμο που χρησιμοποιεί την τεχνολογία DEFC στον μαραθώνιο ανάπτυξης νέων τεχνολογιών που διοργανώθηκε από την Shell. Το αυτοκίνητο αυτό με το όνομα "Schluckspecht" ανταποκρίθηκε επιτυχώς στο test drive στην πίστα του Nogaro, παράγοντας τάση από 20 έως 45 V (αναλόγως του φορτίου).

5.2 Διμεταλλικοί Ανοδικοί Καταλύτες PtM (M: Ru, Sn, Pd, W)

5.2.1 Σύντομη Περιγραφή Της Επίδρασης Των δομικών Χαρακτηριστικών Στη Λειτουργία της Κυψέλης

Η πλατίνα (λευκόχρυσος) είναι όπως φαίνεται από την παγκόσμια βιβλιογραφία το πιο ενεργό μέταλλο για την οξείδωση της αιθανόλης. Η χρήση της όμως χωρίς άλλα κραματικά στοιχεία στις κυψελίδες καυσίμου τύπου DEPEMFC οδηγεί στην δηλητηρίαση του καταλύτη από τα ενδιάμεσα προϊόντα της οξείδωσης του καυσίμου. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού αρκετοί ερευνητές αναμιγνύουν την πλατίνα με ορισμένα μέταλλα μετάπτωσης, όπως ο κασσίτερος, το ρουθίνιο κ.α., με στόχο να βρεθεί ένα κράμα με αυξημένη ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα ως προς την οξείδωση της αιθανόλης.

Τα μέταλλα μετάπτωσης σε κράματα του λευκόχρυσου όπως το ρουθίνιο (Ru), ο κασσίτερος (Sn), το βολφράμιο (W), το παλλάδιο (Pd), το μολυβδαίνιο (Mo)

και το Νικέλιο (Ni), έχουν εξεταστεί ώστε να βρεθεί ο πιο αποτελεσματικός καταλύτης για την ηλεκτροοξειδωση της αιθανόλης. Από τα παραπάνω μέταλλα οι ανοδικοί καταλύτες πλατίνας – κασσιτέρου (PtSn/C) αποδίδουν μεγαλύτερη πυκνότητα ισχύος σε μια κυψέλη καυσίμου τύπου DAFC. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο κασσίτερος και τα οξειδία του μπορούν να οξειδώσουν περαιτέρω το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) το οποίο προσροφάτε πάνω στα ενεργά κέντρα της πλατίνας και την δηλητηριάζει. Παρά το γεγονός ότι η προσθήκη του κασσιτέρου ενισχύει την ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα της πλατίνας με αποτέλεσμα να αυξάνεται η απόδοση της κυψέλης, η βέλτιστη αναλογία Pt/Sn στο διμεταλλικό καταλύτη PtSn/C βρίσκεται ακόμα στο στάδιο της έρευνας.

5.2.2 Παρασκευή Των Καταλυτών Και Των MEA

Η διαδικασία παρασκευής του καταλύτη επηρεάζει τη δομή του, τα λειτουργικά του χαρακτηριστικά, τα οποία παίζουν σημαντικό ρόλο στη προσρόφηση της αιθανόλης πάνω στον καταλύτη την οξειδωση της και κατά συνέπεια την συνολική απόδοση της κυψέλης.

Για την παρασκευή των διμεταλλικών καταλυτών Pt/Sn ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία. Διάλυμα αιθυλικής γλυκόλης που περιείχε λευκόχρυσο και κασσίτερο αναμείχθηκε με άνθρακα και παρέμεινε στη θερμοκρασία των 120°C για 3 ώρες, με το pH του διαλύματος ίσο με 13. Στη συνέχεια το μίγμα οξειδώθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Όλοι οι καταλύτες χαρακτηρίστηκαν ως Pt_xSn_y όπου x, y αντιπροσωπεύουν την αναλογία ατόμων Pt/Sn. Αντίστοιχα, το περιεχόμενο σε λευκόχρυσο είχε καθοριστεί να είναι 20% κ.β. σε όλες τις περιπτώσεις. Τέλος, ακολούθησε χαρακτηρισμός των καταλυτών με περίθλαση ακτίνων X (XRD) για τον προσδιορισμό της πλεγματικής σταθεράς του κάθε καταλύτη. Επιπλέον, το μέγεθος των σωματιδίων του κάθε καταλύτη εξετάστηκε μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (TEM). Οι διατάξεις μεμβράνης-ηλεκτροδίου (MEAs), των οποίων η κάθοδος ήταν εμπορικός καταλύτης λευκοχρύσου (Pt/C, 20% κ.β Pt) παρασκευάστηκαν πιέζοντας τα ηλεκτρόδια από τις δύο πλευρές της μεμβράνης Nafion-115 στους 130°C για 90 δευτερόλεπτα. Η μεμβράνη Nafion-115 πριν χρησιμοποιηθεί υπέστη προ-κατεργασία, υποβαλλόμενη σε διαδοχικούς βρασμούς με 3-5% H₂O₂, απιονισμένο νερό, H₂SO₄ συγκέντρωσης 0.5 mol L⁻¹ και πάλι με απιονισμένο νερό, μία ώρα για κάθε βήμα. Η μεμβράνη H⁺-Nafion[®]-115 που

προέκυψε μετατράπηκε στη μορφή Na^+ -Nafion[®]-115 έπειτα από βρασμό με υδατικό διάλυμα NaOH συγκέντρωσης 0.5 mol L^{-1} . Στο τέλος υποβλήθηκε εκ νέου σε βρασμό με απιονισμένο νερό για μία ώρα.

5.3 Πειραματικά Αποτελέσματα Και Σχολιασμός

5.3.1 Συσχέτιση Της Ατομικής Ακτίνας Και Του Ποσοστού Του Κραματικού Στοιχείου Με Τη Πλεγματική Σταθερά

Είναι ευρέως γνωστό ότι η πλατίνα είναι το πιο ενεργό υλικό για την οξείδωση της αιθανόλης. Ωστόσο, αν χρησιμοποιηθεί στον καταλύτη μόνο πλατίνα τότε αυτός θα δηλητηριαστεί, όποτε χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με κάποιο άλλο μέταλλο μετάπτωσης. Με σκοπό την ενίσχυση της ηλεκτροκαταλυτικής ενεργότητας της πλατίνας παρασκευάστηκαν, χαρακτηρίστηκαν και εξετάστηκαν μια σειρά από διμεταλλικούς καταλύτες. Στον Πίνακα 5.1 δίνονται η μέση τιμή των σωματιδίων του καταλύτη και η πλεγματική σταθερά των διμεταλλικών καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν για την παρακάτω ανάλυση. Οι τιμές αυτές καθορίστηκαν με από μετρήσεις με XRD και TEM.

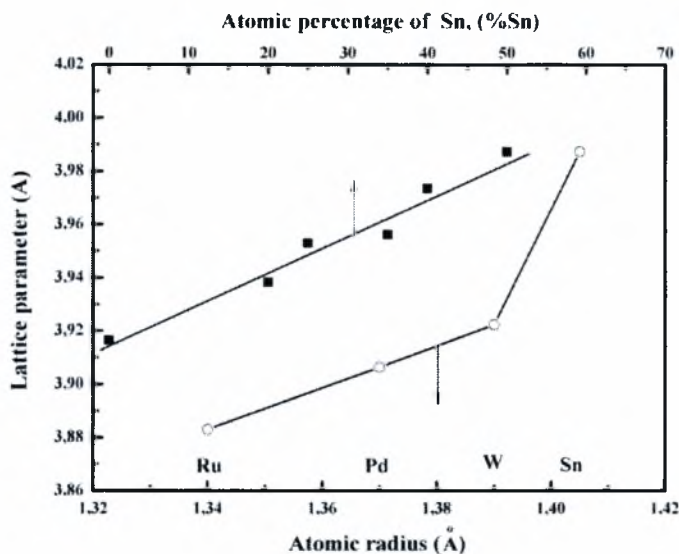
Πίνακας 5.1. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού των διαφόρων καταλυτών που εξετάστηκαν.

Καταλύτης	Μέση τιμή μεγέθους σωματιδίων (nm)		Πλεγματική Σταθερά (Å)	Ατομική ακτίνα (Å)	
	TEM	XRD			Sn Content (%)
Pt/C	2.7	2.6	3.9156	-	
Pt ₁ Ru ₁ /C	1.9	1.8	3.8830	1.340	
Pt ₁ Pd ₁ /C	3.0	2.8	3.9064	1.370	
Pt ₁ W ₁ /C	3.4	3.2	3.9223	1.390	
Pt ₁ Sn ₁ /C	2.3	2.1	3.9873	1.405	50
Pt ₂ Sn ₁ /C	3.0	2.6	3.9562	-	33
Pt ₃ Sn ₁ /C	2.2	1.9	3.9530	-	25
Pt ₃ Sn ₂ /C	2.2	1.9	3.9735	-	40
Pt ₄ Sn ₁ /C	2.3	1.9	3.9383	-	20

Η εξάρτηση της πλεγματικής σταθεράς του λευκόχρυσου από την ατομική ακτίνα του μετάλλου πρόσμιξης φαίνεται στο Σχήμα 5.1. Όπως φαίνεται από το σχήμα η πλεγματική σταθερά του λευκόχρυσου αυξάνεται με την αύξηση της ατομικής ακτίνας του πρόσθετου μετάλλου. Όταν σαν μέταλλο πρόσμιξης χρησιμοποιείται ο

κασσίτερος τότε παρατηρούνται και οι υψηλότερες τιμές της πλεγματικής σταθεράς του PtM/C καταλύτη.

Οι καταλύτες με μέταλλο βάσης την πλατίνα και σαν πρόσθετο μέταλλο τον κασσίτερο εμφανίζουν υψηλότερη ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα στην οξείδωση της αιθανόλης και αυτό διότι το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), που δηλητηριάζει τον καταλύτη δεν μπορεί να προσροφηθεί στον κασσίτερο. Κατά συνέπεια, τα

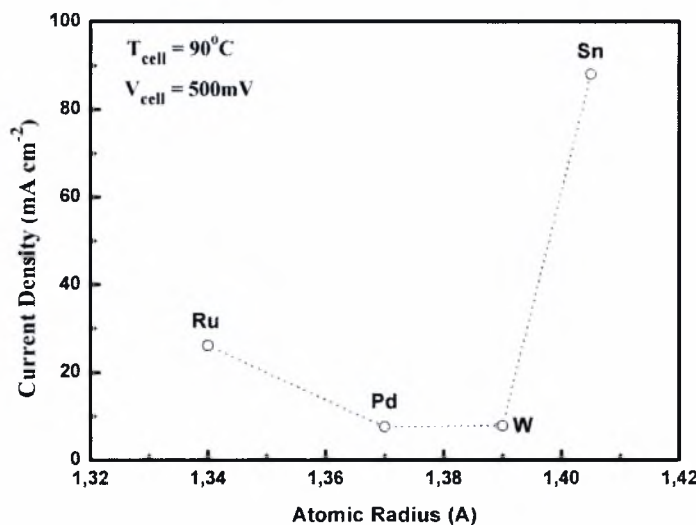


Σχήμα 5.1. Εξάρτηση της πλεγματικής σταθεράς της πλατίνας από την ατομική ακτίνα του μετάλλου πρόσμιξης.

επιφανειακά κέντρα του κασσίτερου είναι συνεχώς ελεύθερα στην προσρόφηση των υδροξυλίων (OH^-), αφού όσα περισσότερα υδροξύλια προσροφούνται στην επιφάνεια του καταλύτη τόσο μεγαλύτερη ποσότητα μονοξειδίου μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα. Επιπρόσθετα, τα υδροξύλια εμφανίζουν υψηλότερη προσρόφηση στον κασσίτερο και από ότι στην πλατίνα, δίνοντας την δυνατότητα στον κασσίτερο και στα οξείδια του να σχηματίσουν ενώσεις που περιέχουν οξυγόνο σε χαμηλότερες τιμές υπέρτασης από ότι η πλατίνα. Οι ενώσεις αυτές είναι απαραίτητες για την οξείδωση του προσροφημένου μονοξειδίου του άνθρακα, προς παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα. Ο παραπάνω μηχανισμός είναι γνωστός ως bifunctional mechanism και εξηγεί εν μέρει την επίδραση του πρόσθετου μετάλλου στον διμεταλλικό καταλύτη πλατίνας.

Η εξάρτηση της πυκνότητας του ρεύματος από την ατομική ακτίνα του μετάλλου πρόσμιξης, για σταθερή τιμή δυναμικού της κυψέλης (0.5 V) και σε θερμοκρασία 90°C, παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.2. Όπως μπορεί να φανεί από την σύγκριση των τεσσάρων διμεταλλικών καταλυτών με βάση την πλατίνα, η

υψηλότερη τιμή της πυκνότητας ρεύματος της κυψέλης επιτυγχάνεται όταν το μέταλλο πρόσμιξης είναι ο κασσίτερος, ενώ η χαμηλότερη τιμή της πυκνότητας ισχύος επιτυγχάνεται όταν σαν μέταλλο πρόσμιξης στον καταλύτη χρησιμοποιείται το βολφράμιο. Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, ο διμεταλλικός καταλύτης πλατίνας-κασσιτέρου έχει την υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα ως προς την οξείδωση της αιθανόλης σε κυψέλες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών. Για τον λόγο αυτό, παρασκευάστηκαν και εξετάστηκαν ένα εύρος καταλυτών πλατίνας κασσιτέρου, έτσι ώστε να συσχετιστούν τα δομικά τους χαρακτηριστικά με την ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα τους ως προς της οξείδωση της αιθανόλης και την συνολική απόδοση της κυψελίδας.

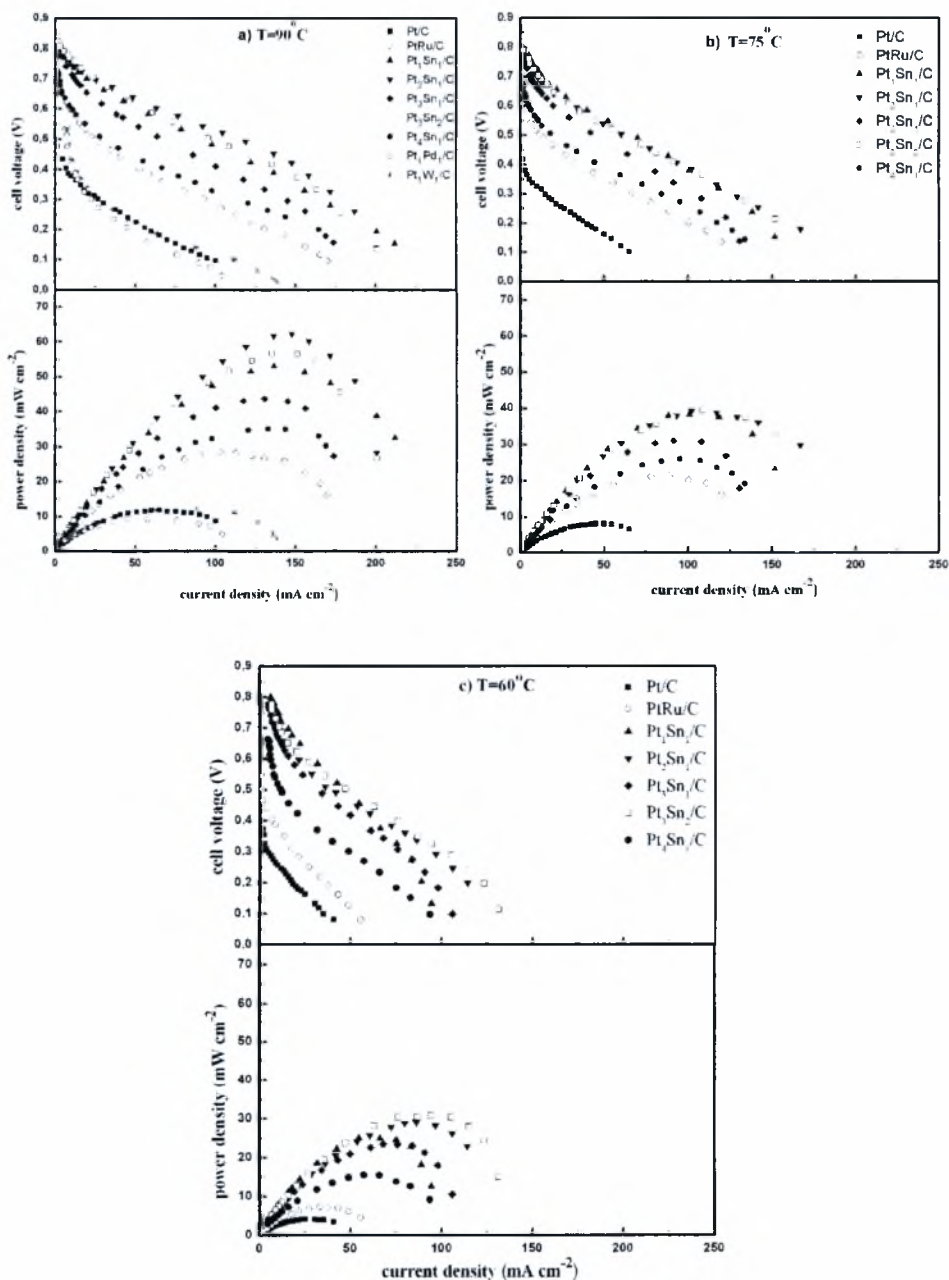


Σχήμα 5.2. Επίδραση του μετάλλου πρόσμιξης στην πυκνότητα ρεύματος για σταθερές συνθήκες και συσχέτιση με την ατομική ακτίνα του πρόσθετου μετάλλου.

5.3.2 Πειραματικές Μετρήσεις Λειτουργίας Της Κυψελίδας

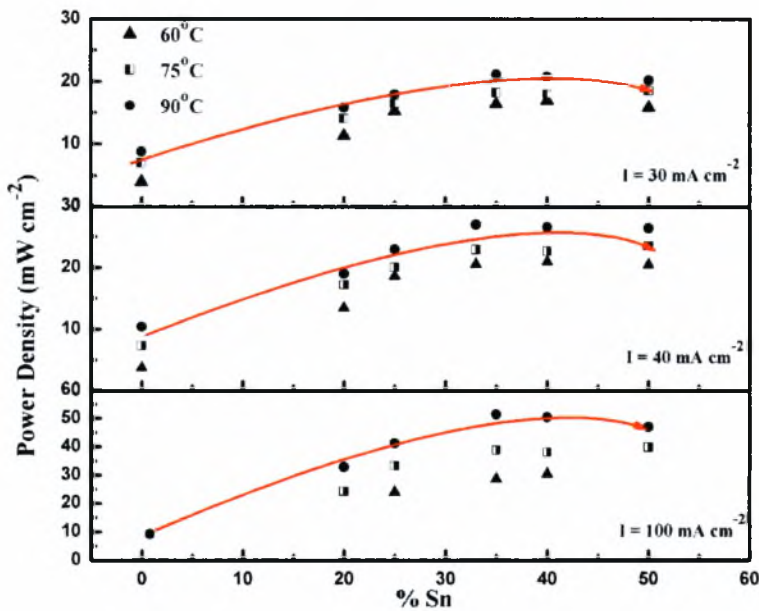
Στο Σχήμα 5.3 δίνονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας τάσης-πυκνότητας ρεύματος (V-I) και πυκνότητας ισχύος-πυκνότητας ρεύματος (P-I), μιας κυψέλης καυσίμου τύπου PEM με άμεση τροφοδοσία αιθανόλης, για τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες λειτουργίας (90, 75 και 60 °C) και για επτά διαφορετικούς ανοδικούς καταλύτες. Όπως γίνεται φανερό από τις πειραματικές μετρήσεις, στις επιλεγθείσες πειραματικές συνθήκες, οι καταλύτες Pt₂Sn₁/C και Pt₃Sn₂/C εμφανίζουν υψηλότερη ενεργότητα σε σχέση με τους υπόλοιπους διμεταλλικούς ανοδικούς καταλύτες. Επιπλέον, στην περίπτωση του ανοδικού

καταλύτη $\text{Pt}_2\text{Sn}_1/\text{C}$, το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος είναι περίπου 790 mV, περίπου 130 mV υψηλότερο απ' ότι στον ανοδικό καταλύτη $\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$. Ένα πολύ σημαντικό συμπέρασμα που βγαίνει από τις μετρήσεις είναι ότι αποδεικνύεται για ακόμα μια φορά ότι ο μονομεταλλικός καταλύτης πλατίνας δεν είναι αποδοτικός στις κυψέλες με άμεση τροφοδοσία αιθανόλης.



Σχήμα 5.3. Σύγκριση λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου με χρήση διαφόρων διμεταλλικών καταλυτών στους 90, 75, 60°C και για συγκέντρωση αιθανόλης 1.0 mol/L, με ροή στην άνοδο 1.0 ml/min.

Η απόδοση των υπόλοιπων ανοδικών καταλυτών είναι ενδιάμεσα στον καταλύτη πλατίνας και στους διμεταλλικούς καταλύτες πλατίνας – κασσίτερου.

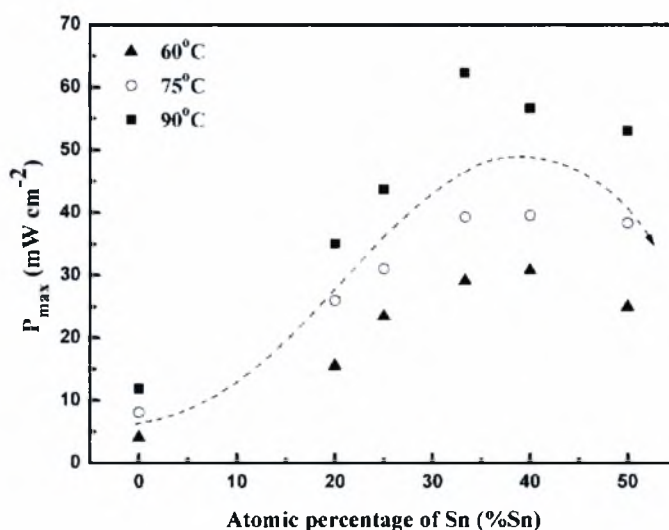


Σχήμα 5.4. Η επίδραση του ποσοστού του κασσίτερου στην απόδοση του κελιού για τρεις διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος και θερμοκρασίες.

Στο Σχήμα 5.4 δίνεται η επίδραση του ποσοστού του κασσίτερου στον καταλύτη για τρεις διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος ($30, 40, 100 \text{ mA/cm}^2$) και σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες ($90, 75$ και $60 \text{ }^\circ\text{C}$). Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις, όπως είναι φανερό από το διάγραμμα, η πυκνότητα ισχύος της κυψέλης αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού του κασσίτερου στον καταλύτη. Μόλις το ποσοστό του κασσίτερου στον καταλύτη ξεπεράσει το 33% τότε εμφανίζεται μια μείωση στην πυκνότητα ισχύος του κελιού. Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζει και η μεθανόλη σε κυψέλες καυσίμου τύπο PEM με ανοδικούς καταλύτες πλατίνας – ρουθηνίου. Η πιο πιθανή εξήγηση του φαινομένου αυτού είναι ότι τα ενεργά κέντρα της πλατίνας επικαλύπτονται εν μέρει από τον κασσίτερο ή τα οξειδία του και κατ' αυτόν τον τρόπο αυξάνεται η εσωτερική αντίσταση της κυψέλης, εξαιτίας της κακής ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας των οξειδίων του κασσίτερου. Τέλος, όπως επίσης φαίνεται στο Σχήμα 5.4, η πυκνότητα ισχύος του κελιού αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό οφείλεται στο ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται και η κινητική σταθερά της αντίδρασης.

5.3.3 Ατομικό Ποσοστό Του Κασσίτερου Και Πλεγματική Σταθερά του Καταλύτη

Στο Σχήμα 5.5 φαίνεται η εξάρτηση της μέγιστης πυκνότητας ισχύος του κελιού από το ποσοστό του κασσίτερου στον καταλύτη σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Κάτι που είναι εμφανές από την καμπύλη της μέγιστης ισχύος είναι ότι υπάρχει μια περιοχή τιμών του ποσοστού του κασσίτερου όπου η πυκνότητα ισχύος του κελιού μεγιστοποιείται.

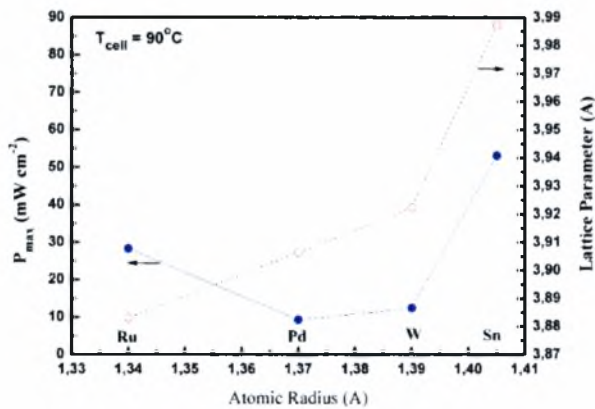


Σχήμα 5.5. Καμπύλη μέγιστης πυκνότητας ισχύος σε σχέση με το ποσοστό του κασσίτερου σε διαφορετικές θερμοκρασίες λειτουργίας.

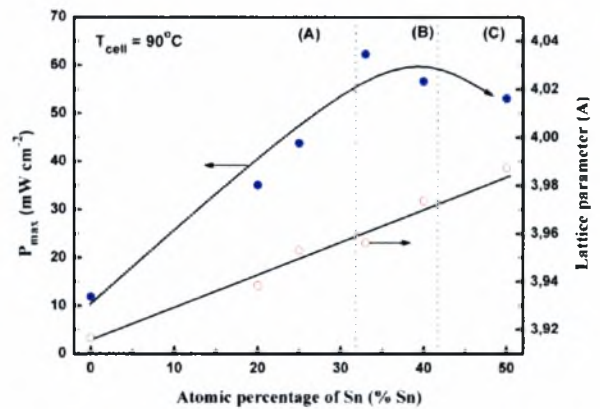
Πιο συγκεκριμένα, οι βέλτιστες τιμές της μέγιστης πυκνότητας ισχύος αντιστοιχούν κυρίως στους καταλύτες Pt₂Sn₁/C και Pt₃Sn₂/C, ανάλογα με την θερμοκρασία λειτουργίας. Παρόμοια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί και με την ηλεκτροοξειδωση της μεθανόλης πάνω σε διμεταλλικό καταλύτη πλατίνας ρουθηνίου. Επιπλέον, έχει αναφερθεί ότι η μείωση της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής του καταλύτη συσχετίζεται με τη μείωση της πλεγματικής σταθεράς του, όπως παρατηρήθηκε από την ανάλυση με XRD του ηλεκτροδίου.

Στο Σχήμα 5.6 παρουσιάζεται η επίδραση της ατομικής ακτίνας του μετάλλου πρόσμιξης στην μέγιστη πυκνότητα ισχύος και στην πλεγματική σταθερά του καταλύτη. Μπορεί εύκολα να φανεί ότι η μέγιστη πυκνότητα ισχύος για κάθε διμεταλλικό καταλύτη σχετίζεται με το μέγεθος του πρόσθετου μετάλλου. Έτσι, η δομή του μετάλλου πρόσμιξης παίζει προφανώς σημαντικό ρόλο στην ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα του καταλύτη. Με μόνη μεταβλητή στο σύστημα μας

το μέταλλο πρόσμιξης στον ανοδικό καταλύτη πλατίνας και όλες τις άλλες παραμέτρους του συστήματος μας σταθερές, οι μετρήσεις τάσης – πυκνότητας ρεύματος κατά τη λειτουργία της κυψέλης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ένα



Σχήμα 5.6. Μέγιστη πυκνότητα ισχύος του κελιού σε σχέση με την ατομική ακτίνα του πρόσθετου μετάλλου και της πλεγματικής σταθεράς του καταλύτη.



Σχήμα 5.7. Μέγιστη τιμή της πυκνότητας ισχύος και πλεγματική σταθερά του ατομικού ποσοστού του κασσίτερου.

βαθμό για να εξετασθεί η επιρροή των δομικών χαρακτηριστικών του ανοδικού καταλύτη στην οξείδωση της αιθανόλης και στην συνολική απόδοση του κελιού.

Στο σχήμα 5.7 παρουσιάζεται η πυκνότητα ισχύος και η πλεγματική σταθερά του καταλύτη συναρτήσει της περιεκτικότητας του ανοδικού καταλύτη σε κασσίτερο. Τα πειραματικά αποτελέσματα αφορούν τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου σε θερμοκρασία 90°C για διαφορετικούς ανοδικούς καταλύτες πλατίνας – κασσίτερου. Στο διάγραμμα οι πειραματικές μετρήσεις ταξινομούνται σε τρεις περιοχές Α, Β, Γ. Στην περιοχή Α, όπου το ποσοστό του κασσίτερου αυξάνεται από 0 σε 33%, η μέγιστη πυκνότητα ισχύος του κελιού αυξάνεται. Με την περαιτέρω αύξηση του ποσοστού του κασσίτερου, από 33 σε 45% (Περιοχή Β), επιτυγχάνονται οι υψηλότερες τιμές της μέγιστης πυκνότητας ισχύος. Τέλος, όταν το ποσοστό του κασσίτερου ξεπεράσει το 45%, η μέγιστη πυκνότητα ισχύος μειώνεται (Περιοχή Γ).

Κάτι που μπορούμε επίσης να παρατηρήσουμε στο διάγραμμα είναι ότι η πλεγματική σταθερά του καταλύτη αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση του ποσοστού του κασσίτερου. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω μπορούμε να καταλήξουμε στο ότι υπάρχει μια βέλτιστη περιοχή για τη πλεγματική σταθερά του καταλύτη, στην οποία η μέγιστη πυκνότητα ισχύος του κελιού λαμβάνει την βέλτιστη τιμή της. Μια πιθανή εξήγηση αυτής της συμπεριφοράς μεταξύ μέγιστης πυκνότητας ισχύος, ποσοστού του κασσίτερου και πλεγματικής σταθεράς είναι η ακόλουθη. Η αύξηση της πλεγματικής σταθεράς του καταλύτη ενισχύει την προσρόφηση της αιθανόλης και

ευνοεί το σπάσιμο του δεσμού C – C, που υπάρχει στο μόριο της, βελτιώνοντας την απόδοση του καυσίμου και συνεπώς την απόδοση της κυψέλης. Μετά από μια κρίσιμη τιμή του ποσοστού του κασσίτερου, εμφανίζεται πτώση της ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας στην άνοδο, λόγω της φτωχής ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας των οξειδίων του κασσίτερου, κάτι που έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της εσωτερικής αντίστασης του καταλύτη.

Επιπλέον, η ύπαρξη υψηλού ποσοστού κασσίτερου στον καταλύτη μπλοκάρει τα ενεργά κέντρα της πλατίνας, εμποδίζοντας κατ' αυτόν τον τρόπο την προσρόφηση της αιθανόλης και κατά συνέπεια την ηλεκτροοξειδωση της. Τέλος, αξίζει να σημειώσουμε ότι οι καταλύτες πλατίνας – κασσίτερου με το ίδιο ποσοστό κασσίτερου αλλά διαφορετική δομή εμφανίζουν διαφορετική απόδοση στην οξείδωση της αιθανόλης. Έτσι συμπεραίνουμε ότι το ατομικό ποσοστό του κασσίτερου δεν είναι η μόνη παράμετρος που επηρεάζει την ενεργότητα των διμεταλλικών καταλυτών αλλά είναι σημαντικό να εξεταστεί και ο ρόλος της πλεγματικής σταθεράς.

5.4 Συμπεράσματα

Σε αυτό το κεφάλαιο εξετάστηκε η επίδραση των δομικών χαρακτηριστικών ορισμένων διμεταλλικών καταλυτών με βάση την πλατίνα που είναι υποψήφιοι για την εφαρμογή τους στην ηλεκτροοξειδωση της αιθανόλης σε κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης. Από τα διαγράμματα που δόθηκαν έγινε φανερό ότι ο πιο αποδοτικός διμεταλλικός καταλύτης στις κυψέλες καυσίμου τύπου DEPEMFC είναι ο καταλύτης πλατίνας – κασσίτερου PtSn/C, συγκρινόμενος με τους διμεταλλικούς καταλύτες PtW/C, PtRu/C και PtPd/C. Με στόχο την εύρεση της βέλτιστης αναλογίας πλατίνας – κασσίτερου κατασκευάστηκαν, χαρακτηρίστηκαν και εξετάστηκαν διάφοροι διμεταλλικοί καταλύτες πλατίνας – κασσίτερου σε ένα εύρος ατομικών αναλογιών. Βρέθηκε ότι η αναλογία των δύο δομικών στοιχείων του καταλύτη (πλατίνα – κασσίτερος, πλατίνα – ρουθίνιο κτλ.) επηρεάζει την πλεγματική σταθερά του καταλύτη και κατά συνέπεια και την απόδοση της κυψελίδας καυσίμου.

Τέλος, η βέλτιστη τιμή της πλεγματικής σταθεράς της πλατίνας στον διμεταλλικό καταλύτη PtSn/C, που ευνοεί την ηλεκτροοξειδωση της αιθανόλης, αντιστοιχεί στο εύρος από 3.954 \AA έως 3.99 \AA .

5.5 Βιβλιογραφία

- [1] Γ. Ανδρεάδης, Μ. Φυτίλι, Μ. Μιχαλάκη και Π. Τσιακάρας, "Επίδραση των δομικών χαρακτηριστικών ανόδων PtM (Ru, Sn, Pd, W) στη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με τροφοδοσία αιθανόλης", 2^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Εναλλακτικών Καυσίμων και Βιοκαυσίμων, Λίμνη Πλαστήρα, 26-27 Απριλίου 2007
- [2] A. Arico, P. Creti, P. Antonucci, J. Cho, H. Kim and V. Antonucci, "Optimization of operating parameters of a direct methanol fuel cell and physico-chemical investigation of catalyst-electrolyte interface", *Electrochimica Acta*, 43 (1998), pp. 3719-3729.
- [3] F. Colmati, E. Antolini, E. Gonzalez, "Pt-Sn/C electrocatalysts for methanol oxidation synthesized by reduction with formic acid", *Electrochimica Acta*, 50 (2005), pp. 5496-5503.
- [4] J. Cruickshank and K. Scott, "The degree and effect of methanol crossover in the direct methanol fuel cell", *Journal of Power Sources*, 70 (1998), pp. 40-47.
- [5] L. Jiang, G. Sun, X. Zhao, Z. Zhou, S. Yan, S. Tang, G. Wang, B. Zhou and Q. Xin, "Preparation of supported PtRu/C electrocatalyst for direct methanol fuel cells", *Electrochimica Acta*, 50 (2005), pp. 2371-2376.
- [6] S. Song, W. Zhou, Z. Zhou, L. Jiang, G. 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), pp. 995-1001.
- [7] T. Iwasita and E. Pastor, "A dems and FTir spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum", *Electrochimica Acta*, 39 (1994), pp. 531-537.
- [8] W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Tsiakaras and Q. Xin, "Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells", *Applied Catalysis B: Environmental*, 46 (2003), pp. 273-285.
- [9] W. Zhou, W. Li, S. Song, Z. Zhou, L. Jiang, G. Sun, Q. Xin, K. Pouliaitis, S. Kontou and P. Tsiakaras, "Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells", *Journal of Power Sources*, 131 (2004), pp. 217-223.
- [10] W. Zhou, B. Zhou, W. Li, Z. Zhou, S. Song, G. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides, M. Goula and P. Tsiakaras, "Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts", *Journal of Power Sources*, 126 (2004), pp. 16-22.

- [11] S. Rousseau, C. Coutanceau, C. Lamy, J. Leger, "Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes", *Journal of Power Sources*, 158 (2006), pp. 18-24.
- [12] H. Wang, Z. Jusys, R. Behm, "Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt, PtRu and Pt₃Sn catalysts: A quantitative DEMS study", *Journal of Power Sources*, 154 (2006), pp. 351-359.
- [13] G. Camara, R. de Lima, T. Iwasita, "Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: the influence of catalyst composition", *Electrochemistry Communications*, 6 (2004), pp. 812-815.
- [14] F. Colmati, E. Antolini, E. Gonzalez, "Ethanol oxidation on a carbon-supported Pt₇₅Sn₂₅ electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment", *Applied Catalysis B: Environmental*, 73 (2007), pp. 106-115.
- [15] L. Jiang, G. Sun, Z. Zhou, W. Zhou and Q. Xin, "Preparation and characterization of PtSn/C anode electrocatalysts for direct ethanol fuel cell", *Catalysis Today*, 93-95 (2004), pp. 665-670.
- [16] F. Vigier, C. Coutanceau, F. Hahn, E. Belgsir, C. Lamy, "On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 563 (2004), pp. 81-89.
- [17] A. Oliveira Neto, M. Giz, J. Perez, E. Ticianelli and E. Gonzalez, "The electro-oxidation of ethanol on Pt-Ru and Pt-Mo particles supported on high-surface-area carbon", *Journal of the Electrochemical Society*, 149 (2002), pp. A272-A279.
- [18] S. Tanaka, M. Umeda, H. Ojima, Y. Usui, O. Kimura and I. Uchida, "Preparation and evaluation of a multi-component catalyst by using a co-sputtering system for anodic oxidation of ethanol", *Journal of Power Sources*, 152 (2005), pp. 34-39.
- [19] E. Spinace, M. Linardi, A. Neto, "Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt-Sn electrocatalysts", *Electrochemistry Communications*, 7 (2005), pp. 365-369.
- [120] Z. Wei, S. Wang, B. Yi, J. Liu, L. Chen, W. Zhou, W. Li and Q. Xin, "Influence of electrode structure on the performance of a direct methanol fuel cell", *Journal of Power Sources*, 106 (2002), pp. 364-369.

- [21] C. Lamy, S. Rousseau, E. Belgsir, C. Coutanceau, J. Leger, "Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts", *Electrochimica Acta*, 49 (2004), pp. 3901-3908.
- [22] W. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, Q. Xin, S. Kontou, K. Pouliianitis and P. Tsiakaras, "Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells", *Solid State Ionics*, 175 (2004), pp. 797-803.
- [23] Z. Liu, X. Ling, X. Su, J. Lee and L. Gan, "Preparation and characterization of Pt/C and PtRu/C electrocatalysts for direct ethanol fuel cells", *Journal of Power Sources*, 149 (2005), pp. 1-7.
- [24] I. Park, B. Choi, D. Jung, Y. Sung, "Preparation and characterization of successively deposited Pt/Ru bimetallic electrocatalysts for the methanol oxidation", *Electrochimica Acta*, 52 (2006), pp. 1683-1687.
- [25] W. Vielstich, A. Lamm and H. Gasteiger, *Handbook of Fuel Cells, Fundamentals Technology and applications*, Vol. 1-4, England, John Wiley press Inc., 2003.
- [26] Z. Wang, G. Yin, J. Zhang, Y. Sun and P. Shi, "Investigation of ethanol electrooxidation on a Pt-Ru-Ni/C catalyst for a direct ethanol fuel cell", *Journal of Power Sources*, 160 (2006), pp. 37-43.
- [27] F. Colmati, E. Antolini, E. Gonzalez,, "Effect of temperature on the mechanism of ethanol oxidation on carbon supported Pt, PtRu and Pt₃Sn electrocatalysts", *Journal of Power Sources*, 157 (2006), pp. 98-103.
- [28] S. Song and P. Tsiakaras, "Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs)", *Applied Catalysis B: Environmental*, 63 (2006), pp. 187-193.
- [29] F. Hu, C. Chen, Z. Wang, G. Wei, P. Shen,, "Mechanistic study of ethanol oxidation on Pd-NiO/C electrocatalyst", *Electrochimica Acta*, 52 (2006), pp. 1087-1091.
- [30] W. Zhou, S. Song, W. Li, Z. Zhou, G. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides and P. Tsiakaras, "Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance", *Journal of Power Sources*, 140 (2005), pp. 50-58.
- [31] W. Chrzanowski and A. Wieckowski, "Surface structure effects in platinum/ruthenium methanol oxidation electrocatalysis", *Langmuir*, 14 (1998), pp. 1967-1970.
- [32] P. Tsiakaras, "PtM/C (M = Sn, Ru, Pd, W) based anode direct ethanol-PEMFCs: Structural characteristics and cell performance", *Journal of Power Sources*, 171 (2007), pp. 107-112.

Κεφάλαιο 6^ο

Συνεχής Ανάλυση Προϊόντων Κατά Τη Λειτουργία Κυψελίδας Καυσίμου Πολυμερικής Μembrάνης Με Διάταξη Ηλεκτροδίου Μembrάνης PtRu/C – Nafion 115 – Pt/C Και Απευθείας Τροφοδοσία Αιθανόλης.

Πίνακας Περιεχομένων Κεφαλαίου

6.1	Περίληψη	130
6.2	Εισαγωγή	131
6.3	Σύντομη Ανασκόπηση Της Πειραματικής Διαδικασίας.....	133
6.4	Ορισμοί και Μαθηματικές Σχέσεις	134
6.5	Πειραματικά Αποτελέσματα Και Σχολιασμός	136
6.5.1	Ηλεκτροχημικές Μετρήσεις Γραμμικής Σάρωσης.....	136
6.5.2	Γαλβανοστατική λειτουργία της κυψέλης καυσίμου	137
6.5.3	Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάλυση προϊόντων κατά τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου.....	138
6.5.3.1	Συνολική Μετατροπή της Αιθανόλης.....	138
6.5.3.2	Εκλεκτικότητα της Αιθανόλης προς Μετατροπή σε Ακεταλδεύδη	139
6.5.3.3	Εκλεκτικότητα της Αιθανόλης προς Μετατροπή σε Οξικό Οξύ.....	140
6.5.3.4	Εκλεκτικότητα της Αιθανόλης προς Μετατροπή CO ₂	141
6.5.3.5	Απόδοση Της Αντίδρασης Προς Παραγωγή Ακεταλδεύδης.....	142
6.5.3.6	Απόδοση Της Αντίδρασης Προς Παραγωγή Οξικού Οξέως.....	143
6.5.3.7	Απόδοση Της Αντίδρασης Προς Παραγωγή Διοξειδίου Του Άνθρακα... ..	144
6.5.3.8	Διαγράμματα Arrhenius	145
6.5.3.9	Συνολικός ρυθμός παραγωγής των προϊόντων vs. Παραγόμενο ηλεκτρικό φορτίο	146
6.6	Συμπεράσματα.....	147
6.7	Βιβλιογραφία	148

6.1 Περίληψη

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται η μελέτη της λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης, η οποία τροφοδοτείται απ' ευθείας με μίγμα αιθανόλης νερού (DEFC). Για την παρακάτω ανάλυση χρησιμοποιήθηκε MEA (membrane electrode assembly) που ως ανοδικός καταλύτης χρησιμοποιήθηκε κράμα πλατίνας – ρουθηνίου σε φορέα από άνθρακα (PtRu/C), ως καθοδικός καταλύτης πλατίνας σε φορέα άνθρακα (Pt/C) και ως ηλεκτρολύτης η πολυμερική μεμβράνη Nafion[®] 115.

Πιο συγκεκριμένα με στόχο την παραπάνω μελέτη έλαβαν χώρα πειραματικές μετρήσεις που περιλάμβαναν τόσο ηλεκτροχημικές μετρήσεις (I-V, V- time) για ένα εύρος θερμοκρασιών από 60°C έως 90 °C, όσο και μετρήσεις των προϊόντων της οξειδωσης της αιθανόλης στην άνοδο με την χρήση αέριου χρωματογράφου (ex-situ ανάλυση προϊόντων), κατά την διάρκεια λειτουργίας της κυψέλης (ανάλυση σε πραγματικό χρόνο ή online ανάλυση).

Με τις μετρήσεις αυτές διαπιστώθηκε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας συντελεί στην μείωση του δυναμικού στο οποίο παρατηρείται έναρξη της οξειδωσης της αιθανόλης, αφού βελτιώνεται η κινητική της οξειδωσης. Επιπλέον, από τα διαγράμματα τάσης με τον χρόνο γίνεται φανερό ότι λειτουργία της κυψέλης ήταν σταθερή για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα (της τάξης των τριών ωρών) κάτι που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο μηχανισμός της αντίδρασης δεν μεταβλήθηκε αισθητά κατά την διάρκεια των μετρήσεων αυτών.

Τα προϊόντα της οξειδωσης της αιθανόλης στην άνοδο, των οποίων έγινε η μέτρηση του ρυθμού παραγωγής τους, είναι η ακεταλδεύδη (CH_3CHO), το οξικό οξύ (CH_3COOH) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2). Έγινε φανερό ότι η συνολική μετατροπή της αιθανόλης αυξάνεται τόσο με την αύξηση της θερμοκρασίας (από τους 60°C στους 90°C) όσο και με την αύξηση του επιβαλλόμενου φορτίου (από τα 20mA στα 120mA). Η εκλεκτικότητα (selectivity) της αιθανόλης προς παραγωγή ακεταλδεύδης μειώνεται ελάχιστα με την αύξηση της θερμοκρασίας αλλά αυξάνεται με την αύξηση του επιβαλλόμενου ρεύματος. Η εκλεκτικότητα της αιθανόλης προς παραγωγή οξικού οξέως φαίνεται να μειώνεται τόσο με την αύξηση του ρεύματος όσο και της θερμοκρασίας. Τέλος, η απόδοση (yield) της αντίδρασης προς παραγωγή ακεταλδεύδης αυξάνεται τόσο με την αύξηση της θερμοκρασίας όσο και με την αύξηση του ρεύματος. Η απόδοση της αντίδρασης προς παραγωγή οξικού οξέως

αυξάνεται ελάχιστα με την αύξηση του ρεύματος και της θερμοκρασίας. Και η απόδοση προς παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα παραμένει σταθερή.

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην οξείδωση της αιθανόλης φαίνεται και με τα διαγράμματα Arrhenius, όπου είναι φανερή η ευνοϊκή επίδραση της θερμοκρασίας στην κινητική της αντίδρασης.

6.2 Εισαγωγή

Οι λόγοι για τους οποίους η επιστημονική κοινότητα έχει στραφεί στην μελέτη των κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απ' ευθείας χρήση αιθανόλης (DEPEMFC) έχουν δοθεί αναλυτικά στο κεφάλαιο 5. Παρόλα αυτά η αιθανόλη όταν χρησιμοποιείται ως καύσιμο σε αυτόν τον τύπο κυψελίδων καυσίμου δημιουργεί προβλήματα υποβάθμισης στα υλικά που χρησιμοποιούνται και κατά συνέπεια και στην συνολική απόδοση λειτουργίας τους (βλ. περισσότερα στο κεφάλαιο 7). Η μείωση των υψηλών τιμών της ανοδικής υπέρτασης και η μείωση του ρυθμού διαπερατότητας του καυσίμου διαμέσου της πολυμερικής μεμβράνης στην κάθοδο (ethanol crossover) είναι τα σημαντικότερα ζητήματα που απασχολούν την επιστημονική κοινότητα.

Τα τελευταία δέκα χρόνια ένα μεγάλο μέρος των επιστημόνων έχει επικεντρωθεί στην μελέτη και την ανάπτυξη νέων καταλυτών με βάση την πλατίνα και με την προσθήκη ενός δεύτερου πρόσθετου μετάλλου (βλ. κεφάλαιο 5) ή πολλές φορές και τρίτου [1]. Οι περισσότερες εργασίες που δημοσιεύονται διαπραγματεύονται το πρόβλημα της αργής κινητικής της οξείδωσης της αιθανόλης στην άνοδο και την προσπάθεια ανάπτυξης καταλυτών με υψηλότερη ενεργότητα ως προς την οξείδωση της αιθανόλης, με στόχο την βελτίωση της απόδοσης της κυψελίδας [1-4]. Για την επίτευξη αυτού του στόχου κρίνεται αναγκαία η μελέτη της αντίδρασης της οξείδωσης της αιθανόλης, μέσω των προϊόντων της, έτσι ώστε να γίνει κατανοητός ο μηχανισμός της, κάτι που θα επιτρέψει την ανάπτυξη καταλυτών που θα αντέχουν σε περιβάλλον δυσμενές για την βέλτιστη λειτουργία τους. Στις έως τώρα εργασίες που έχουν δημοσιοποιηθεί ο τρόπος που γίνεται η ανάλυση των προϊόντων είναι ο εξής [5-8]: η κυψελίδα τίθεται σε λειτουργία για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα κατά το οποίο τα προϊόντα της αντίδρασης στην άνοδο συλλέγονται σε κάποιο δοχείο. Από το δοχείο αυτό λαμβάνεται δείγμα το οποίο αναλύεται με κάποια μέθοδο (χρωματογραφία, φασματογραφία κτλ.). Βεβαίως, η μέθοδος αυτή ανάλυσης των προϊόντων έχει αρκετά μειονεκτήματα. Ένα από αυτά

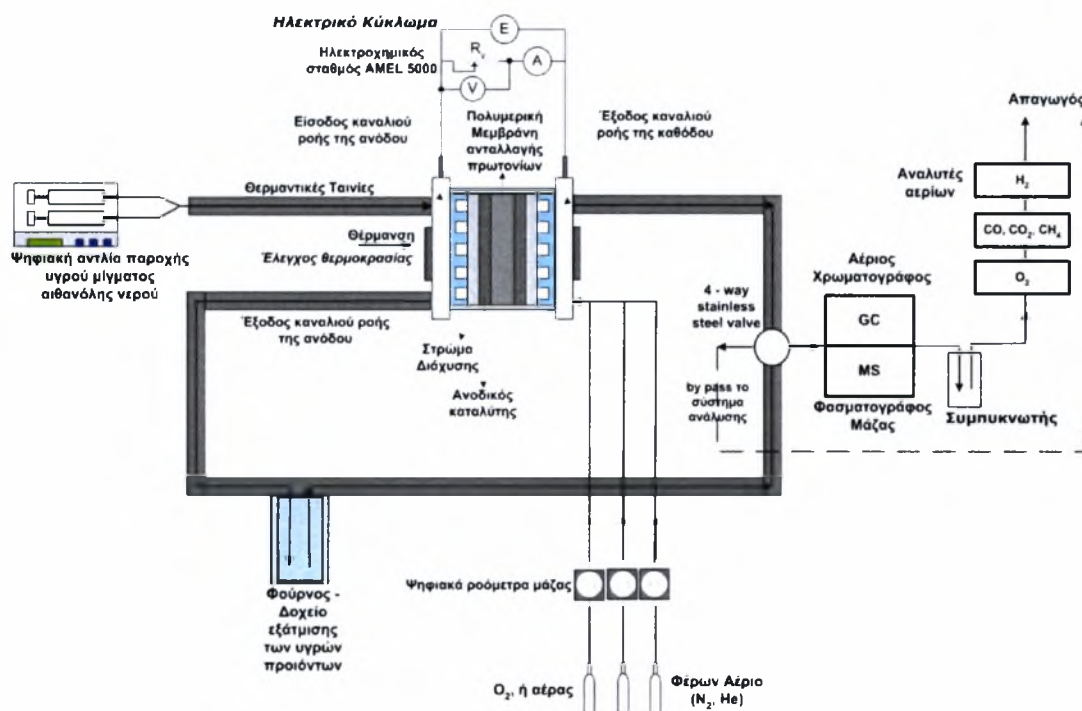
είναι ότι οι πτητικές ενώσεις (πχ. η ακεταλδεύδη) και τα αέρια προϊόντα της οξειδωσης (πχ. το διοξείδιο του άνθρακα) είναι δύσκολο να δεσμευτούν και να οδηγηθούν προς ανάλυση. Ακόμα, αν και με την μέθοδο αυτή μπορούμε να κάνουμε ακριβή υπολογισμό του ισοζυγίου καυσίμου – προϊόντων, εντούτοις δεν μας λέει τίποτα για τον ρυθμό παραγωγής των προϊόντων και πως αυτός μεταβάλλεται συναρτήσει του χρόνου, κάτι που κρίνεται απαραίτητο για την εξαγωγή ασφαλούς συμπεράσματος για το πως μεταβάλλεται αυτή η αντίδραση σε σχέση τόσο με τον χρόνο αλλά κυρίως με τα κραματικά στοιχεία που χρησιμοποιούνται στον ανοδικό καταλύτη. Έτσι για τον σχεδιασμό και ανάπτυξη καταλυτών με υψηλότερη ενεργότητα ως προς την οξείδωση της αιθανόλης θα πρέπει να βρεθεί με διαφορετική μέθοδος που να λαμβάνει υπόψη τα παραπάνω μειονεκτήματα και να μπορούν να διεξάγονται μέσω αυτής ασφαλή συμπεράσματα.

Η μέθοδος ανάλυσης των προϊόντων που επιλέχθηκε στην παρούσα μελέτη διαφέρει από τις προηγούμενες στο γεγονός ότι τα προϊόντα της αντίδρασης στέλνονται κατ' ευθείαν προς ανάλυση, κατά την διάρκεια εξαγωγής του πειράματος. Με αυτόν τον τρόπο μπορούμε εύκολα και με ασφάλεια να βγάλουμε συμπέρασμα για την μεταβολή της αντίδρασης σε σχέση με την θερμοκρασία, το επιβαλλόμενο φορτίο, αλλά και κυρίως με το χρόνο (transient measurements), κάτι στο οποίο όπως είπαμε αποτυγχάνουν οι προηγούμενες μέθοδοι. Η ανάλυση αυτή ονομάστηκε ανάλυση προϊόντων σε πραγματικό χρόνο, με σκοπό τον σαφή διαχωρισμό της μεθόδου από τις υπόλοιπες.

Ο χρόνος που χρειάστηκε για να γίνει η μέτρηση των προϊόντων για κάθε θερμοκρασία και ρεύμα είναι 125 λεπτά της ώρας. Κάθε φορά που αυξάναμε το φορτίο ή την θερμοκρασία, οι μετρήσεις σταματούσαν για 60 λεπτά ώσπου το σύστημα να ισορροπήσει στις νέες συνθήκες λειτουργίας. Έτσι, για τη παρακάτω ανάλυση χρειάστηκε συνολικός χρόνος 32 ωρών, χωρίς διακοπή της λειτουργίας της κυψελίδας. Στην συνέχεια, λήφθηκαν και επαναληπτικές σειρές μετρήσεων (των 32 ωρών συνεχούς λειτουργίας της κυψέλης) για την εξασφάλιση της ορθότητας των πειραματικών αποτελεσμάτων.

Τέλος, κάτι σημαντικό που δεν θα πρέπει να παραληφθεί είναι ότι κατά την διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος, πέραν των μετρήσεων για την ανάλυση των προϊόντων έλαβαν χώρα και ηλεκτροχημικές μετρήσεις, στον ηλεκτροχημικό σταθμό AMEL 5000, έτσι ώστε να υπάρχει σαφής εικόνα της λειτουργίας της κυψέλης κατά την διάρκεια ανάλυσης των προϊόντων.

6.3 Σύντομη Ανασκόπηση Της Πειραματικής Διαδικασίας



Σχήμα 6.1. Πειραματική διάταξη.

Για την παρακάτω ανάλυση, μίγμα αιθανόλης νερού (1mol/litre) τροφοδοτήθηκε στην άνοδο μέσω ψηφιακής αντλίας με ρυθμό 0.5ml/min. Η αιθανόλη που χρησιμοποιήθηκε είναι υψηλής καθαρότητας (99,8% αιθανόλη) και αγοράστηκε από την εταιρεία Panreac Quimica Sau. Η κάθοδος τροφοδοτήθηκε με καθαρό οξυγόνο με ρυθμό 50ml/min.

Το ηλεκτρόδιο της ανόδου περιείχε 2 mg/cm² πλατίνας – ρουθηνίου (1:1), πάνω σε φορέα άνθρακα. Το ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιήθηκε στην κάθοδο περιείχε πλατίνα 2.5mg/cm². Σαν πολυμερική μεμβράνη χρησιμοποιήθηκε η εμπορική μεμβράνη Nafion 115. Η συνολική επιφάνεια της κυψελίδας είναι 5 cm².

Τα προϊόντα της ανόδου στέλνονται κατ' ευθείαν για ανάλυση αφού πρώτα περάσουν από τον φούρνο. Ο φούρνος εξυπηρετεί στην αλλαγή φάσης των προϊόντων από την υγρή στην αέρια, διότι η ανάλυση τους περιλαμβάνει αέρια χρωματογραφία. Όλες οι σωληνώσεις είναι τυλιγμένες με θερμαντική ταινία για την αποφυγή της υγροποίησης του μίγματος των προϊόντων.

Ταυτόχρονα με τις μετρήσεις ανάλυσης των προϊόντων λαμβάνουν χώρα και ηλεκτροχημικές μετρήσεις, στον Ηλεκτροχημικό σταθμό AMEL 5000, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.1. Περισσότερες λεπτομέρειες για την πειραματική διαδικασία δίνονται στο Κεφάλαιο 4.

6.4 Ορισμοί και Μαθηματικές Σχέσεις

Έστω ότι η αντίδραση οξείδωσης της αιθανόλης έχει την εξής μορφή:



όπου A, B τα αντιδρώντα και Γ, Δ τα προϊόντα.

Η συνολική μετατροπή της αιθανόλης C_A , (έστω A, η αιθανόλη) δίνεται από την σχέση:

$$C_A = [(A_{in} - A_{crossover}) - A_{out}] / (A_{in} - A_{crossover}) \quad (6.2)$$

όπου A_{in} , η αιθανόλη που μπαίνει στο κελί, A_{out} , η αιθανόλη που δεν αντέδρασε και $A_{crossover}$, η αιθανόλη που διαπερνά τη μεμβράνη, η ποσότητα της οποίας βέβαια είναι πολύ μικρή και δεν επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την συνολική μετατροπή της αιθανόλης.

Η εκλεκτικότητα της αιθανόλης προς παραγωγή του κάθε προϊόντος δίνεται από την σχέση:

$$\%S_{\Gamma} = [\Gamma / (\Gamma + \Delta)] * 100\% \quad (6.3)$$

$$\text{και } \%S_{\Delta} = [\Delta / (\Gamma + \Delta)] * 100\% \quad (6.4)$$

όπου Γ, Δ, ο ρυθμός παραγωγής των προϊόντων Γ και Δ.

Η απόδοση της αντίδρασης προς παραγωγή του κάθε προϊόντος δίνεται από την σχέση:

$$\%Y_{\Gamma} = \%C_A * \%S_{\Gamma} \quad (6.5)$$

$$\text{και } \%Y_{\Delta} = \%C_A * \%S_{\Delta} \quad (6.6)$$

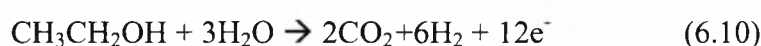
Επομένως, δεδομένου ότι τα προϊόντα της οξείδωσης της αιθανόλης είναι η ακεταλδεύδη, το οξικό οξύ και το διοξείδιο του άνθρακα, οι παραπάνω μαθηματικές σχέσεις θα μας δώσουν την εκλεκτικότητα ως προς ακεταλδεύδη ($S_{acetaldehyde}$), την εκλεκτικότητα ως προς οξικό οξύ ($S_{acetic\ acid}$) και την εκλεκτικότητα προς διοξείδιο του άνθρακα (S_{CO_2}). Αντίστοιχα, θα πάρουμε και την απόδοση προς ακεταλδεύδη, οξικό οξύ και διοξείδιο του άνθρακα.

Ο ρυθμός ηλεκτρονίων ανά δευτερόλεπτο που υπολογίζεται από την επιβολή ηλεκτρικού φορτίου στην κυψέλη δίνεται από την σχέση 6.7, η οποία υπολογίζει τον αριθμό των mol των ηλεκτρονίων ανά δευτερόλεπτο που παίρνουμε από την οξείδωση της αιθανόλης προς παραγωγή προϊόντων.

$$R_{e-, \text{ current}} = I / F \quad (6.7)$$

όπου I, το ρεύμα (σε A) στο οποίο γίνεται η οξείδωση της αιθανόλης και F η σταθερά του Faraday, που ισούται με 96,485.3415 s*A / mol.

Ο πειραματικός ρυθμός των ηλεκτρονίων ανά δευτερόλεπτο από την παραγωγή των προϊόντων δίνεται από το άθροισμα των ρυθμών παραγωγής ηλεκτρονίων από την αλλαγή σθένους του άνθρακα κατά την αντίδραση οξείδωσης της αιθανόλης προς παραγωγή των τριών προϊόντων. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο είναι οι εξής:



Κατά την αντίδραση οξείδωσης της αιθανόλης προς παραγωγής ακεταλδεύδης (Σχέση 6.8) έχουμε εμπλοκή 2 ηλεκτρονίων, από την παραγωγή οξικού οξέως (Σχέση 6.9) εμπλέκονται 4 ηλεκτρόνια και από την από την παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα (Σχέση 6.10) εμπλέκονται 12 ηλεκτρόνια.

Πολλαπλασιάζοντας τον πειραματικό ρυθμό παραγωγής ηλεκτρονίων του κάθε προϊόντος με την ενεργό επιφάνεια του καταλύτη και τον αριθμό των ηλεκτρονίων που δίνει η αντίδραση οξείδωσης για κάθε προϊόν, υπολογίζουμε το πειραματικό αριθμό ηλεκτρονίων ανά δευτερόλεπτο για κάθε προϊόν. Τέλος, αθροίζοντας αυτούς τους 3 ρυθμούς (3 προϊόντα), παίρνουμε τον τελικό πειραματικό αριθμό των ηλεκτρονίων ανά δευτερόλεπτο συνολικά για όλα τα προϊόντα.

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην κινητική της αντίδρασης μπορεί να φανεί από την εξίσωση του Arrhenius (Σχέση 6.11). Η αύξηση της θερμοκρασίας όπως φαίνεται στην σχέση αυτή επηρεάζει την σταθερά ρυθμού της αντίδρασης σε σημαντικό βαθμό. Σε επόμενο υποκεφάλαιο θα γίνει υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης μέσω των διαγραμμάτων Arrhenius (product rate – 1/T).

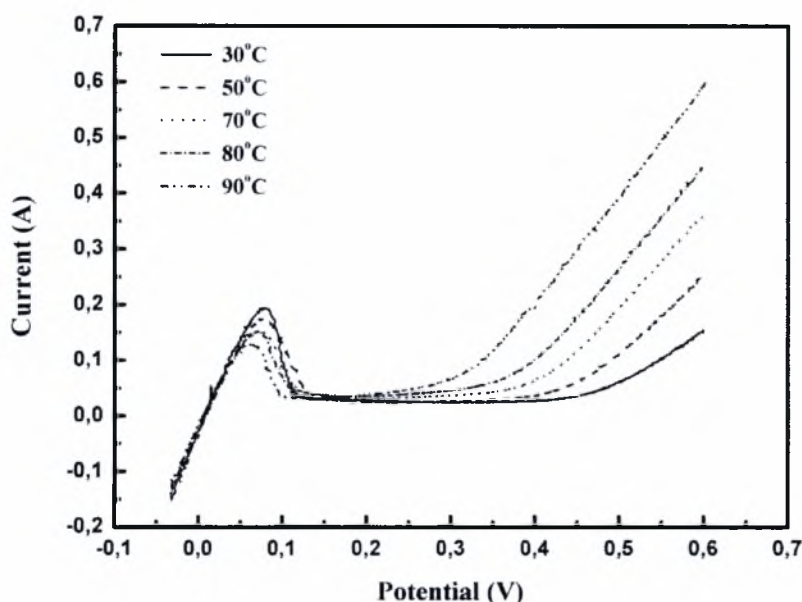
$$k = A * e^{-(E_a/RT)} \quad (6.11)$$

όπου k, η σταθερά ρυθμού της αντίδρασης, A, ο προθετικός παράγοντας, E_a, η ενέργεια ενεργοποίησης, R, η παγκόσμια σταθερά των αερίων και T, η θερμοκρασία λειτουργίας.

6.5 Πειραματικά Αποτελέσματα Και Σχολιασμός

6.5.1 Ηλεκτροχημικές Μετρήσεις Γραμμικής Σάρωσης

Αρχικά πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις γραμμικής σάρωσης (Linear Sweep Voltammetry measurements) για την μελέτη της οξειδωτικής ικανότητας του καταλύτη ως προς την αιθανόλη. Στο Σχήμα 6.2, γίνεται αντιληπτή η επίδραση της



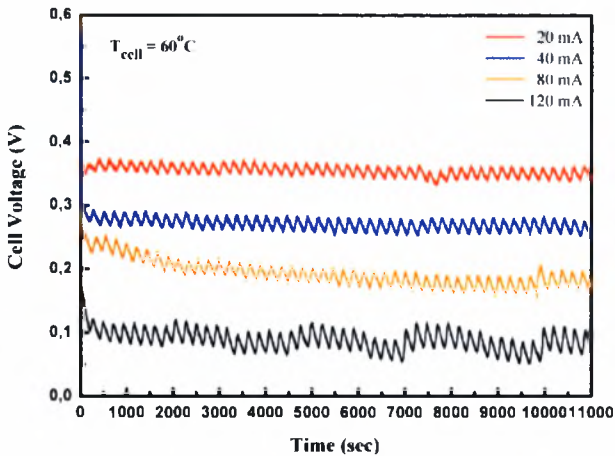
Σχήμα 6.2. Μετρήσεις γραμμικής σάρωσης σε διαφορετικές θερμοκρασίες

θερμοκρασίας στην κινητική της αντίδρασης οξείδωσης της αιθανόλης. Παρατηρούμε ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας το δυναμικό στο οποίο ξεκινά η οξείδωση μειώνεται. Αυτό σημαίνει ότι σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες η οξείδωση της αιθανόλης απαιτεί λιγότερη ποσότητα ενέργειας (υπό την μορφή δυναμικού) για την έναυση της. Κατ' αυτόν τον τρόπο αυξάνεται και η απόδοση του καυσίμου.

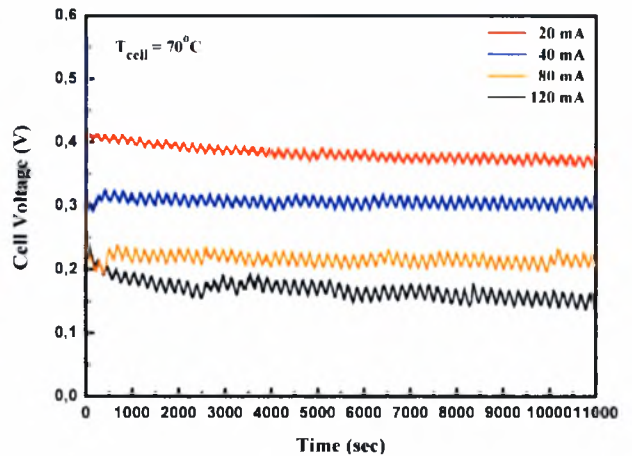
Το συμπέρασμα που βγαίνει από τα διαγράμματα αυτά είναι ότι αν θέλουμε να επιτύχουμε την βέλτιστη απόδοση του καυσίμου θα πρέπει η θερμοκρασία λειτουργίας την κυψελίδας καυσίμου να είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερη.

Σε χαμηλά δυναμικά ($0.05 < V < 0.15$), παρατηρείται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται το ρεύμα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι σε αυτή την περιοχή η παραγόμενη ακεταλδεύδη προσροφάται στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση προσρόφησης του υδρογόνου. Η συμπεριφορά αυτή δικαιολογείται κατά αυτόν τον τρόπο και από την παγκόσμια βιβλιογραφία [9].

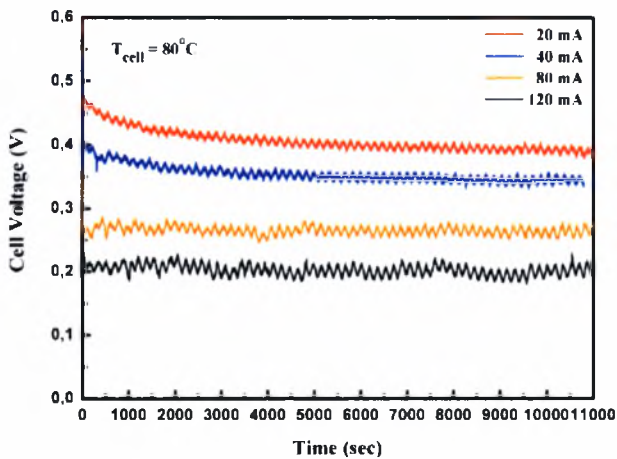
6.5.2 Γαλβανοστατική λειτουργία της κυψέλης καυσίμου



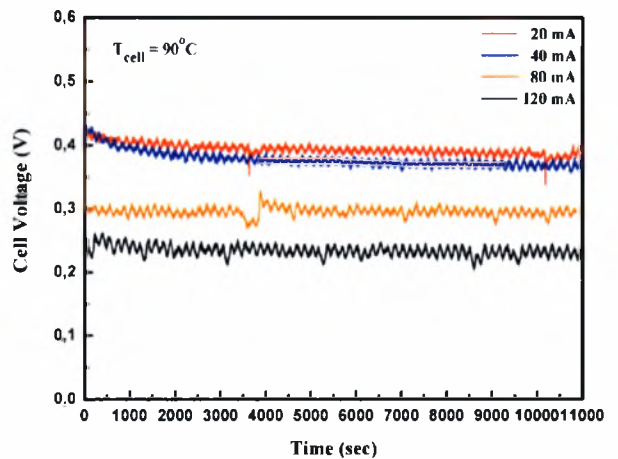
Σχήμα 6.3. Γαλβανοστατική λειτουργία κυψελίδας καυσίμου στους 60°C, για διάφορα ρεύματα.



Σχήμα 6.4. Γαλβανοστατική λειτουργία κυψελίδας καυσίμου στους 70°C, για διάφορα ρεύματα.



Σχήμα 6.5. Γαλβανοστατική λειτουργία κυψελίδας καυσίμου στους 80°C, για διάφορα ρεύματα.



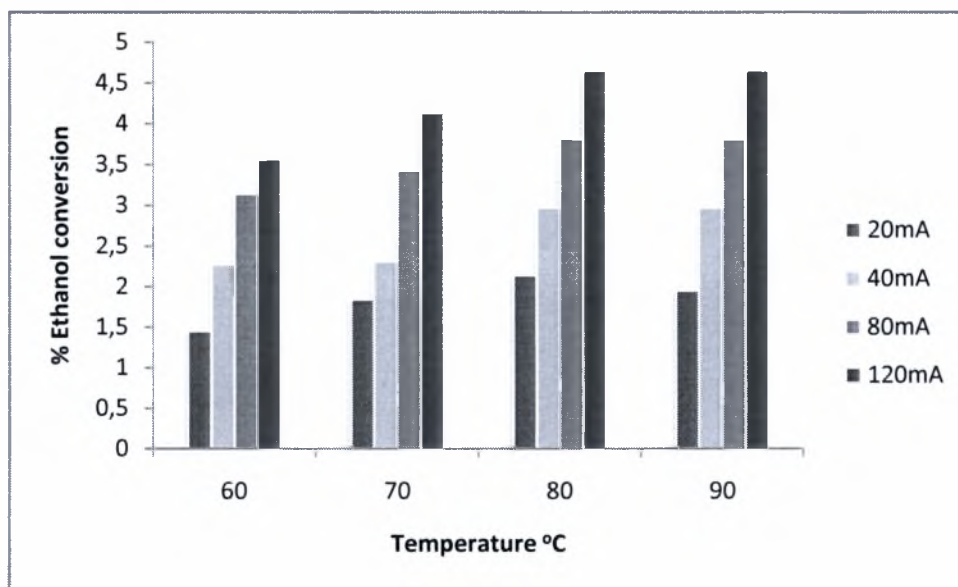
Σχήμα 6.6. Γαλβανοστατική λειτουργία κυψελίδας καυσίμου στους 90°C, για διάφορα ρεύματα.

Όπως είπαμε και στην εισαγωγή για κάθε θερμοκρασία και ρεύμα, οι πειραματικές μετρήσεις διήρκεσαν περίπου 125 λεπτά μετρήσεων συν 60 λεπτά ώστε να επέλθει ισορροπία στο σύστημα. Σε αυτό το χρονικό διάστημα η λειτουργία της κυψέλης παρέμενε σταθερή κάτι που φαίνεται στα Σχήματα 6.3 – 6.6. Το δυναμικό δεν μεταβάλλεται αισθητά με το πέρασμα του χρόνου, γεγονός που φανερώνει ότι ο μηχανισμός της αντίδρασης επηρεάζεται αμελητέα από τον χρόνο. Κάτι που παρατηρούμε επίσης, από τα σχήματα αυτά, για την λειτουργία της κυψέλης είναι ότι το δυναμικό της αυξάνεται σε σταθερό ρεύμα με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό είναι λογικό αφού με την αύξηση της θερμοκρασίας μειώνονται οι υπερτάσεις στην κυψελίδα. Επιπλέον, το δυναμικό της κυψελίδας μειώνεται με την αύξηση του ρεύματος, κάτι που επιβεβαιώνει την ορθότητα των πειραματικών μας μετρήσεων.

6.5.3 Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάλυση προϊόντων κατά τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου

6.5.3.1 Συνολική Μετατροπή της Αιθανόλης

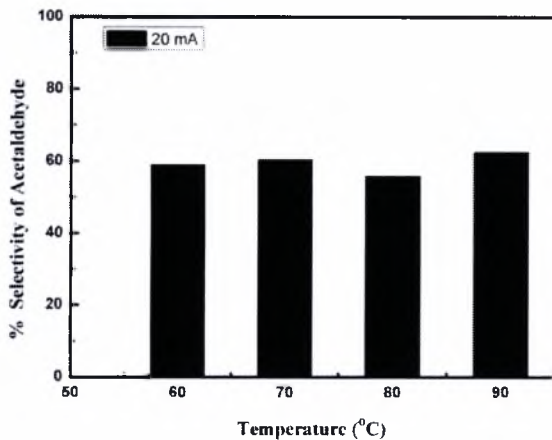
Στο Σχήμα 6.7 παρουσιάζεται η συνολική επίδραση της θερμοκρασίας στην οξείδωση της αιθανόλης. Όπως είναι φανερό από το ιστόγραμμα τόσο η αύξηση του ρεύματος όσο και της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της μετατροπής της αιθανόλης. Στους 60°C, με το ηλεκτρικό φορτίο να ανεβαίνει από 20mA σε 120mA, η μετατροπή αυξάνεται κατά 150%. Στους 70°C, με την ίδια άνοδο του ηλεκτρικού φορτίου, η συνολική μετατροπή της αιθανόλης σημειώνει αύξηση της τάξης του 125%. Ομοίως, στους 80°C η αύξηση της μετατροπής είναι της τάξης του 115%. Τέλος, στους 90°C, η μετατροπή της αιθανόλης αυξάνεται κατά 160%.



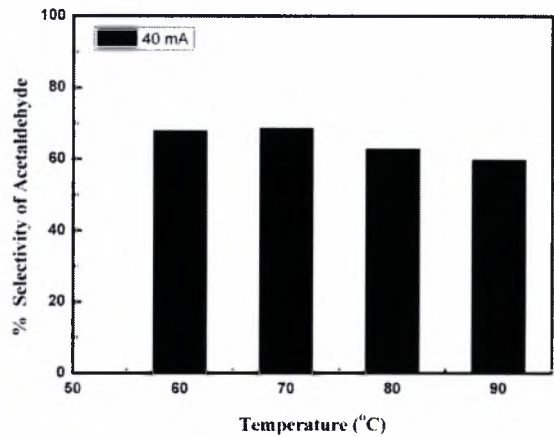
Σχήμα 6.7. Επίδραση της θερμοκρασίας στην συνολική μετατροπή της αιθανόλης, για κάθε ρεύμα.

Αν τώρα διατηρήσουμε το ρεύμα σταθερό και εξετάσουμε την επίδραση μόνο της θερμοκρασίας στην συνολική μετατροπή της αιθανόλης θα δούμε την εξής συμπεριφορά. Στα 20 mA, με την θερμοκρασία να ανεβαίνει από τους 60°C στους 90°C, η μετατροπή αυξάνεται κατά 50%. Στα 40mA, για την ίδια άνοδο της θερμοκρασίας η συνολική μετατροπή της αιθανόλης αυξάνεται κατά 45%. Ομοίως, στα 80mA, η αύξηση αυτή είναι της τάξης του 30%. Τέλος, στα 120mA και άνοδο της θερμοκρασίας από τους 60°C στους 90°C, η συνολική μετατροπή της αιθανόλης είναι της τάξης του 40%.

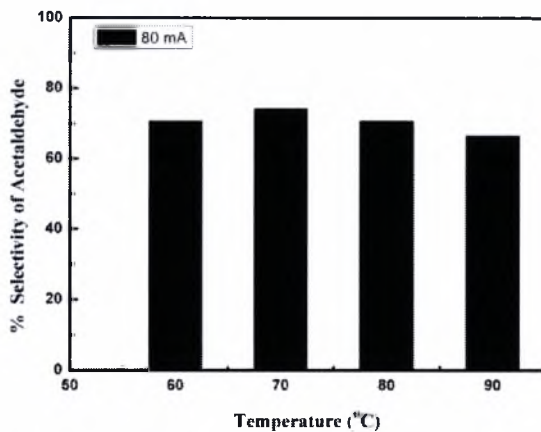
6.5.3.2 Εκλεκτικότητα της Αιθανόλης προς Μετατροπή σε Ακεταλδεύδη



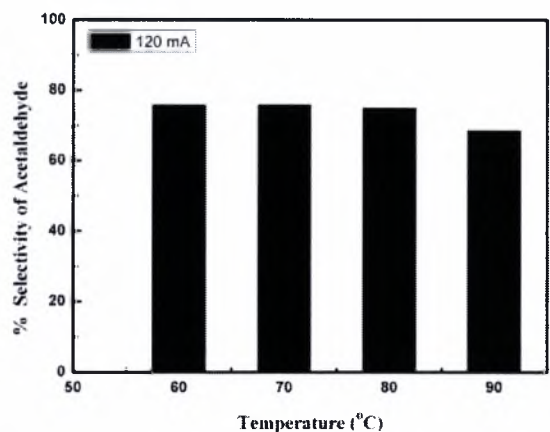
Σχήμα 6.8. Εκλεκτικότητα της αιθανόλης προς μετατροπή σε ακεταλδεύδη στα 20mA



Σχήμα 6.9. Εκλεκτικότητα της αιθανόλης προς μετατροπή σε ακεταλδεύδη στα 40mA



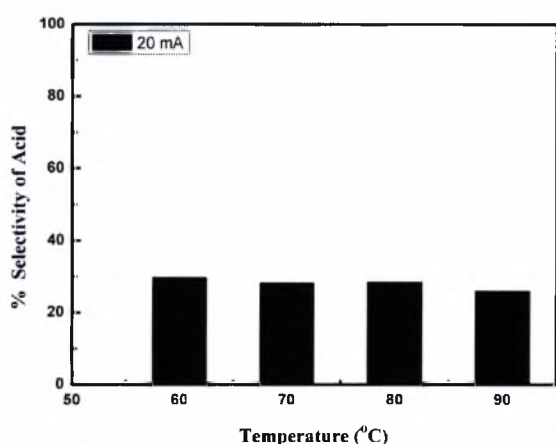
Σχήμα 6.10. Εκλεκτικότητα της αιθανόλης προς μετατροπή σε ακεταλδεύδη στα 80mA



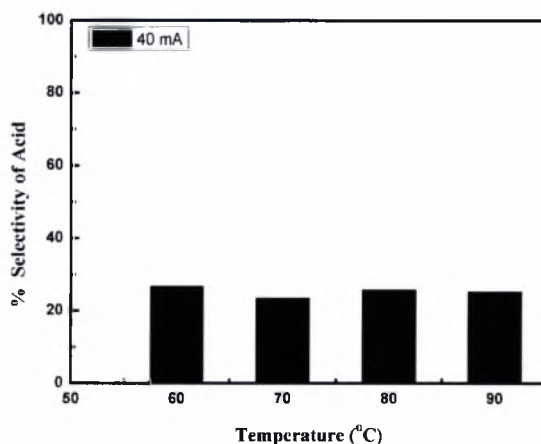
Σχήμα 6.11. Εκλεκτικότητα της αιθανόλης προς μετατροπή σε ακεταλδεύδη στα 120mA

Στα σχήματα 6.8 έως 6.11 δίνεται μέσω των συγκεντρωτικών ιστογραμμάτων, η επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας της κυψελίδας στην εκλεκτικότητα της αιθανόλης προς παραγωγή ακεταλδεύδης. Από ότι φαίνεται η επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα ως προς της ακεταλδεύδη είναι αμελητέα, εμφανίζοντας βέβαια σε όλα τα ρεύματα μια μικρή πτώση της τάξης του 15%, όταν η θερμοκρασία αυξάνεται από τους 60°C στους 90°C. Αυτό σημαίνει ότι η αύξηση της θερμοκρασίας επηρεάζει έστω και σε αυτό τον μικρό βαθμό αρνητικά την εκλεκτικότητα ως προς ακεταλδεύδη. Τέλος, με την αύξηση του απαιτούμενου ηλεκτρικού φορτίου από 20mA σε 120mA, η εκλεκτικότητα προς ακεταλδεύδη εμφανίζει αύξηση της τάξης του 30%.

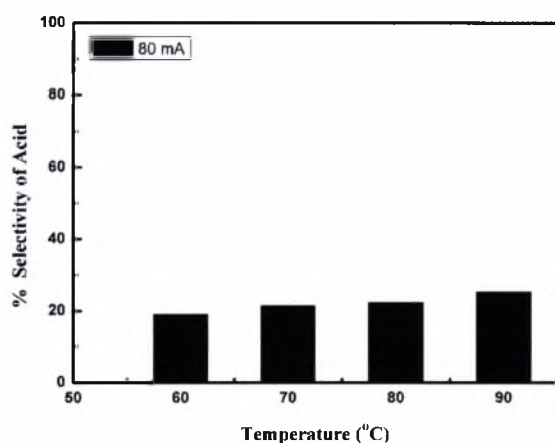
6.5.3.3 Εκλεκτικότητα της Αιθανόλης προς Μετατροπή σε Οξικό Οξύ



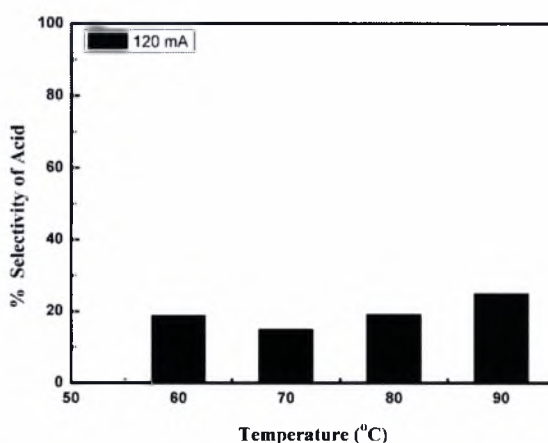
Σχήμα 6.12. Εκλεκτικότητα της αιθανόλης προς μετατροπή σε οξικό οξύ στα 20mA



Σχήμα 6.13. Εκλεκτικότητα της αιθανόλης προς μετατροπή σε οξικό οξύ στα 40mA

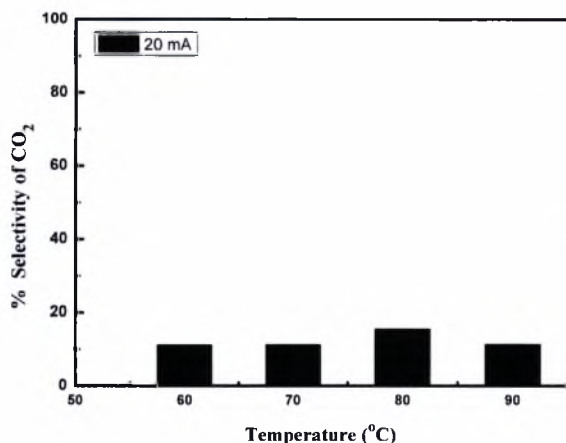


Σχήμα 6.14. Εκλεκτικότητα της αιθανόλης προς μετατροπή σε οξικό οξύ στα 80mA

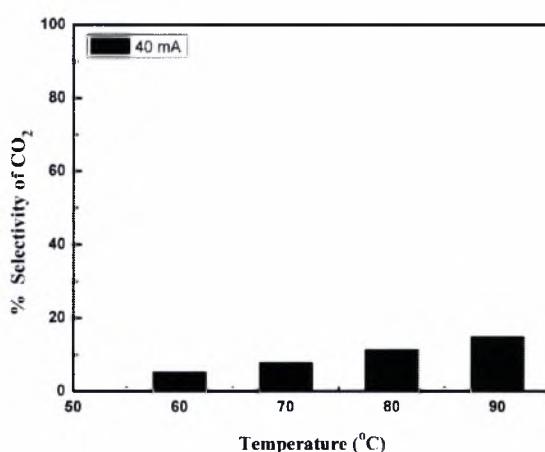


Σχήμα 6.15. Εκλεκτικότητα της αιθανόλης προς μετατροπή σε οξικό οξύ στα 120mA

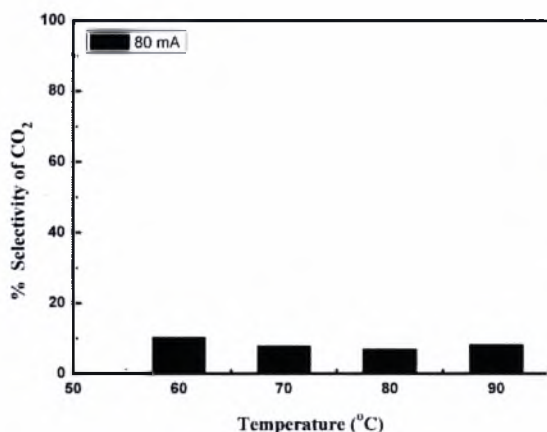
Η μεταβολή της εκλεκτικότητας της αιθανόλης ως προς οξικό οξύ δίνεται στα ιστογράμματα των σχημάτων 6.12 έως 6.15. Στα 20mA, η αύξηση της θερμοκρασίας από τους 60°C στους 90°C δείχνει να επηρεάζει αρνητικά την εκλεκτικότητα ως προς οξικό οξύ, αφού εμφανίζει μια μείωση της τάξης του 15%. Για την ίδια άνοδο της θερμοκρασίας, στα 40mA, η πτώση είναι της τάξης του 10%. Στα 80mA, βλέπουμε ότι η ίδια άνοδος της θερμοκρασίας επηρεάζει θετικά την εκλεκτικότητα ως προς οξικό, αφού εμφανίζει μια άνοδο κατά 25%. Ομοίως, στα 120mA, η άνοδος της εκλεκτικότητας είναι επίσης της τάξης του 25%, εμφανίζοντας βέβαια μια μικρή πτωτική διακύμανση της τάξης του 15% στους 70°C. Βλέπουμε λοιπόν ότι στα μικρά ρεύματα η αύξηση της θερμοκρασίας έχει αρνητική επίδραση στην εκλεκτικότητα ως προς οξικό, κάτι που δεν συμβαίνει βέβαια στα μεγαλύτερα ρεύματα.

6.5.3.4 Εκλεκτικότητα της Αιθανόλης προς Μετατροπή CO₂

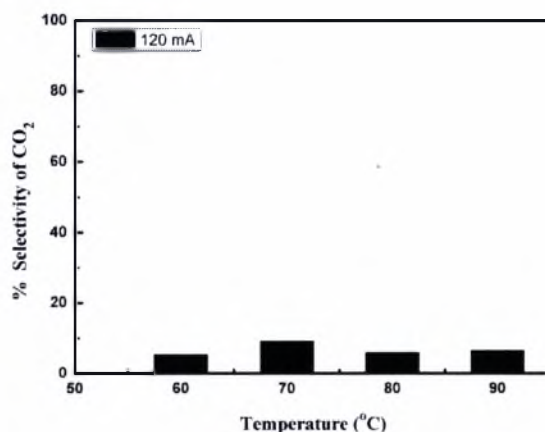
Σχήμα 6.16. Εκλεκτικότητα της αιθανόλης προς μετατροπή σε διοξείδιο του άνθρακα στα 20mA



Σχήμα 6.17. Εκλεκτικότητα της αιθανόλης προς μετατροπή σε διοξείδιο του άνθρακα στα 40mA



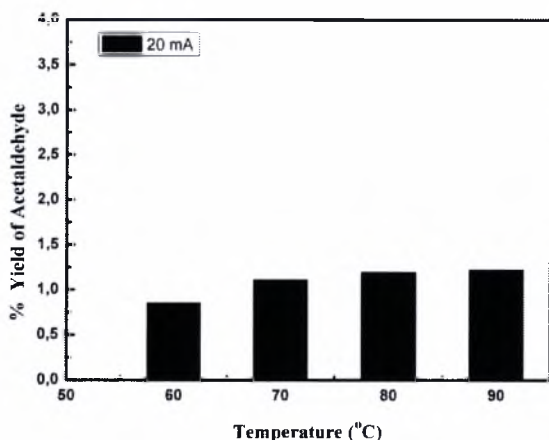
Σχήμα 6.18. Εκλεκτικότητα της αιθανόλης προς μετατροπή σε διοξείδιο του άνθρακα στα 80mA



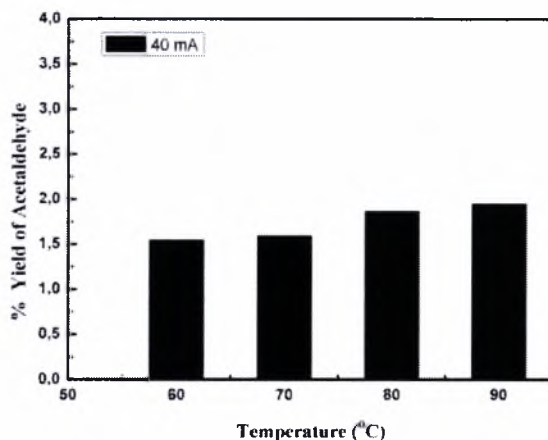
Σχήμα 6.19. Εκλεκτικότητα της αιθανόλης προς μετατροπή σε διοξείδιο του άνθρακα στα 120mA

Στα ιστογράμματα των σχημάτων 6.16 έως 6.19 δίνεται για η επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα της αντίδραση οξείδωσης της αιθανόλης προς παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα. Κάτι που πρέπει να γίνει κατανοητό είναι ότι οι μετρήσεις του ρυθμού του CO₂ είναι στα όρια του πειραματικού σφάλματος και της ανάλυσης του συστήματος και επομένως δεν μπορούμε να εξάγουμε ασφαλή συμπεράσματα για την επίδραση της θερμοκρασίας στην μεταβολή της εκλεκτικότητας ως προς CO₂. Πάντως από ότι φαίνεται η επίδραση αυτή είναι αμελητέα, παρά την όποια διακύμανση. Η μέση τιμή της εκλεκτικότητας είναι της τάξης του 10% ως προς διοξείδιο του άνθρακα.

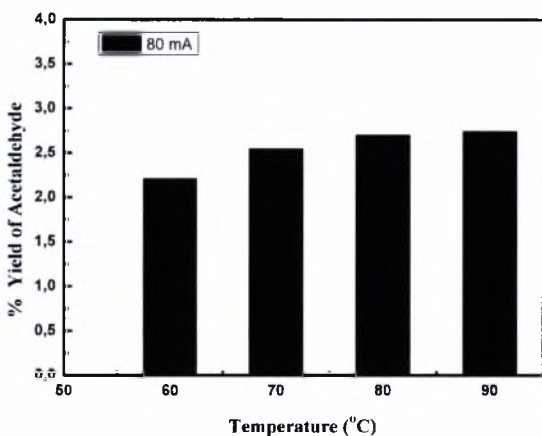
6.5.3.5 Απόδοση Της Αντίδρασης Προς Παραγωγή Ακεταλδεύδης



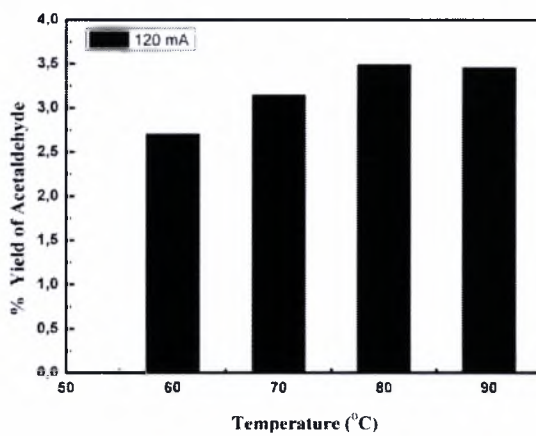
Σχήμα 6.20. Απόδοση της αντίδρασης προς παραγωγή ακεταλδεύδης στα 20mA



Σχήμα 6.21. Απόδοση της αντίδρασης προς παραγωγή ακεταλδεύδης στα 40mA



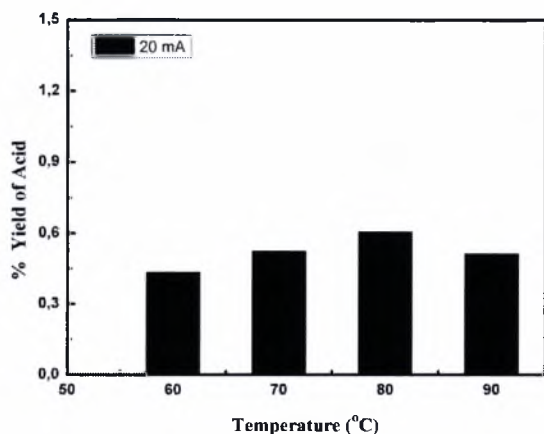
Σχήμα 6.22. Απόδοση της αντίδρασης προς παραγωγή ακεταλδεύδης στα 80mA



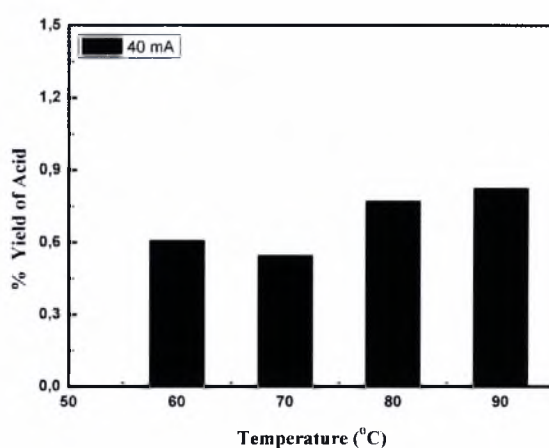
Σχήμα 6.23. Απόδοση της αντίδρασης προς παραγωγή ακεταλδεύδης στα 120mA

Στα σχήματα 6.20 έως 6.23 δίνονται τα συγκεντρωτικά ιστογράμματα της επίδρασης της θερμοκρασίας στην απόδοση της αντίδρασης προς παραγωγή ακεταλδεύδης. Πιο συγκεκριμένα, στα 20mA, όταν η θερμοκρασία ανεβαίνει από τους 60°C στους 90°C, η απόδοση σημειώνει αύξηση της τάξης του 55%. Στα 40mA, για την ίδια αύξηση της θερμοκρασίας η απόδοση αυξάνεται κατά 33%. Ομοίως, στα 80mA, η αύξηση της απόδοσης είναι της τάξης του 22%. Τέλος, στα 120mA, η αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης προς παραγωγή ακεταλδεύδης είναι της τάξης του 40%. Έτσι λοιπόν συμπεραίνουμε ότι η άνοδος τη θερμοκρασίας έχει ευνοϊκό χαρακτήρα στην απόδοση της αντίδρασης οξείδωσης της αιθανόλης προς παραγωγή ακεταλδεύδης.

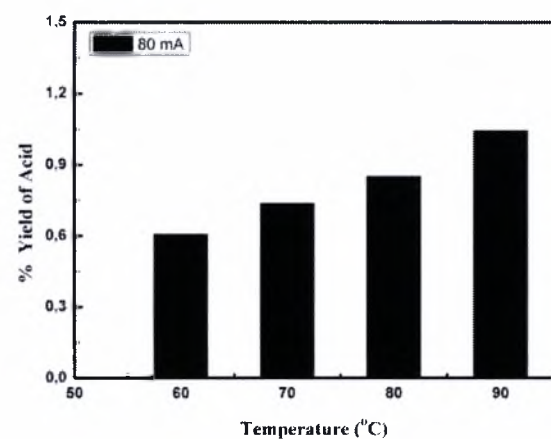
6.5.3.6 Απόδοση Της Αντίδρασης Προς Παραγωγή Οξικού Οξέως



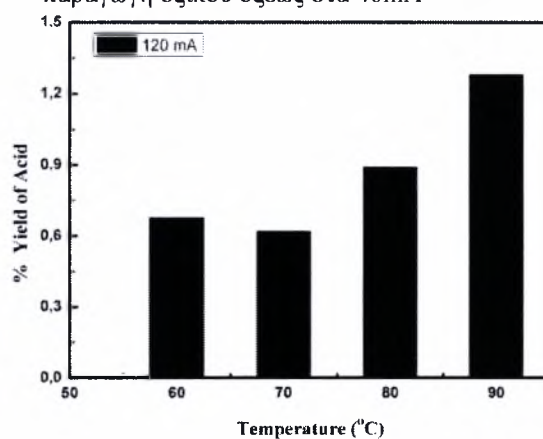
Σχήμα 6.24. Απόδοση της αντίδρασης προς παραγωγή οξικού οξέως στα 20mA



Σχήμα 6.25. Απόδοση της αντίδρασης προς παραγωγή οξικού οξέως στα 40mA



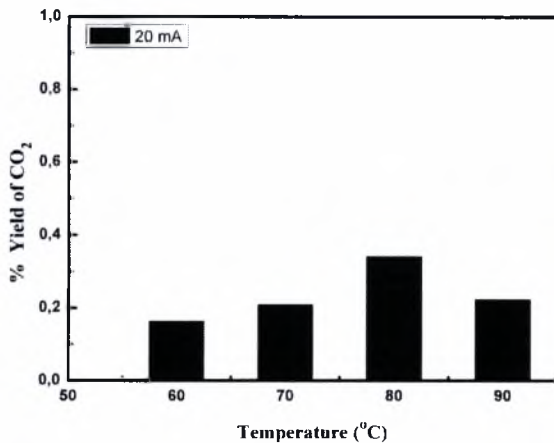
Σχήμα 6.26. Απόδοση της αντίδρασης προς παραγωγή οξικού οξέως στα 80mA



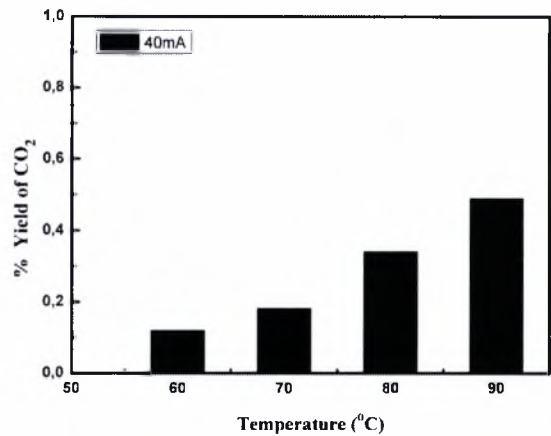
Σχήμα 6.27. Απόδοση της αντίδρασης προς παραγωγή οξικού οξέως στα 120mA

Στα σχήματα 6.24 έως 6.27 δίνεται συγκεντρωτικά η επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση της αντίδρασης οξείδωσης της αιθανόλης προς παραγωγή οξικού οξέως. Συγκεκριμένα, στα 20mA, η απόδοση σημειώνει αύξηση της τάξης του 33%, όταν η θερμοκρασία ανεβαίνει από τους 60°C στους 80°C και μείωση της τάξης του 10% με την περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας έως τους 90°C. Στα 40mA, με την άνοδο της θερμοκρασίας από τους 60°C στους 90°C, η απόδοση αυξάνεται κατά 25%. Ομοίως, στα 80mA, η αύξηση της απόδοσης ως προς το οξικό είναι της τάξης του 75%. Τέλος, στα 120mA, η απόδοση αυξάνεται κατά 85%. Έτσι γίνεται κατανοητό ότι η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ευνοϊκό χαρακτήρα και την απόδοση της αντίδρασης οξείδωσης της αιθανόλης προς παραγωγή οξικού οξέως.

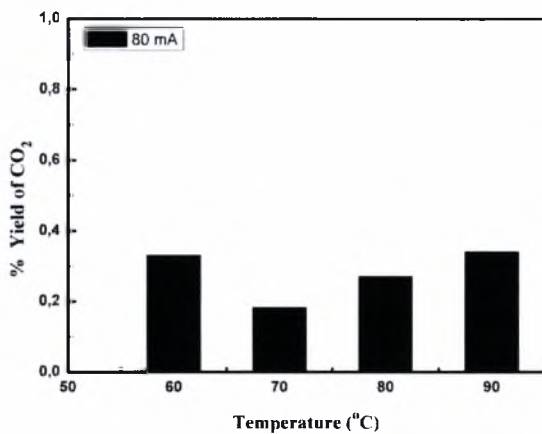
6.5.3.7 Απόδοση Της Αντίδρασης Προς Παραγωγή Διοξειδίου Του Άνθρακα



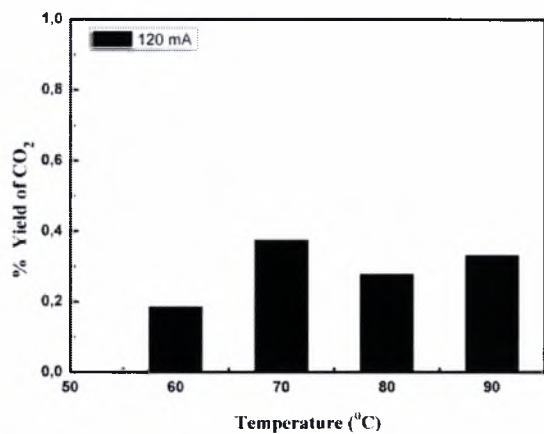
Σχήμα 6.28. Απόδοση της αντίδρασης προς παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα στα 20mA



Σχήμα 6.29. Απόδοση της αντίδρασης προς παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα στα 40mA



Σχήμα 6.30. Απόδοση της αντίδρασης προς παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα στα 80mA

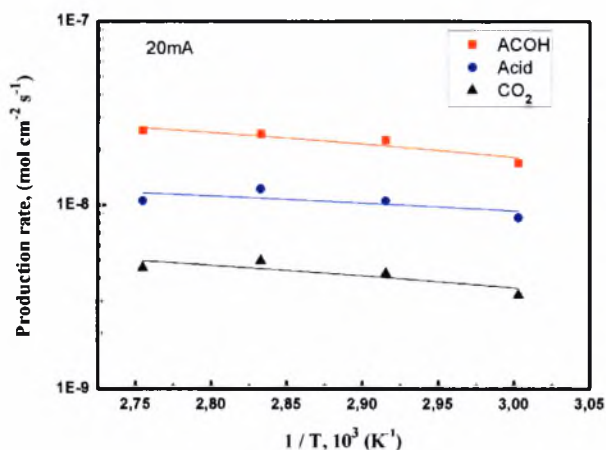


Σχήμα 6.31. Απόδοση της αντίδρασης προς παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα στα 120mA

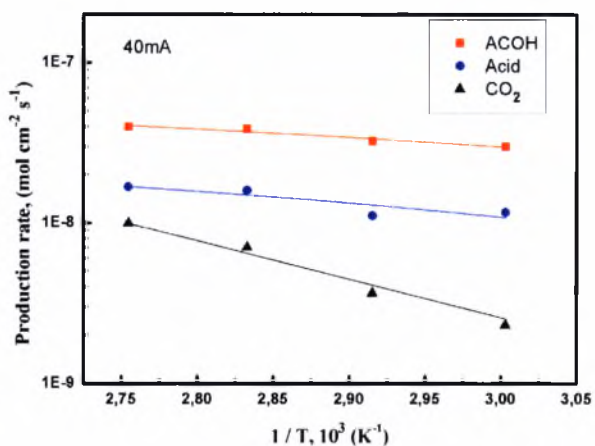
Η επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση της αντίδρασης οξείδωσης της αιθανόλης προς παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα, για κάθε ρεύμα, φαίνεται και στα σχήματα 6.28 έως 6.31. Από ότι φαίνεται η απόδοση αυτή παρουσιάζει μια διακύμανση της τάξης του 35 με 40% με την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 60°C στους 90°C με άνοδο κατά 20°C κάθε φορά, για τα ηλεκτρικά φορτία των 20, 80 και 120mA. Καθαρή αύξηση της απόδοσης με την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 60°C στους 90°C, παρατηρείται μόνο στην περίπτωση των 40mA. Η αύξηση αυτή είναι της τάξης του 400%. Κάτι που όμως πρέπει να τονίσουμε είναι ότι η μέση απόδοση της αντίδρασης προς παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα είναι της τάξης του 0.2 έως 0.3%.

6.5.3.8 Διαγράμματα Arrhenius

Σχεδιάζοντας σε ένα καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων τον ρυθμό παραγωγής του εκάστοτε προϊόντος στον ένα άξονα και στον άλλο άξονα το αντίστροφο της θερμοκρασίας ($1/T$), με γραμμική παρεμβολή των σημείων αυτών μπορούμε να βρούμε την κλίση της συνάρτησης τάσης που προσεγγίζει αυτά τα σημεία. Από την κλίση αυτή υπολογίζουμε την ενέργεια ενεργοποίησης για την παραγωγή του κάθε προϊόντος. Τα διαγράμματα ρυθμού παραγωγής με το αντίστροφο της θερμοκρασίας, ονομάζονται διαγράμματα Arrhenius.



Σχημα 6.32. Διαγράμματα Arrhenius της παραγωγής των προϊόντων στα 20mA.



Σχημα 6.33. Διαγράμματα Arrhenius της παραγωγής των προϊόντων στα 40mA.

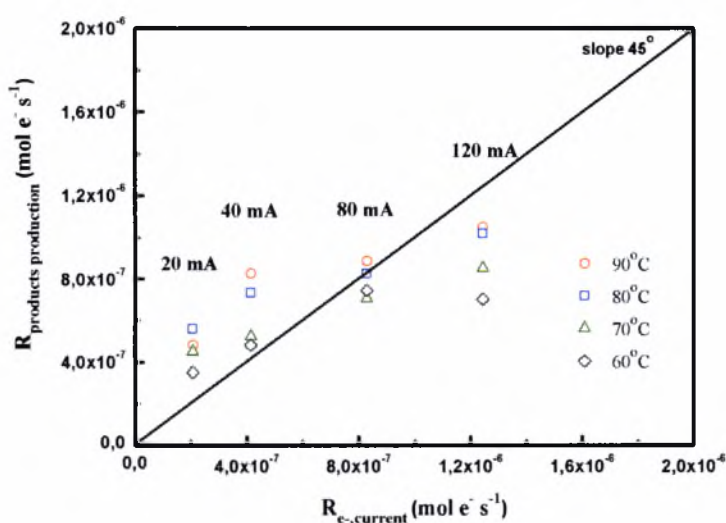
Στα σχήματα 6.32 και 6.33 δίνονται τα διαγράμματα Arrhenius για την παραγωγή του κάθε προϊόντος και για κάθε ρεύμα. Από αυτά όπως εξηγήσαμε παραπάνω υπολογίστηκαν οι ενέργειες ενεργοποίησης της παραγωγής της ακεταλδεύδης, του οξικού οξέως και του διοξειδίου του άνθρακα. Η αύξηση του ρεύματος έχει διαφορετική επίδραση στα προϊόντα της αντίδρασης, όπως φαίνεται από τις ενέργειες ενεργοποίησης του Πίνακα 6.1. Από τον πίνακα αυτόν βλέπουμε ότι σε χαμηλές τιμές ρεύματος, άρα και σε υψηλές τιμές του δυναμικού λειτουργίας, ευνοείται η παραγωγή οξικού οξέος έναντι της ακεταλδεύδης (πχ. 20mA). Ενώ στις υψηλές τιμές του απαιτούμενου ηλεκτρικού φορτίου, άρα και χαμηλές τιμές του δυναμικού λειτουργίας, ευνοείται η παραγωγή ακεταλδεύδης, έναντι του οξικού οξέος. Από την παγκόσμια βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι η λειτουργία μια κυψελίδας καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με άμεση τροφοδοσία αιθανόλης, εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από το δυναμικό λειτουργίας, το οποίο πέφτει με την άνοδο του απαιτούμενου ηλεκτρικού φορτίου.

Πίνακας 6.1: Ενέργειες ενεργοποίησης για την παραγωγή των διαφορετικών προϊόντων.

Current	Apparent Activation Energy (kJ mol ⁻¹)		
	Acetaldehyde	Acetic Acid	CO ₂
20 mA	13.109	8.034	15.718
40 mA	10.312	14.536	50,737

6.5.3.9 Συνολικός ρυθμός παραγωγής των προϊόντων vs. Παραγόμενο ηλεκτρικό φορτίο

Στο Σχήμα 6.34 συγκρίνεται ο ρυθμός παραγωγής ηλεκτρονίων που περιμέναμε να πάρουμε από την επιβολή ηλεκτρικού φορτίου στην κυψελίδα, με τον αυτόν που δίνεται από τα προϊόντα και υπολογίζεται μέσω των ρυθμών παραγωγής τους. Στην ιδανική περίπτωση οι δύο αυτοί αριθμοί θα έπρεπε να είναι οι ίδιοι.



Σχήμα 6.34. Σύγκριση του συν. ρυθμού των προϊόντων εκφρασμένου σε mol e⁻ ανά δευτερόλεπτο, με το απαιτούμενο ηλεκτρικό φορτίο εκφρασμένο σε mol e⁻ ανά δευτερόλεπτο.

Δηλαδή τα σημεία του Σχήματος 6.34, θα έπρεπε να πέφτουν πάνω στην γραμμή με κλίση 45°. Αυτό σημαίνει ότι όσα ηλεκτρόνια έδιναν οι αντιδράσεις στην άνοδο θα έπρεπε να τα πάρουμε με την μορφή ρεύματος. Θεμιτό θα ήταν επίσης τα σημεία να ήταν πάνω από αυτή την γραμμή. Η δεύτερη αυτή περίπτωση που φαίνεται στα 20 και 40mA σημαίνει ότι κάποια ποσότητα ρεύματος δεν ήταν δυνατή να την

ανιχνεύσουμε ή αδυνατεί το σύστημα μας, τα ηλεκτρόνια αυτά, να τα μετατρέψει σε ρεύμα.

Η περίπτωση όμως που χωρά περαιτέρω σχολιασμό είναι αυτή στα 120mA και σε μικρό βαθμό στα 80mA. Σε αυτά τα δύο ρεύματα παρατηρούμε ότι ο πειραματικός βαθμός είναι μικρότερος από τον θεωρητικό. Η παρατήρηση αυτή μπορεί να έχει δύο εξηγήσεις ή ότι το σύστημα μας αδυνατεί σε να ανιχνεύσει τις ακριβή αριθμό των αντιδρώντων ή ότι έχουμε παραγωγή πέρα από αυτά τα τρία προϊόντα και κάποιου άλλου προϊόντος, το οποίο βέβαια και δεν μπορούμε να ανιχνεύσουμε. Η πρώτη εξήγηση δεν ευσταθεί διότι αφού το σύστημα μας ανιχνεύει τις πολύ μικρότερες ποσότητες αντιδρώντων στα μικρά ρεύματα, είναι προφανές ότι οι μεγαλύτερες ποσότητες δεν θα δημιουργούσαν κάποιο πρόβλημα. Η δεύτερη εξήγηση είναι και αυτή που ευσταθεί, διότι όπως έχει αναφερθεί και σε παρόμοιες δημοσιεύσεις στα μεγάλα ρεύματα, εκεί όπου το δυναμικό της κυψελίδας έχει πέσει στο εύρος των 100-200mV, έχουμε παραγωγή και εστέρα πέραν των άλλων προϊόντων. Η οξείδωση της αιθανόλης προς παραγωγή εστέρα θα έδινε 3 ηλεκτρόνια ανά δευτερόλεπτο και η διαφορά αυτή μεταξύ των δύο ρυθμών θα ήταν μηδενική. Η παρατήρηση αυτή έχει γίνει και από τον Coutanceau και τους συνεργάτες του στο πανεπιστήμιο του Poitiers, στην Γαλλία. [6].

6.6 Συμπεράσματα

Στο προς εξέτασιν κεφάλαιο έγινε απευθείας ανάλυση των προϊόντων της αντίδρασης οξείδωσης της αιθανόλης κατά την λειτουργία μίας κυψελίδας καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με άμεση τροφοδοσία μίγματος αιθανόλης – νερού. Για την ανάλυση αυτή χρησιμοποιήθηκε MEA, που σαν άνοδος χρησιμοποιήθηκε καταλύτης πλατίνας – ρουθηνίου σε φορέα άνθρακα (PtRu/C), σαν πολυμερική μεμβράνη η εμπορική μεμβράνη Nafion[®] 115, και σαν κάθοδος καταλύτης πλατίνας σε φορέα άνθρακα. Για την ανάλυση των προϊόντων της οξείδωσης της αιθανόλης έλαβαν χώρα μια σειρά μετρήσεων σε ένα εύρος θερμοκρασιών (60°C - 90°C) και απαιτούμενων ηλεκτρικών φορτίων (20mA – 40mA).

Από την παραπάνω ανάλυση βρέθηκε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την μείωση του δυναμικού έναυσης οξείδωσης της αιθανόλης. Επίσης, η λειτουργία της κυψέλης κατά τη διάρκεια λήψης των μετρήσεων ήταν σταθερή, αφού το δυναμικό λειτουργίας της κυψέλης ήταν αμετάβλητο σε σχέση με τον χρόνο. Τα προϊόντα της οξείδωσης της αιθανόλης, όπως φάνηκε, ήταν η ακεταλδεύδη, το οξικό

οξύ και το διοξείδιο του άνθρακα για τις συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας (θερμοκρασία – ρεύμα). Επιπλέον, από την ανάλυση εξήχθη το συμπέρασμα ότι η συνολική μετατροπή της αιθανόλης προς τα προϊόντα, αυξάνεται τόσο με την αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας της κυψέλης, όσο και με την αύξηση του απαιτούμενου ηλεκτρικού φορτίου. Την ίδια συμπεριφορά εμφάνισε και τη απόδοση της αντίδρασης προς παραγωγή τόσο ακεταλδεύδης, όσο και οξικού οξέως.

Ένα ακόμα συμπέρασμα είναι ότι η εκλεκτικότητα της αιθανόλης προς παραγωγή ακεταλδεύδης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, κάτι που δεν συμβαίνει με την εκλεκτικότητα της αιθανόλης προς παραγωγή οξικού οξέως. Τέλος, όπως φάνηκε από τον υπολογισμό των ενεργειών ενεργοποίησης, σε χαμηλά ρεύματα εννοείται η παραγωγή οξικού οξέως, ενώ σε υψηλά ρεύματα εννοείται η παραγωγή της ακεταλδεύδης.

6.7 Βιβλιογραφία

- [1] Zhen-Bo Wang, Ge-Ping Yin, Jian Zhang, Ying-Chao Sun, Peng-Fei Shi, “Investigation of ethanol electrooxidation on a Pt–Ru–Ni/C catalyst for a direct ethanol fuel cell”, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 37–43
- [2] Xinzhong Xue, Junjie Ge, Tian Tian, Changpeng Liu, Wei Xing, Tianhong Lu, “Enhancement of the electrooxidation of ethanol on Pt–Sn–P/C catalysts prepared by chemical deposition process”, *Journal of Power Sources* 172 (2007) 560–569
- [3] Yu-Wei Chang, Chen-Wei Liu, Yu-Chen Wei, Kuan-Wen Wang, “Promotion of PtRu/C Anode Catalysts for Ethanol Oxidation Reaction by Addition of Sn Modifier”, *Electrochemistry Communications* (2009)
- [4] David D. James, Dwayne V. Bennett, Guangchun Li, Azra Ghumman, Robert J. Helleur, Peter G. Pickup, “Online analysis of products from a direct ethanol fuel cell”, *Electrochemistry Communications* (2009)
- [5] Azra Ghumman, Guangchun Li, Dwayne V. Bennett, Peter G. Pickup, “Online analysis of carbon dioxide from a direct ethanol fuel cell”, *Journal of Power Sources* 194 (2009) 286–290
- [6] S. Rousseau, C. Coutanceau, C. Lamy, J.-M. L’eger, “Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes”, *Journal of Power Sources* 158 (2006) 18–24

- [7] Flavio Colmati, Ermete Antolini, Ernesto R. Gonzalez, “Effect of temperature on the mechanism of ethanol oxidation on carbon supported Pt, PtRu and Pt₃Sn electrocatalysts”, *Journal of Power Sources* 157 (2006) 98–103
- [8] Kento Taneda, Yohtaro Yamazaki, “Study of direct type ethanol fuel cells Analysis of anode products and effect of acetaldehyde”, *Electrochimica Acta* 52 (2006) 1627–1631
- [9] G. Wu, R. Swaidan and G. Cui, "Electrooxidations of ethanol, acetaldehyde and acetic acid using PtRuSn/C catalysts prepared by modified alcohol-reduction process", *Journal of Power Sources*, 172 (2007) 180-188.

Κεφάλαιο 7^ο

Διάγνωση Και Αντιμετώπιση Προβλημάτων Κατά Την Λειτουργία Των PEMFC

Πίνακας Περιεχομένων Κεφαλαίου

7.1	Εισαγωγή	151
7.2	Συνήθη Προβλήματα Κατά Την Λειτουργία Των PEMFC	153
7.2.1	Προβλήματα Στην Μεμβράνη.....	153
7.2.1.1	Λειτουργία και απαιτήσεις της μεμβράνης	153
7.2.1.2	Μηχανισμοί Υποβάθμισης Της Μεμβράνης	154
7.2.1.2.1	Χημική προσβολή από τις ελεύθερες ρίζες	154
7.2.1.2.2	Μηχανική Αστοχία	156
7.2.1.2.3	Μόλυνση Από Ιονικά Είδη	157
7.2.1.2.4	Μεταβολή της μορφολογίας της μεμβράνης τύπου Nafion®	157
7.2.2	Προβλήματα στα ηλεκτρόδια.....	158
7.2.2.1	Λειτουργία και απαιτήσεις των ηλεκτροδίων.....	158
7.2.2.2	Μηχανισμοί Υποβάθμισης Του Ηλεκτροδίου.....	159
7.2.2.2.1	Αποδόμηση της πλατίνας και ανάπτυξη σωματιδίων στα PEMFC	159
7.2.2.2.2	Οξείδωση του Άνθρακα του Καταλύτη	160
7.2.2.2.3	Ηλεκτροχημική Διάσπαση του Νερού.....	161
7.2.2.2.4	Υποβάθμιση του ιονομερούς	162
7.2.3	Υποβάθμιση του Στρώματος Διάχυσης των Αερίων (GDL) και του Μικτροπορώδους Στρώματος (MPL)	162
7.2.4	Αντοχή των διπολικών Δίσκων	163
7.2.5	Στεγανωτικά	164
7.3	Συμπεράσματα	166
7.4	Βιβλιογραφία	167

7.1 Εισαγωγή

Η εμπορευματοποίηση των κυψελών καυσίμου έχει καθυστερήσει επανειλημμένως λόγω των τεχνικών εμποδίων όπως η επί του σκάφους αποθήκευση, η υποδομή για τα καύσιμα υδρογόνου και η αντοχή (durability). Η αντοχή τους, που ορίζεται ως ο μέγιστος χρόνος ζωής ενός συστήματος κυψελών καυσίμου, χωρίς η απόδοση του να πέσει περισσότερο από 10% στο τέλος της ζωής του, είναι μια από τις πιο σημαντικότερες απαιτήσεις για να γίνουν δεκτά τα κελιά καυσίμου τύπου PEM ως βιώσιμα προϊόντα. Οι απαιτήσεις για τον χρόνο ζωής των κυψελίδων καυσίμου ποικίλει ανάλογα με το προϊόν στο οποίο θα χρησιμοποιηθούν. Η βιομηχανία κυψελών καυσίμου έχει καθορίσει κάποια πρότυπα όσον αφορά τον χρόνο ζωής τους. Συγκεκριμένα, για τις στάσιμες εφαρμογές αυτός ο χρόνος θα πρέπει να ξεπερνάει τις 40,000 ώρες λειτουργίας και τις 8,000 ώρες λειτουργίας χωρίς επισκευή, με την ισχύ τους να μην πέφτει κάτω από το 80% της ονομαστικής τους. Για τα λεωφορεία και τα αυτοκίνητα οι χρόνοι είναι 20,000 και 6,000 ώρες αντίστοιχα [1].

Για να επιτευχθούν οι παραπάνω χρόνοι ζωής η επιστημονική κοινότητα έχει εστιάσει στους μηχανισμούς υποβάθμισης των κυψελών καυσίμου και των εξαρτημάτων τους κάτω από σταθερές και επιταχυνόμενες συνθήκες λειτουργίας. Τα κυριότερα προβλήματα που δημιουργούνται στις κυψέλες τύπου PEMFC και οι λόγοι δημιουργίας τους παρατίθενται στον Πίνακα 7.1. Σκοπός του κεφαλαίου αυτού είναι η ανάλυση των προβλημάτων αυτών μέσα από την παγκόσμια βιβλιογραφία αλλά και από τα πειράματα που διεξήχθησαν κατά της διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας εργασίας.

Η παραδοσιακή ανάλυση των δεδομένων του χρόνου ζωής ενός μηχανικού συστήματος σε λειτουργία περιλαμβάνει την ανάλυση του χρόνου μέχρι την αστοχία του συστήματος κάτω από φυσιολογικές συνθήκες λειτουργίας, με στόχο τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών του προϊόντων, του συστήματος ή του εξαρτήματος. Στις κυψελίδες καυσίμου, δεδομένα για τον συνολικό χρόνο λειτουργίας είναι δύσκολο να ληφθούν, λόγω των παρατεταμένων απαραίτητων δοκιμαστικών περιόδων και του υψηλού κόστους. Για να μειωθεί ο πειραματικός χρόνος λειτουργίας, έχουν προταθεί διάφορες στρατηγικές για την επιτάχυνση της υποβάθμισης των εξαρτημάτων της κυψέλης και κατά συνέπεια και της απόδοσης της. Πιο συγκεκριμένα, οι μέθοδοι αυτοί συνοψίζονται στον πίνακα 7.2

Πίνακας 7.1. Οι πιο σημαντικοί τρόποι αποτυχίας των συστατικών στοιχείων των κυψελίδων καυσίμου τύπου PEM [1]

Component	Failure modes	Causes
Membrane	Mechanical degradation	Mechanical stress due to non-uniform press pressure; inadequate humidification or penetration of the catalyst particles; fluoride loss
	Thermal degradation	Thermal stress; drying of membrane
	Chemical/electrochemical degradation	Trace metal contamination (foreign cations, such as Ca^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Na^+ , K^+ , and Mg^{2+}); radical attack (e.g., peroxy and hydroperoxy)
Catalyst/Catalyst layer	Loss of activation; Conductivity loss; Decrease in mass transport rate of reactants; Loss of reformate tolerance; Decrease in control of water management	Sintering or dealloying of electrocatalyst; Corrosion of electrocatalyst support; Mechanical stress; Contamination; Change in hydrophobicity of materials due to Nafion or PTFE dissolution
GDL	Decrease in mass transport; Conductivity loss; Decrease in control of water management	Degradation of backing material, Mechanical stress (e.g., freeze/thaw cycle); Corrosion; Change in hydrophobicity of materials
Bipolar plates	Conductivity loss; Fracture/deformation	Corrosion; Oxidation; Mechanical stress
Sealing gasket	Mechanical failure	Corrosion; mechanical stress

Πίνακας 7.2. Επιταχυνόμενες τεχνικές για την ανάλυση του χρόνου ζωής των κυψελών τύπου PEM [1]

Component	Methods
Fuel cell/stack	Open circuit voltage (OCV); dynamic load cycling; thermal cycling; reduced/variable humidity; fuel or oxidant contaminants; fuel or oxidant starvation
Membrane	OCV at reduced humidity for chemical stability; RH cycling for mechanical degradation
Catalyst/catalyst layer	Potential cycles; acid washing; elevated temperature; fuel or oxidant contaminants
GDL	Chemical oxidation in H_2O_2 ; elevated potential; low humidity
Bipolar plates	Press-stress; acid treatment; potential cycling; temperature cycling
Sealing gasket	Temperature; acid treatment; deformation/press-stress

Τώρα που οι προδιαγραφές για την πυκνότητα ισχύος των κυψελών καυσίμου τύπου PEM για την χρήση τους τόσο σε κινητές όσο και σε σταθερές εφαρμογές έχουν σχεδόν επιτευχθεί, το επίκεντρο της έρευνας και ανάπτυξης των PEM είναι η στροφή, όπως ήδη αναφέραμε παραπάνω, προς τις λοιπές προϋποθέσεις για την επιτυχή εισαγωγή τους ως βιώσιμα προϊόντα, δηλαδή το κόστος και η αντοχή. Η μακροπρόθεσμη λειτουργία των PEM έχει αποδειχθεί, αλλά κυρίως για τις κυψέλες καυσίμου που περιέχουν υψηλό φορτίο ευγενών μετάλλων, και κάτω από σχετικά ιδανικές συνθήκες. Ωστόσο, ειδικά για την χρήση τους στην αυτοκινητοβιομηχανία, οι κυψέλες τύπου PEM πρέπει να λειτουργούν σε ένα ευρύ φάσμα των συνθηκών, οι οποίες ενδέχεται να επηρεάσουν αρνητικά την αντοχή και διάρκεια ζωής. Το θέμα του κόστους και της αντοχής, που συνδέεται στενά από τη μείωση του κόστους, συνδέεται με τη χρήση λιγότερης ποσότητας υλικών σε συνδυασμό με το μειωμένο κόστος τους, π.χ. μείωση της περιεκτικότητας της Pt ή χρήση λεπτότερων μεμβρανών [2].

Στην συνέχεια θα ακολουθήσει η κατηγοριοποίηση αυτών των μακράς διάρκειας πειραμάτων, με έμφαση στην περιγραφή των μηχανισμών υποβάθμισης των δομικών στοιχείων που χρησιμοποιούνται στην σύνθεση της κυψελίδας καυσίμου τύπου PEM. Στόχος των παραπάνω είναι η αξιολόγηση των μηχανισμών που επηρεάζουν τα επιμέρους εξαρτήματα, του τρόπου με τον οποίο ενισχύεται η μετριάζεται η υποβάθμιση από της συνθήκες λειτουργίας και των διαθέσιμων εργαλείων για τον εντοπισμό και την ποσοτικοποίηση της υποβάθμισης.

Στο κεφάλαιο αυτό δίνεται έμφαση στις κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης χαμηλών και μεσαίων θερμοκρασιών ($\leq 120^{\circ}\text{C}$), που περιέχουν υπερφθοριωμένες, ένυδρες πολυμερικές μεμβράνες και ηλεκτρόδια με βάση καταλύτες Pt/C.

7.2 Συνήθη Προβλήματα Κατά Την Λειτουργία Των PEMFC

7.2.1 Προβλήματα Στην Μεμβράνη

7.2.1.1 Λειτουργία και απαιτήσεις της μεμβράνης

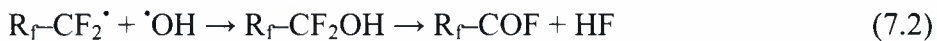
Η μεμβράνη όπως έχει πολλάκις αναφερθεί μέχρι τώρα λειτουργεί σαν αγωγός των πρωτονίων από την άνοδο στην κάθοδο, σαν διαχωριστής των αέριων αντιδρώντων, και σαν ηλεκτρικός μονωτής. Κατά την διάρκεια ζωής της κυψέλης,

αυτές οι λειτουργίες της μεμβράνης θα πρέπει να παραμένουν αναλλοίωτες, κάτι που σημαίνει ότι η πρωτονιακή αγωγιμότητα πρέπει να είναι στο εύρος των 0.1 S/cm και η διαπερατότητα της στα αέρια να είναι η ελάχιστη δυνατή ($<10^{-12}$ mol H₂/cm*sec*kPa και $<10-11$ mol O₂/cm*sec*kPa) [3]. Για την ηλεκτρονική αντίσταση, δεν υπάρχουν σαφείς προδιαγραφές, το βραχυκύκλωμα δεν είναι γενικά πρόβλημα, εκτός από τις αποτυχίες κατασκευής.

7.2.1.2 Μηχανισμοί Υποβάθμισης Της Μεμβράνης

7.2.1.2.1 Χημική προσβολή από τις ελεύθερες ρίζες

Η χημική υποβάθμιση αποτελεί την μεγαλύτερη αιτία αστοχίας της μεμβράνης τύπου PFSA. Θεωρείται ότι οι ελεύθερες ρίζες του υδροξυλίου (·OH) και του υπεροξυλίου (·OOH) προσβάλουν το πολυμερές και τις ομάδες που εξακολουθούν να περιέχουν υπολείμματα υδρογόνου (H-groups). Ο χαρακτηρισμός με XPS [4] έδειξε ότι κατά την διάρκεια της λειτουργίας της μεμβράνης, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ άνθρακα, φθορίου και οξυγόνου μεταβάλλονται. Ένα παράδειγμα που δίνεται από τον Curtin και τους συνεργάτες του [5] είναι η προσβολή από ρίζες υδροξυλίου στην καρβοξυλικές ομάδες:



Κατά τα τελευταία χρόνια χημικά τροποποιημένες μεμβράνες έχουν αναπτυχθεί από την dupont, οι οποίες παρουσιάζουν πολύ χαμηλότερα ποσοστά αποδέσμευσης του φθορίου και επιπλέον μεγαλύτερη διάρκεια ζωής [5]. Σε αυτά τα τροποποιημένα πολυμερή, ο αριθμός των δραστικών τελικών ομάδων έχει μειωθεί με την διενέργεια μιας εναλλακτικής οδού σύνθεσης.

Για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα η υπόθεση ήταν ότι οι ρίζες σχηματίζονται στην κάθοδο κατά την αντίδραση της μείωσης του οξυγόνου, π.χ. από H₂O₂ που σχηματίζεται σε μικρές ποσότητες κατά τη διάρκεια της ORR [6], ή από την αποσύνθεση του H₂O₂ που σχηματίστηκε στην άνοδο, ως αποτέλεσμα της διαπερατότητας του οξυγόνου από την κάθοδο στην άνοδο [7]. Για τις ελεύθερες ρίζες που σχηματίζονται από το H₂O₂, απαιτείται η παρουσία οξειδωμένων ιόντων μετάλλου, όπως του Fe²⁺. Θεωρήθηκε ότι τα ιόντα που προκαλούν την μόλυνση

προκαλούν και τον σχηματισμό των ελεύθερων ριζών. Αυτό έχει οδηγήσει στη χρήση της δοκιμής Φέντον, όπου Fe^{2+} , H_2O_2 και το πολυμερές αναμειγνύονται και το προϊόν οδηγείται προς ανάλυση.

Πρόσφατα, ωστόσο, παρουσιάστηκαν αποδείξεις που δείχνουν ότι το κίνητρο για την χημική προσβολή μπορεί επίσης να παρέχεται από ρίζες που σχηματίζονται στην καταλυτική αντίδραση του υδρογόνου με το οξυγόνο παρουσία πλατίνας, χωρίς απαραίτητα τον σχηματισμό ενδιάμεσων ενώσεων H_2O_2 [8-14]. Στην πραγματικότητα, σε μία κυψέλη καυσίμου σε λειτουργία, η λεγόμενη άμεση ριζική οδός είναι πιο σημαντική από την H_2O_2 οδό, καθώς η ενεργότητα του καταλύτη Pt/C ως αντιδραστήριο στην αντίδραση fenton είναι περιορισμένη [15, 12]. Σύμφωνα με την άμεση ριζική οδό, ευνοϊκές συνθήκες για την υποβάθμιση της μεμβράνης δεν δημιουργούνται μόνο στην κάθοδο (crossover από το H_2) ή στην άνοδο (cross-over του O_2), αλλά και στη μεμβράνη όταν σωματίδια πλατίνας εναποτίθενται σε αυτή σαν αποτέλεσμα της υποβάθμισης του ηλεκτροδίου [13, 16-18]. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο LaConti και οι συνεργάτες του, έχουν ήδη αναφέρει υποβάθμιση των πολυστυρενικών σουλφονικών οξέων σε μίγμα υδρογόνου, οξυγόνου και πλατίνας [7]. Με βάση αυτά τα αποτελέσματα έχουν προταθεί βιβλιογραφικά αντικαταστάσεις στις δοκιμές Fenton [8, 9].

Ο ακριβής μηχανισμός της άμεσης ριζικής οδού δεν έχει καθοριστεί ακόμη. Μελέτες για την χημική υποβάθμιση της μεμβράνης έχουν δείξει ότι οι συνθήκες που οδηγούν σε αυξημένη προσβολή των ελεύθερων ριζών στις PFSA περιλαμβάνουν την υψηλή θερμοκρασία (ειδικά πάνω από 90°C), την χαμηλή υγρανση, την υψηλή πίεση του αερίου, την χρήση καθαρού υδρογόνου και οξυγόνου και την υψηλής τάση των κελιών [19]. Ο ρόλος της σχετικής υγρασίας, του δυναμικού και του πάχους της μεμβράνης εξακολουθεί να αποτελεί αντικείμενο μελέτης [20, 8, 10, 11, 13]. Πρόσφατα αποτελέσματα δείχνουν ότι η κατάσταση της επιφάνειας του καταλύτη μπορεί να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο [11].

Χημική προσβολή από ρίζες $\cdot\text{OOH}$ και $\cdot\text{OH}$ έχει επίσης επιπτώσεις στις εν μέρει ή μη-φθοριομένες μεμβράνες, όπως φάνηκε από το τεστ του Fenton. Παρατηρήθηκε ότι οι μη-φθοριομένες μεμβράνες (όπως η μεμβράνη Peek) παραμένουν ανεπηρέαστες, αλλά ισχυρή υποβάθμιση παρατηρήθηκε στον σουλφονικό δεσμό. Επίσης, στην περίπτωση αυτή, η χρήση της δοκιμής fenton είναι υπό αμφισβήτηση, διότι σταθερή απόδοση για 4000 ώρες λειτουργίας έχει ληφθεί από μεμβράνες που δεν επέζησαν από δοκιμή fenton [21]. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η

διαπερατότητα του αερίου είναι συνήθως μικρότερη στις μεμβράνες υδρογονανθράκων, από ότι στις μεμβράνες PFSA [22].

7.2.1.2.2 Μηχανική Αστοχία

Αν και οι μηχανικές ιδιότητες των πιο συχνά χρησιμοποιούμενων μεμβρανών Nafion[®], όπως η αντοχή σε εφελκυσμό και διάτμηση και αντίσταση σε διάτρηση είναι αρκετά ικανοποιητικές, η χρήση πολύ μικρών μεμβρανών (25 μm) απαιτεί μια καλά ελεγχόμενη κατασκευή του MEA. Πόροι και ξένα σώματα εισάγονται κατά την διάρκεια κατασκευής του MEA που μπορούν να δημιουργήσουν ρωγμές, με αποτέλεσμα την μείωση του χρόνου ζωής του.

Μη ομοιόμορφη πίεση επαφής [7], υψηλή διαφορική αρχική πίεση αερίου πάνω στην μεμβράνη, σημεία διάτρησης όπως και κόπωσης από τις τάσεις που δρουν κατά τη διάρκεια του θερμοκρασιακού κύκλου και του κύκλου υγρασίας (temperature and humidity cycling) [23, 24], μπορούν να οδηγήσουν σε μηχανική αστοχία της μεμβράνης. Ο Tang και οι συνεργάτες του βρήκαν ότι ο κύκλος της σχετικής υγρασίας στις μεμβράνες NR111 από υδαρή κατάσταση σε 25% σχετική υγρασία και επίσης ο κύκλος της θερμοκρασίας με σχετική υγρασία 100%, μπορεί να οδηγήσει σε αρκετά μεγάλες τάσεις που ξεπερνούν το όριο διαρροής της μεμβράνης (1.5 MPa) και κατά συνέπεια προκαλούν μείωση του πάχους της μεμβράνης, αύξηση της διαπερατότητας του υδρογόνου και πλαστική παραμόρφωση [25].

Έχει δημοσιευτεί ότι η ενίσχυση της μεμβράνης με πορώδες πολυαιθυλένιο ή PTFE [24, 26], ενισχύει την διαστατική σταθερότητα και μειώνει την τάση συρρίκνωσης της μεμβράνης κατά την διάρκεια της ξήρανσης. Ενισχυμένες μεμβράνες δείχνουν να είναι πιο σταθερές, δηλαδή εμφανίζουν μικρότερη μείωση του OCV [36] και μεγαλύτερο χρόνο ζωής σε υψηλή θερμοκρασία και χαμηλή υγρασία.

Η μηχανική αστοχία μπορεί να ενισχυθεί από την χημική υποβάθμιση όπως δείχθηκε από τους Cleghorn και Kolde [27]. Το μοντέλο Primea 57 απέτυχε μετά από 12,000 κύκλους (wet-dry cycles) διάρκειας συνολικά 300 ωρών σε αδρανή ατμόσφαιρα N₂ και μετά από 2,000 κύκλους διάρκειας 50 ωρών, εξαιτίας απότομης αύξησης στην διαπερατότητα του υδρογόνου. Νέες ενισχυμένες δομές διαρκούν περισσότερο από 64,000 κύκλους, συνολικής διάρκειας 1,600 ωρών σε αδρανή ατμόσφαιρα. Η δοκιμή δεν έλαβε τέλος με αστοχία και έδειξε δεκαπλάσια αύξηση του χρόνου ζωής του MEA.

7.2.1.2.3 Μόλυνση Από Ιονικά Είδη

Οι μεταλλικοί διπολικοί δίσκοι, οι υγραντήρες, οι σωληνώσεις, ο αέρας μπορούν να είναι πηγές ιόντων που προκαλούν μόλυνση της μεμβράνης. Η σουλφονικές περιοχές εμφανίζουν ισχυρότερη έλξη στα μεταλλικά ιόντα, εκτός του Li^+ , από ότι στα πρωτόνια, οδηγώντας σε ανταλλαγή των πρωτονίων από το ιόν του μετάλλου όταν υπάρχει. Υπάρχει συμφωνία στην επίδραση μιας τέτοιας μόλυνσης, άμεση ή έμμεση [7, 28]. Η άμεση επίδραση είναι η μείωση της πρωτονιακής αγωγιμότητας, η οποία είναι ανάλογη της μείωση της πρωτονιακής συγκέντρωσης. Σημειωτέον ότι τα ιόντα του μετάλλου συνεισφέρουν στην ιονική αγωγιμότητα, όχι όμως και στην πρωτονιακή αγωγιμότητα κάτι που καθορίζει τις ωμικές απώλειες σε μία κυψελίδα καυσίμου. Η έμμεση επίδραση προκύπτει από την μειωμένη υδροφιλικότητα των μεταλλικών ιόντων σε σύγκριση με αυτή των πρωτονίων, κάτι που μπορεί να οδηγήσει σε μερική ξήρανση της μεμβράνης, όπως και στην μείωση της πρωτονιακής αγωγιμότητας. Έχει ακόμα προταθεί στην βιβλιογραφία ότι τα ιόντα των μετάλλων δηλητηριάζουν το καταλυτικό στρώμα [28], αυξάνοντας το ρυθμό παραγωγής υπεροξειδίου του υδρογόνου και τον σχηματισμό ελεύθερων ριζών, με αποτέλεσμα την χημική υποβάθμιση.

7.2.1.2.4 Μεταβολή της μορφολογίας της μεμβράνης τύπου Nafion[®]

Η απώλεια νερού από την μεμβράνη είναι γνωστό ότι οδηγεί σε σχεδόν άμεση απώλεια της απόδοσης της κυψέλης, εξαιτίας της ισχυρής σχέσης μεταξύ της αγωγιμότητας της μεμβράνης και του περιεχομένου της σε νερό. Αυτή η σχέση είναι γενικά αναστρέψιμη στην φύση, αν και η ενυδάτωση της μεμβράνης στην αρχική της κατάσταση είναι δύσκολη, εξαιτίας της συρρίκνωσης των υδρόφιλων τομέων κατά την διάρκεια της ξήρανσης.

Ο χαρακτηρισμός με XRD [4] δείχνει ότι κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της κυψέλης, ο βαθμός κρυσταλλικότητας της μεμβράνης αλλάζει, ειδικά σε σχετικά ξηρές συνθήκες. Πιστεύεται ότι ο υψηλός βαθμός κρυσταλλικότητας αντιστοιχεί σε ανοιχτά, ενυδατωμένα κανάλια ιόντων. Όταν τα κανάλια αυτά καταρρεύσουν τότε ο βαθμός κρυσταλλικότητας μειώνεται.

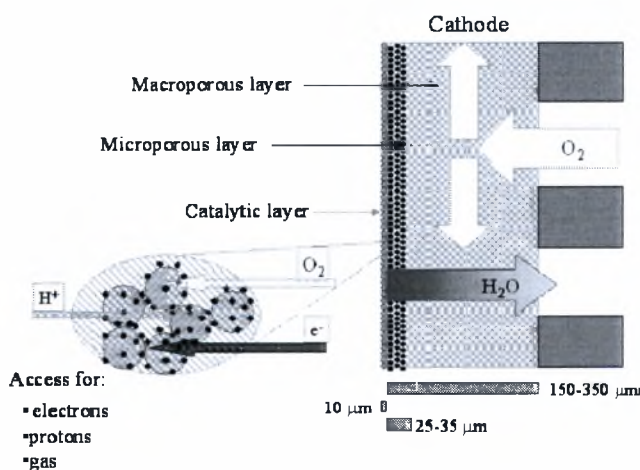
Η επίδραση του παγωμένου νερού στις ιδιότητες της μεμβράνης έχουν ερευνηθεί από διάφορα ινστιτούτα [30-34]. Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι περίπου το 90% του νερού μπορεί να παγώσει, αλλά κάποια ποσότητα νερού δεν παγώνει. Η θερμοκρασία που παγώνει έχει παρατηρηθεί ότι ποικίλει ανάλογα με το

περιεχόμενο σε νερό. Ωστόσο, βρέθηκε ότι οι κύκλοι ψύξης – απόψυξης δεν οδηγούν σε αναντιστρεπτές μεταβολές. Ο McDonald και οι συνεργάτες του μελέτησαν την μεμβράνη N112 που υποβλήθηκε σε 385 κύκλους ψύξης – απόψυξης σε ένα εύρος θερμοκρασιών από -40 έως 80 °C [33]. Τα υλικά αυτά ήταν σε σχετικά ξηρή κατάσταση. Οι μελέτες αυτές δεν έδειξαν σοβαρή χημική και φυσική καταστροφή. Η σκληρότητα των μεμβρανών έδειχνε να μειώνεται ελάχιστα, όπως επίσης και η διαπερατότητα της μεμβράνης στο οξυγόνο.

7.2.2 Προβλήματα στα ηλεκτρόδια

7.2.2.1 Λειτουργία και απαιτήσεις των ηλεκτροδίων

Τα συμβατικά ηλεκτρόδια των PEMFC αποτελούνται από διάφορες διακριτές φάσεις: τον καταλύτη που συντίθεται από μια περιοχή υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα σαν στήριξη του καταλυτικού φορτίου από νανοσωματίδια πλατίνας, που είναι αναμεμιγμένα με ιονομερές υλικό, σχηματίζοντας έτσι το καταλυτικό στρώμα. Αυτό το λεπτό καταλυτικό στρώμα, το φορτίο πλατίνας της τάξης του 0.4 mg/cm^2 , εφαρμόζεται μεταξύ της μεμβράνης και του στρώματος διάχυσης των αερίων, το οποίο αποτελείται από μακροπορώδες ύφασμα ή χαρτί άνθρακα, και από ένα λεπτό μικροπορώδες στρώμα διάχυσης αερίων (MPL).



Σχήμα 7.1. Εγκάρσια διατομή του ηλεκτροδίου.

Για μια γρήγορη καταλυτική αντίδραση, είναι αναγκαία η ελεύθερη πρόσβαση των αερίων, των ηλεκτρονίων, των πρωτονίων και του νερού. Παρακάτω, μελετώνται οι μηχανισμοί υποβάθμισης των επιμέρους τμημάτων του ηλεκτροδίου

7.2.2.2 Μηχανισμοί Υποβάθμισης Του Ηλεκτροδίου

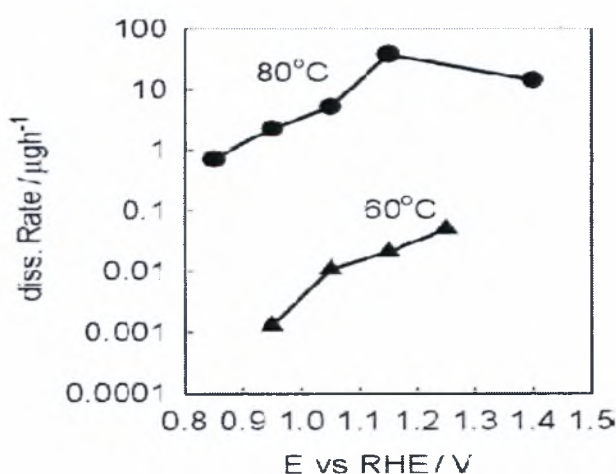
7.2.2.2.1 Αποδόμηση της πλατίνας και ανάπτυξη σωματιδίων στα PEMFC

Η απώλεια ενεργούς ηλεκτροχημικής επιφάνειας (ECSA) είναι μια κύρια πηγή υποβάθμισης. Αρκετές μελέτες έχουν παρατηρήσει την ανάπτυξη των σωματιδίων της πλατίνας σαν αποτέλεσμα της αποδόμησης της στην φάση της μεμβράνης [35, 36, 37]. Η θερμοδυναμική προβλέπει πλήρη αποδόμηση της πλατίνας σε όξινα μέσα, που αυξάνεται ραγδαία στην περιοχή του δυναμικού 0.85 – 0.95 V ως προς το δυναμικό του αντιστρεπτού ηλεκτροδίου υδρογόνου (RHE) [38], σύμφωνα με την αντίδραση:

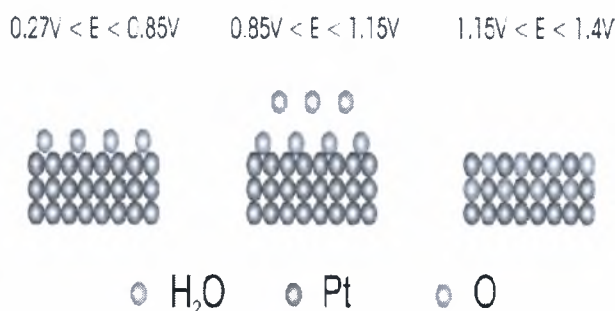


Αυτή η συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί για το φύλλο πλατίνας σε περιβάλλον φωσφορικού οξέος στην υψηλή θερμοκρασία των 196 °C [39]. Το δυναμικό ηλεκτροχημικής ισορροπίας της αποδόμησης της πλατίνας μειώνεται με το μέγεθος των σωματιδίων [40]. Κατά συνέπεια μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ισορροπίας της πλατίνας (Pt^{2+}) λαμβάνονται για τον καταλύτη Pt/C στους 80 °C από ότι έχει προβλεφθεί για τον κύριο όγκο της πλατίνας [35].

Στο σχήμα 7.2 φαίνεται ο ρυθμός αποδόμησης της πλατίνας σε σχέση με το δυναμικό αποδόμησης και την θερμοκρασία λειτουργίας. Η σύσταση του στρώματος της επιφάνειας της πλατίνας σαν συνάρτηση του δυναμικού δίνεται στο Σχήμα 7.3.



Σχήμα 7.2. Ρυθμός αποδόμησης της πλατίνας σε σχέση με το δυναμικό αποδόμησης και την θερμοκρασία λειτουργίας.



Σχήμα 7.3. Σύσταση του στρώματος της επιφάνειας της πλατίνας σαν συνάρτηση του δυναμικού.

Ο Nagy [41] σαρώνοντας την επιφάνεια με ακτίνες x επιβεβαίωσε τον σχηματισμό ενός «δέρματος» οξυγόνου σε δυναμικά λειτουργίας μεγαλύτερα του 1.2 V, με τα άτομα της πλατίνας να αντικαθιστούν τα άτομα του οξυγόνου σε υψηλότερα δυναμικά. Η συμπεριφορά αυτή οδηγεί σε αποσύνθεση της επιφάνειας της πλατίνας. Ο σχηματισμός οξειδίων σχετίζεται με την παρατήρηση ότι ο κύκλος δυναμικού (potential cycling) ενισχύει την αποδόμηση της πλατίνας από το καταλυτικό στρώμα.

Ο Kawahara και οι συνεργάτες του μελέτησαν την αποδόμηση της πλατίνας κατά την διάρκεια του κύκλου με εκτός πεδίου ανάλυση (*ex situ*) [42, 43]. Είναι γνωστό από την βιβλιογραφία από τις αρχές της δεκαετίας του 1990 ότι οι γρήγοροι κύκλοι οδηγούν σε παραγωγή οξειδίων τα οποία είναι δύσκολο να μειωθούν. Η μείωση αυτών των οξειδίων, τα οποία συχνά καλούνται β-οξείδια (*b-oxides*) [44, 45], συνοδεύεται από την αποδόμηση της πλατίνας [46].

Είτε διαμέσου διάχυσης (κατιόντα), είτε εξαιτίας του ηλεκτρικού πεδίου (ανιόντα), η πλατίνα ταξιδεύει προς την πλευρά της ανόδου στην μεμβράνη [47]. Ωστόσο, η αποδομημένη πλατίνα μέσα στην ιονομερή φάση μπορεί ακόμα να εναποτεθεί εκ νέου σε άλλα μεγαλύτερα σωματίδια της καθόδου, εξαιτίας του δυναμικού ισορροπίας της αποδόμησης σε αυτές τις θέσεις [48].

Σε πρόσφατες μελέτες των PEM βρέθηκε ότι το δυναμικό και η αυξανόμενη υγρασία ενισχύουν την ανάπτυξη του σωματιδίου [49, 50], κάτι που ευνοεί τον μηχανισμό αποδόμησης / επανατοποθέτησης. Τέλος, η διάβρωση του άνθρακα μπορεί να επηρεάσει την ανάπτυξη των σωματιδίων, κάτι που θα φανεί στην επόμενη υποενότητα.

7.2.2.2.2 Οξείδωση του Άνθρακα του Καταλύτη

Ο μηχανισμός της ηλεκτροχημικής οξείδωσης του άνθρακα είναι γνωστός από την δεκαετία του 1970 και 1980. Θερμοδυναμικά, ο άνθρακας (υπό την μορφή

γραφίτη) μπορεί να οξειδωθεί ηλεκτροχημικά σε CO₂ σε χαμηλές τιμές του δυναμικού δίνεται από την αντίδραση:



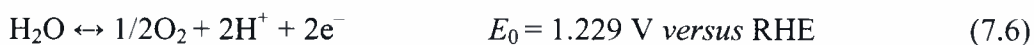
Εξαιτίας της αργής κινητικής αυτών των αντιδράσεων, ο άνθρακας μπορεί ακόμα να χρησιμοποιείται στις κυψέλες καυσίμου [51]. Η ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που σχηματίζεται είναι ανάλογη με το συνολικό μήκος των δύο διαστάσεων των ορίων των κόκκων μεταξύ των σωματιδίων πλατίνας και του στηρίγματος του άνθρακα [52]. Η επίδραση της πλατίνας στην οξείδωση του άνθρακα δεν είναι τόσο σαφής για θερμοκρασίες των 50 °C και άνω. Χρησιμοποιώντας τοπική σάρωση των εκπομπών με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (FE-SEM), προς εξέταση ενός ηλεκτροδίου τύπου HOPG (highly oriented pyrolytic graphite), με νανοσωματίδια πλατίνας στο πάνω μέρος της επιφάνειάς του, ο σχηματισμός του διοξειδίου του άνθρακα βρέθηκε κυρίως γύρω από τα σωματίδια της πλατίνας. Η παραπάνω ανάλυση είναι αρκετά ενδιαφέρουσα διότι τα σωματίδια αυτά της πλατίνας δεν είχαν αποκολληθεί από την επιφάνεια παρά την οξείδωση του άνθρακα και τον σχηματισμό φυσαλίδας.

Η θερμική υποβάθμιση του άνθρακα και της πλατίνας που υποστηρίζεται από τον άνθρακα στον αέρα σε υψηλές θερμοκρασίες έχει μελετηθεί από τον Stevens [53]. Στα φορτία πλατίνας που χρησιμοποιούνται σε καταλύτες εμπορικών PEMFC, 40% wt και πάνω, η απώλεια του άνθρακα στην μικρότερη πειραματική θερμοκρασία των 125°C, ήταν της τάξης του 15% μετά από 1000 ώρες.

Ωστόσο, η ύγρανση του αέρα ουσιαστικά ενισχύει την θερμικό ρυθμό διάβρωσης του άνθρακα, παρέχοντας πρόσθετη διαδρομή για την χημική οξείδωση διαμέσου της άμεσης αντίδρασης με το νερό [54, 55]. Σε αυτές τις μελέτες, ο ρυθμός διάβρωσης βρέθηκε επίσης να είναι μεγαλύτερος για μεγαλύτερες επιφάνειες άνθρακα, κάτι που αποδίδεται σε καλύτερη διασπορά των σωματιδίων της πλατίνας σε αυτό το υλικό.

7.2.2.2.3 Ηλεκτροχημική Διάσπαση του Νερού

Η ηλεκτροχημική διάσπαση του νερού λαμβάνει χώρα σε δυναμικά στο ηλεκτρόδιο μεγαλύτερα του 1.5 V *versus* RHE:



Στην κάθοδο αυτό δεν θα είναι επιβλαβές, αν και μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό ρωγμών. Όταν όμως το οξυγόνο αυτό δημιουργείται στην άνοδο, αντιδρά με το υδρογόνο και μπορεί να οδηγήσει σε πολύ σοβαρή καταστροφή.

7.2.2.2.4 Υποβάθμιση του ιονομερούς

Το ιονομερές στο ηλεκτρόδιο είναι ευαίσθητο στους ίδιους μηχανισμούς υποβάθμισης με την μεμβράνη. Σε αντίθεση με την μεμβράνη, το ιονομερές είναι σε κατάσταση που είναι περισσότερο ευδιάλυτο από ότι η μεμβράνη τύπου Nafion, η οποία ξεκινά να διαλύεται όταν το νερό έχει θερμοκρασία 210°C και πίεση 68 atm, και βρίσκεται εντός αυτού πάνω από 2 ώρες. Σαν αποτέλεσμα της υποβάθμισης του ιονομερούς, η διεπιφάνεια μεταξύ καταλύτη και ιονομερούς χάνεται, με αποτέλεσμα την μείωση της ηλεκτροχημικά ενεργούς επιφάνειας του ηλεκτροδίου. Καθώς το ιονομερές λειτουργεί σαν «συνδετήρας» στο ηλεκτρόδιο, έχει ισχυρό αντίκτυπο στην ιοντική και ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα του ηλεκτροδίου. Η δομική αστάθεια εξαιτίας της αποδόμησης του ιονομερούς, σε μακράς διάρκειας έκθεση σε συνθήκες υψηλής υγρασίας, μπορεί να αλλάξει τις ηλεκτρικές ιδιότητες της κυψέλης και να οδηγήσει σε πτώση της απόδοσης της.

7.2.3 Υποβάθμιση του Στρώματος Διάχυσης των Αερίων (GDL) και του Μικροπορώδους Στρώματος (MPL)

Το GDL και το MPL είναι υπεύθυνα για την μεταφορά της αέριας φάσης, την ηλεκτρική αγωγιμότητα, την μεταφορά θερμότητας και την αφαίρεση του νερού. Το GDL είναι ένα μακροπορώδες στρώμα που αποτελείται από ίνες άνθρακα, συνήθως ύφασμα ή χαρτί, που είναι ως ένα βαθμό υδρόφοβες με την επίστρωση τους με Teflon (PTFE). Το MPL, που τοποθετείται μεταξύ του GDL και του καταλυτικού στρώματος, περιέχει σωματίδια γραφίτη και Teflon σαν συνδετικό μέσο. Σε αντίθεση με τον γραφίτη στο καταλυτικό στρώμα, ο γραφίτης στο μικροπορώδες στρώμα δεν είναι ευαίσθητος σε ηλεκτροχημική διάβρωση και δεν περιέχει πλατίνα που θα μπορούσε να επιταχύνει τις αντιδράσεις οξειδωσης, αλλά δεν μπορεί να αποκλειστεί η χημική οξείδωση της επιφάνειας από το νερό ή ακόμα από την απώλεια άνθρακα εξαιτίας της οξείδωσης του μονοξειδίου του άνθρακα ή του διοξειδίου [53, 55]. Αυτό οδηγεί σε αύξηση της υδροφιλικότητας του MPL.

Το αποτέλεσμα αυτών των μηχανισμών υποβάθμισης είναι ότι τόσο το GDL όσο και το MPL χάνουν τον υδροφοβικό χαρακτήρα τους [56, 57, 58], και ότι η δομή των πόρων των υλικών χάνεται. Και τα δυο αυτά φαινόμενα μπορούν να έχουν ουσιαστική επίδραση το περιεχόμενο σε νερό που μπορούν να δεχτούν στους πόρους τους όπως και στις ιδιότητες της μεταφοράς μάζας εντός αυτών. Η αύξηση του περιεχομένου των GDL και MPL σε νερό, εμποδίζει την μεταφορά των αερίων, αφού οι πόροι που έχουν σχεδιαστεί για την μεταφορά των αερίων έχουν μπλοκαριστεί από το νερό.

Οι ιδιότητες του στρώματος διάχυσης αερίων μπορούν επίσης να αλλάξουν από την μηχανική υποβάθμιση σαν αποτέλεσμα των δυνάμεων συμπίεσης που αναπτύσσονται στην κυψέλη. Οι Lee και Mérida κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι θλιπτικές τάσεις αυξάνονται με την εφαρμογή πίεσης αλλά ακόμα περισσότερο με την αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας [59]. Ιδιότητες όπως η ηλεκτρική αντίσταση, η γωνία επαφής της επιφάνειας, η αντίσταση σε κάμψη και το πορώδες δεν επηρεάζονται. Ωστόσο, βρέθηκε ότι η μεταφερόμενη ροή του αέρα διαμέσου του GDL μπορεί να οδηγήσει σε απώλεια υλικού.

7.2.4 Αντοχή των διπολικών Δίσκων

Ο διπολικός δίσκος λειτουργεί σαν διαχωριστής μεταξύ των δύο παρακείμενων κελιών. Άγει το ηλεκτρικό ρεύμα μεταξύ των δύο κελιών, διαχωρίζει τα αέρια και παρέχει τα πεδία ροής των αντιδρώντων αερίων και του ψυκτικού μέσου (στις περισσότερες των περιπτώσεων αυτό είναι σε υγρή μορφή. Όσον αφορά την ηλεκτρική αγωγιμότητα των διπολικών δίσκων, η αντίσταση επαφής είναι πιο σημαντική από την αντίσταση του κυρίως όγκου τους, ιδίως όσον αφορά την μακροπρόθεσμη συμπεριφορά τους.

Η απελευθέρωση ρυπαντών από τους διπολικούς δίσκους είναι ένα χαρακτηριστικό που μπορεί να καθορίσει σε μεγάλο βαθμό την διάρκεια ζωής της κυψελίδας καυσίμου. Ωστόσο, αν και δεν επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες του ίδιου του διπολικού δίσκου, οδηγεί σε δηλητηριασμό της μεμβράνης και του καταλύτη. Για τις μεμβράνες Nafion 117 (πάχους 175 μm), υπολογίστηκε ότι όταν χρησιμοποιούνται μεταλλικοί διπολικοί δίσκοι, η αποδεκτή συνολική απελευθέρωση κατιόντων είναι της τάξης των $8 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$, κατά τη διάρκεια του συνολικού χρόνου ζωής των 5,000 ωρών, περιορίζοντας την ανταλλαγή πρωτονίων στην μεμβράνη κατά 5% [60]. Στις μέρες μας η χρήση λεπτότερων μεμβρανών οδηγεί στην

μείωση της ποσότητας που επιτρέπεται να απελευθερωθούν σε 3×10^{-7} mol/cm², κατά την διάρκεια του συνολικού χρόνου ζωής του κελιού.

Όταν σαν υλικό κατασκευής των δίσκων χρησιμοποιείται ο γραφίτης η απελευθέρωση ρυπαντών δεν αποτελεί πρόβλημα. Για τους μεταλλικούς διπολικούς δίσκους, η σταθερότητα εξαρτάται από την φύση του μετάλλου, το δυναμικό και την σχετική υγρασία. Η διάβρωση των διπολικών δίσκων λαμβάνει χώρα όταν το υλικό του δίσκου οξειδώνεται στο δυναμικό που εκτίθεται, και η επιφάνεια του στρώματος του οξειδίου είναι διαλυτή στο μέσο στο οποίο βρίσκεται. Το μέσο δεν είναι πάντοτε επαρκώς καθορισμένο. Όταν βρίσκεται σε άμεση επαφή με της ηλεκτροκαταλυτική μεμβράνη, αυτή η επαφή μπορεί να οδηγήσει σε απ' ευθείας ανταλλαγή κατιόντων με τα πρωτόνια του ηλεκτρολύτη. Από την άλλη, το νερό που παράγεται στην κυψελίδα περιέχει ιόντα, που προέρχονται από τα ηλεκτρόδια και τη μεμβράνη. Έχει μετρηθεί ότι το νερό αυτό έχει ένα pH περίπου 4 [61], που μπορεί να θεωρηθεί σχετικά μέτρια διαβρωτικό.

7.2.5 Στεγανωτικά

Οι συστοιχίες κυψελών καύσιμου περιέχουν σταγανωτικά στην πλευρά του ΜΕΑ όπως επίσης και στην πλευρά του ψυκτικού μέσου των διπολικών δίσκων. Όχι μόνο εμποδίζουν την διαρροή των αερίων και των ψυκτικών αλλά λειτουργούν και σαν ηλεκτρικός μονωτής. Τα φαινόμενα υποβάθμισης που συνδέονται με τα στεγανωτικά δεν αναφέρονται μόνο την απώλεια λειτουργικότητας, αλλά και με την διαρροή συστατικών του στεγανωτικού που μπορεί να μολύνουν την μεμβράνη. Τα φαινόμενα αυτά κατά γενική ομολογία είναι ελάχιστα κατανοητά και γι' αυτό και υπάρχει ελάχιστη βιβλιογραφία μελέτης της υποβάθμισης των στεγανωτικών [62 – 65].

Το βάρος του στεγανωτικού αλλάζει, απελευθερώνοντας ρυπαντές που χρησιμοποιούνται σαν δείκτες για την συμβατότητα των στεγανωτικών. Η εταιρεία Dow Corning [62] χρησιμοποίησε ελαστομερή από σιλικόνη σαν στεγανωτικά. Η σταθερότητα ενάντια στα ψυκτικά δεν ήταν πρόβλημα για αυτά τα ελαστομερή από σιλικόνη, ωστόσο υπήρχε πρόβλημα σταθερότητας της σύνδεσης του κελιού. Η έκθεση του στεγανωτικού υλικού σε μίγμα διαφόρων οξέων συγκέντρωσης 1M χρησιμοποιείται σαν δοκιμή εκτός πεδίου. Τα ελαστομερή από σιλικόνη γενικής χρήσης εμφανίζουν ρωγμές μετά από 336 ώρες έκθεσης σε αυτά τα οξέα, ενώ

αναβαθμισμένα ελαστομερή από σιλικόνη επιβιώνουν σε αυτό το τεστ για παραπάνω από ένα χρόνο, χωρίς την εμφάνιση ρωγμών.

Η υποβάθμιση αποκαλύπτεται από την απώλεια βάρους, την ολική αποσύνθεση ή και την έκπλυση του Mg και Ca. Τα οξείδια του μαγνησίου και του καλίου χρησιμοποιούνται για την αύξηση της αντοχής σε εφελκυσμό και θλίψη και της σκληρότητας. Όταν αυτά τα συστατικά εκπλυθούν, οι μηχανικές ιδιότητες χάνονται, κάτι που έχει αρνητικό αποτέλεσμα στην απόδοση της κυψελίδας, καθώς μπορούν να αντικαταστήσουν τα πρωτόνια της μεμβράνης, όπως και να επηρεάσουν τις ιδιότητες του στρώματος διάχυσης των αερίων και των ηλεκτροδίων. Η υψηλή θερμοκρασία επιπλέον επιταχύνει την υποβάθμιση, με την παράλληλη ανάπτυξη θλιπτικών τάσεων. Υλικά που μπορούν να επιβιώσουν στην έκθεση στα διαλύματα αυτά είναι τα EPDM (ethylene- propylene-diene-monomer) και τα ελαστομερή από φθόριο.

Τα στεγανωτικά από σιλικόνη όταν έρχονται σε επαφή με μεμβράνες υπερφθοροσουλφονικού οξέος υποφέρουν από υποβάθμιση, τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο [65]. Η υποβάθμιση πιθανώς προκαλείται από τη όξινη αποδόμηση του υλικού του στεγανοποιητικού, που οδηγεί σε χρωματισμό της μεμβράνης και σε ανίχνευση ποσοτήτων σιλικόνης στα ηλεκτρόδια. Ωστόσο, δεν έχει παρατηρηθεί απώλεια απόδοσης της κυψέλης ή αύξηση της διαρροής του αερίου κατά μήκος του στεγανωτικού. Η ίδια παρατήρηση έγινε και από τους Pierre και Jia μετά από δοκιμή 11,000 ωρών σε συστοιχία κυψελίδων της Ballard στο μοντέλο Mark 513 [66]. Τα στεγανωτικά είχαν εμφανώς οξειδωθεί, περισσότερο βέβαια στην περιοχή της ενυδάτωσης παρά στην ενεργό τους περιοχή (περιοχή εφαρμογής τάσεων θερμικών και θλιπτικών). Στην δοκιμή των 26,000 ωρών από την Gore, παρατηρήθηκε πλήρης υποβάθμιση του στεγανοποιητικού από σιλικόνη [67]. Αυτό τους οδήγησε στην αύξηση της συμπίεσης για την διατήρηση της συνοχής του κελιού, κάτι που μπορεί να έχει αντίκτυπο στο πορώδες του στρώματος διάχυσης των αερίων.

Πίνακας 7.3. Κύριοι μηχανισμοί υποβάθμισης σε συνθήκες που οι κυψέλες καυσίμου θα μπορούσαν να εκτεθούν κατά τη διάρκεια της λειτουργίας τους και στρατηγικές αποφυγής ανάπτυξης αυτών των μηχανισμών. [2]

Condition	Degradation mechanism	Mitigation strategies	Factors leading to even more severe degradation
Ideal ($T \leq 75$ °C, RH \geq 95%, voltage \leq 0.8 V)	CDL loss of hydrophobicity	Optimisation of flow field design	
Low RH (<95%, voltage \leq 0.8 V)	Membrane degradation (EOL)	Chemically stable membranes Reinforced membranes Optimisation of flow field design	High T
RH cycling	Membrane mechanical properties (EOL)	Reinforced membranes	
Open circuit voltage	Membrane degradation	Chemically stable membranes Reinforced membranes	Low RH
Potential cycling	Pt particle growth cathode Pt dissolution cathode	More stable Pt alloys	High RH, high T
Start-stop cycles	Carbon corrosion	More stable (carbon) supports Operating procedures	Low RH
Fuel starvation	Carbon corrosion	More stable carbon supports Catalysts enhancing water oxidation	
Freezing	Mechanical stability CDL	Sufficient removal of water after shutdown	

EOL, leading to a sudden end-of-life.

7.3 Συμπεράσματα

Για τις κυψέλες καυσίμου κάτω από σταθερές συνθήκες λειτουργίας, σε σχετική υγρασία 100% και μέγιστη θερμοκρασία 75 °C, χρησιμοποιώντας τη βέλτιστη συστοιχία και τον πιο αποδοτικό σχεδιασμό της ροής, η υποβάθμιση του δυναμικού είναι της τάξης του 1-2 μV/h [2]. Για σταθερές εφαρμογές αυτό οδηγεί σε πτώση της απόδοσης κατά 40-80mV σε συνολικά 40,000 ώρες λειτουργίας (πτώση 10% της απόδοσης). Σε αυτές τις σχεδόν ιδανικές συνθήκες η κύρια αιτία της υποβάθμισης είναι η μείωση της αφαίρεσης του νερού στο στρώμα διάχυσης των αερίων. Αλλά προβλήματα υποβάθμισης εστιάζονται στην χημική υποβάθμιση της μεμβράνης τύπου PFSA, κάτι που μπορεί να μην έχει επίδραση στην υποβάθμιση της τάσης της κυψελίδας, αλλά να είναι καθοριστική για τον τερματισμό της λειτουργίας της. Επίσης η ανάπτυξη των σωματιδίων της πλατίνας οδηγεί σε σταθερή μείωση του δυναμικού του κελιού. Οι διπολικοί δίσκοι αν είναι φτιαγμένοι από γραφίτη δεν εμφανίζουν προβλήματα αντοχής. Τα στεγανοποιητικά, από την άλλη, απαιτούν περαιτέρω έρευνα καθώς υπάρχουν περιστατικά ισχυρής επιδείνωσης της υποβάθμισης τους.

Ωστόσο, είναι πάρα πολύ σημαντικό να αναφέρουμε ότι οι ρυθμοί υποβάθμισης μπορούν να αυξηθούν πολλές τάξεις μεγέθους όταν η κυψελίδα

υποβληθεί σε κύκλους απαίτησης φορτίου (κάτι που είναι ρεαλιστικό για την εμπορική εφαρμογή τους), σε κύκλους έναυσης και παύσης, σε κύκλους αυξομείωσης της σχετικής υγρασίας ή σε χαμηλές υγρασίες, θερμοκρασίες πάνω από 90 °C και σε μείωση της τροφοδοσίας του καυσίμου λόγω φαινομένων μεταφοράς μάζας. Αυτές οι συνθήκες είναι αναμενόμενες σε κινητές εφαρμογές (αυτοκίνητα, λεωφορεία κτλ.), κάτι που σημαίνει ότι ο στόχος της μέγιστης μείωσης της τάξης του 10% για 5,000 ώρες λειτουργίας δεν μπορεί να είναι εφικτός με τα υλικά που είναι σε διαθεσιμότητα αυτήν την στιγμή [2]. Επιπλέον για να αποφθεχθούν οι παραπάνω συνθήκες λειτουργίας, απαιτείται η ανάπτυξη ενός αρκετά πολύπλοκου συστήματος. Τα υλικά θα πρέπει να βελτιστοποιηθούν κατά τρόπο που να αυξάνεται η αντοχή τους όχι μόνο σε ιδανικές συνθήκες αλλά κυρίως σε συνθήκες επιταχυνόμενης υποβάθμισης. Επιπρόσθετα, η διάβρωση του άνθρακα, που δεν είναι τόσο εμφανής σε σταθερές συνθήκες λειτουργίας, μπορεί να είναι καθοριστική σε συνθήκες έναυσης και παύσης και ελλιπούς τροφοδοσίας καυσίμου.

Όσον αφορά της μεμβράνες τύπου PFSA, τα τελευταία χρόνια έχει γίνει αξιοσημείωτη πρόοδος σχετικά με την αντοχή τους, με χημικές τροποποιήσεις και ενίσχυση των εσωτερικών τους υλικών. Για τα ηλεκτρόδια η μείωση της υποβάθμισης τους είναι ακόμα σε ερευνητικό στάδιο. Τα υλικά υποστήριξης από άνθρακα δεν πληρούν ακόμα τις απαιτήσεις. Εναλλακτικές τεχνικές κατασκευής των παραπάνω υλικών βρίσκονται στο στάδιο της έρευνας και της αξιολόγησης με βάση την απόδοση, το κόστος και της αντοχή. Τέλος, η διαχείριση του νερού είναι μείζονος σημασίας, αφού συμμετέχει σε μεγάλο βαθμό στην γενική υποβάθμιση και γι' αυτό επιστημονικές ομάδες από όλο τον κόσμο έχουν στραφεί στην επίλυση αυτού του προβλήματος.

7.4 Βιβλιογραφία

- [1] J. Zhang, PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers, Fundamentals and Applications, 2008
- [2] F. A. de Bruijn, V. A. T. Dam, G. J. M. Janssen, Review: Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell Components, 2007.
- [3] C. Wieser, Fuel Cells 2004, 4, 245.
- [4] C. Huang, K. S. Tan, J. Lin, K. L. Tan, Chem. Phys. Lett. 2003, 371, 80.
- [5] D. E. Curtin, R. D. Lousenberg, T. J. Henry, P. C. Tangeman, M. E. Tisack, J. Power Sources 2004, 131, 41.

- [6] A. Panchenko, H. Dilger, J. Kerres, M. Hein, A. Ullrich, T. Kaz, E. Roduner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004, 6, 2891.
- [7] A. B. LaConti, M. Hamdan, R. C. McDonald in *Handbook of Fuel Cells*, Vol. 3 (Eds. W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger), Wiley, Chichester, 2003, pp. 647.
- [8] H. Liu, H. A. Gasteiger, A. B. LaConti, J. Zhang, *ECS Trans.* 2006, 1, 283.
- [9] M. Aoki, H. Uchida, M. Watanabe, *Electrochem. Commun.* 2005, 7, 1434.
- [10] R. He, R. Vohra, 2006 Fuel Cell Seminar Abstracts, Courtesy Associates, Hawaii, USA, 2006.
- [11] V. O. Mittal, H. R. Kunz, J. M. Fenton, *J. Electrochem. Soc.* 2006, 153, A1755.
- [12] V. O. Mittal, H. R. Kunz, J. M. Fenton, *Electrochem. Solid- State Lett.* 2006, 9, A299.
- [13] V. O. Mittal, H. R. Kunz, J. M. Fenton, *J. Electrochem. Soc.* 2007, 154, B652.
- [14] M. Inaba, *Water, Steam and Aqueous Solutions for Electric Power: Advances in Science and Technology*, Proceedings of the 14th International Conference on the Properties of Water and Steam, (Eds: M. Nakahara, N. Mabubayas, M. Ueno, K. Kasuoka and K. Watanabe), Maruzen Co. Ltd. Tokyo, Japan, 2005, pp. 395.
- [15] D. Liu, S. Case, *J. Power Sources* 2006, 162, 521.
- [16] S. F. Burlatsky, V. Atrazhev, N. Cipollini, D. Condit, N. Erikhman, *ECS Trans.* 2006, 1, 239.
- [17] A. Ohma, S. Suga, S. Yamamoto, K. Shinohara, *J. Electrochem. Soc.* 2007, 154, B757.
- [18] J. Zhang, B. A. Litteer, W. Gu, H. Liu, H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.* 2007, 154, B1006.
- [19] J. Healy, C. Hayden, T. Xie, K. Olson, R. Waldo, R. Brundage, H. Gasteiger, *J. Abbott, Fuel Cells* 2005, 5, 302.
- [20] D. P. Wilkinson, J. St-Pierre in *Handbook of Fuel Cells*, Vol. 3 (Eds. W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger), Wiley, Chichester, 2003, pp. 611.
- [21] J. Rozière, D. J. Jones, *Ann. Rev. Mater. Res.* 2003, 33, 503.
- [22] L. Zhang, C. S. Ma, S. Mukerjee, *Electrochim. Acta* 2003, 48, 1845.
- [23] G. Escobedo, K. Raiford, G. S. Nagarajan, K. E. Schwiebert, *ECS Trans.* 2006, 1, 303.
- [24] C. Stone, G. H. M. Calis, 2006 Fuel Cell Seminar Abstracts, Courtesy Associates, Hawaii, 2006.

- [25] H. Tang, S. Peikang, S. P. Jiang, F. Wang, M. Pan, *J. Power Sources* 2007, 170, 85.
- [26] W. Liu, K. Ruth, G. Rusch, *J. New. Mater. Electrochem. Syst.* 2001, 4, 227.
- [27] S. Cleghorn, J. Kolde, 2005 Fuel Cell Seminar Abstracts, Courtesy Associates, Palm Springs, 2005, pp. 138.
- [28] T. Okada in *Handbook of Fuel Cells*, Vol. 3 (Eds. W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger), Wiley, Chichester, 2003, pp. 627.
- [29] V. A. T. Dam, F. A. de Bruijn, *J. Electrochem. Soc.* 2007, 154, B494.
- [30] M. Cappadonia, J. W. Erning, S. M. Niaki, *U. Stimming, Solid State Ionics* 1995, 77, 65.
- [31] M. Cappadonia, J. W. Erning, *U. Stimming, J. Electroanal. Chem.* 1994, 376, 189.
- [32] Y. S. Kim, L. M. Dong, M. A. Hickner, T. E. Glass, V. Webb, J. E. McGrath, *Macromolecules* 2003, 36, 6281.
- [33] R. C. McDonald, C. K. Mittelsteadt, E. L. Thompson, *Fuel Cells* 2004, 4, 208.
- [34] M. Saito, K. Hayamizu, T. Okada, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 3112.
- [35] P. J. Ferreira, G. J. la O', Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha, H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.* 2005, 152, A2256.
- [36] J. Xie, D. L. Wood, III, K. L. More, P. Atanassov, R. L. Borup, *J. Electrochem. Soc.* 2005, 152, A1011.
- [37] E. Guilminot, A. Corcella, F. Charlot, F. Maillard, M. Chatenet, *J. Electrochem. Soc.* 2007, 154, B96.
- [38] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, National Association of Corrosion Engineers, New York, 1974, pp. 379.
- [39] P. Bindra, S. J. Clouser, E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.* 1979, 126, 1631.
- [40] R. M. Darling, J. P. Meyers, *J. Electrochem. Soc.* 2003, 150, A1523.
- [41] Z. Nagy, H. You, *Electrochim. Acta* 2002, 47, 3037.
- [42] S. Kawahara, S. Mitsushima, K. Ota, N. Kamiya, *ECS Trans.* 2006, 3, 625.
- [43] S. Kawahara, S. Mitsushima, K. Ota, N. Kamiya, *ECS Trans.* 2006, 1, 85.
- [44] L. D. Burke, D. T. Buckley, *J. Electroanal. Chem.* 1994, 366, 239.
- [45] L. D. Burke, K. J. O'Dwyer, *Electrochim. Acta* 1992, 37, 43.
- [46] V. I. Birss, M. Chang, J. Segal, *J. Electroanal. Chem.* 1993, 355, 181.
- [47] R. M. Darling, J. P. Meyers, *J. Electrochem. Soc.* 2005, 152, A242.
- [48] A. N. Virkar, Y. Zhou, *J. Electrochem. Soc.* 2007, 154, B540.

- [49] R. L. Borup, J. R. Davey, F. H. Garzon, D. L. Wood, M. A. Inbody, *J. Power Sources* 2006, 163, 76.
- [50] M. F. Mathias, R. Makharia, H. A. Gasteiger, J. J. Conley, T. J. Fuller, C. J. Gittleman, S. S. Kocha, D. P. Miller, C. K. Mittelsteadt, T. Xie, S. G. Yan, P. T. Yu, *Electrochem. Soc. Interface* 2005, 14, 24.
- [51] K. Kinoshita, *Carbon. Electrochemical and Physicochemical Properties*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1988, pp. 316.
- [52] J. Willsau, J. Heitbaum, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1984, 161, 93.
- [53] D. A. Stevens, J. R. Dahn, *Carbon* 2005, 43, 179.
- [54] D. A. Stevens, M. T. Hicks, G. M. Haugen, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 2005, 152, A2309.
- [55] M. Cai, M. S. Ruthkosky, B. Merzougui, S. Swathirajan, M. P. Balogh, S. E. Oh, *J. Power Sources* 2006, 160, 977.
- [56] J. St-Pierre, D. P. Wilkinson, S. D. Knights, M. Bos, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 2000, 3, 99.
- [57] D. Wood, J. Davey, F. Garzon, P. Atanassov, R. Borup, 2005 Fuel Cell Seminar Abstracts, Courtesy Associates, Palm Springs, 2005.
- [58] M. Schulze, N. Wagner, T. Kaz, K. A. Friedrich, *Electrochim. Acta* 2007, 52, 2328.
- [59] C. Lee, W. Merida, *J. Power Sources* 2007, 164, 141.
- [60] R. C. Makkus, A. H. H. Janssen, F. A. de Bruijn, R. K. A. M. Mallant, *J. Power Sources* 2000, 86, 274.
- [61] J. Healy, C. Hayden, T. Xie, K. Olson, R. Waldo, R. Brundage, H. Gasteiger, J. Abbott, *Fuel Cells* 2005, 5, 302.
- [62] L. Frisch, *Sealing Technol.* 2001, 2001, 7.
- [63] B. Du, Q. Guo, R. Pollard, D. Rodriguez, C. Smith, J. Elter, *JOM* 2006, 58, 45.
- [64] J. Tan, Y. J. Chao, J. W. Van Zee, W. K. Lee, *Mater. Sci. Eng. A* 2007, 445–446, 669.
- [65] M. Schulze, T. Knöri, A. Schneider, E. Gülzow, *J. Power Sources* 2004, 127, 222.
- [66] J. St-Pierre, N. Jia, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 2002, 5, 263.
- [67] S. J. C. Cleghorn, D. K. Mayfield, D. A. Moore, J. C. Moore, G. Rusch, T. W. Sherman, N. T. Sisofo, U. Beuscher, *J. Power Sources* 2006, 158, 446.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ



004000102421



