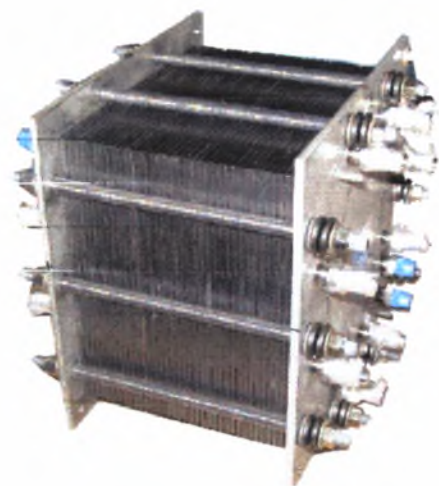




ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ
ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ**



***“Εξεργειακή Ανάλυση Συστήματος Παραγωγής Ισχύος
με Κυψελίδα Καυσίμου Πολυμερικής Μεμβράνης
Τροφοδοτούμενο με Αιθανόλη”***

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΟΥ

Στεργιόπουλου Βάιου

Υπό την επίβλεψη του
Επικούρου Καθηγητή Τσιακάρα Παναγιώτη

ΒΟΛΟΣ ΜΑΡΤΙΟΣ 2005



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

Αριθ. Εισ.: 4383/1
Ημερ. Εισ.: 21-03-2005
Δωρεά: Συγγραφέας
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ – ΜΜΒ
2005
ΣΤΕ

Ευχαριστίες

Πρώτα απ' όλα θέλω να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα της παρούσας διπλωματικής εργασίας, Επίκουρο Καθηγητή κ. Παναγιώτη Τσιακάρα για την καθοδήγησή του και την βοήθειά του τόσο στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας, όσο και στις διάρκειες των σπουδών μου. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Σάββα Δουβαρτζή, μεταδιδάκτορα ερευνητή στο Εργαστήριο Εναλλακτικών Συστημάτων Μετατροπής Ενέργειας, για την πραγματικά πολύτιμη βοήθειά του στον σχεδιασμό και την ανάλυση του συστήματος που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία, όπως επίσης και την Dr. Shuqin Song, που με βοήθησε να κατανοήσω σε βάθος την τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Υποψήφιους Διδάκτορες κ.κ. Πουλιανίτη Κωνσταντίνο και Λεοντίδη Βλάση για την βοήθειά τους και τις υποδείξεις τους κατά την συγγραφή της παρούσας εργασίας και ιδιαίτερα την Υποψήφια Διδάκτορα και καλή μου φίλη Σωτηρία Κόντου που με βοήθησε τόσο πολύ τα τελευταία χρόνια. Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον αδερφικό μου φίλο Ζήση για την ηθική υποστήριξή του καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου για την υποστήριξή τους και την υπομονή τους. Τέλος, αφιερώνω αυτή την εργασία στην αγαπημένη μου αδερφή Ιωάννα, για την αγάπη της, χωρίς την οποία δεν θα κατάφερα να ολοκληρώσω τις σπουδές μου.

Βάιος Στεργιόπουλος

Περιεχόμενα:

Περιεχόμενα:.....	1
Κατάλογος Σχημάτων.....	3
Κατάλογος Πινάκων	5
Πρόλογος	6
Κεφάλαιο 1^ο: Ενέργεια και Περιβάλλον	7
1.1 Εισαγωγή.....	7
1.2 Ενέργεια.....	7
1.3 Περιβάλλον	9
1.4 Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας – Υδρογόνο – Βιομάζα.....	11
1.5 Συμβατικά και Μη-Συμβατικά Συστήματα Μετατροπής Ενέργειας	14
Κεφάλαιο 2^ο: Κυψελίδες Καυσίμου	17
2.1 Εισαγωγή.....	17
2.2 Ιστορική αναδρομή.....	17
2.3 Τεχνολογία Κυψελίδων Καυσίμου.....	21
2.3.1 Εισαγωγή.....	21
2.3.2 Ανατομία μιας κυψελίδας καυσίμου	22
2.4 Θερμοδυναμική Ανάλυση	24
2.5 Ηλεκτροχημική Κινητική	27
2.6 Το Φαινόμενο της Υπέρτασης.....	30
2.7 Τύποι Η.Σ.Κ.....	36
2.7.1 Εισαγωγή.....	36
2.7.2 Κυψελίδες Καυσίμου Ηλεκτρολύτη Πολυμερικής Μembrάνης	38
2.7.3 Κυψελίδες Καυσίμου Αλκαλικού Ηλεκτρολύτη	40
2.7.4 Κυψελίδες Καυσίμου Ηλεκτρολύτη Φωσφορικού Οξέως	42
2.7.5 Κυψελίδες Καυσίμου Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων	43
2.7.6 Κυψελίδες Καυσίμου Ηλεκτρολύτη Στερεού Οξειδίου	44
2.8 Εφαρμογές	46
2.8.1 Κυψελίδες Καυσίμου για Κινητές Εφαρμογές.....	47
2.8.3 Κυψελίδες Καυσίμου για Ακίνητες Εφαρμογές.....	50
2.8.4 Κυψελίδες Καυσίμου για Φορητές Εφαρμογές	52
Κεφάλαιο 3^ο: Κυψελίδες Καυσίμου Πολυμερικής Μembrάνης.....	55
3.1 Εισαγωγή.....	55
3.2 Κυψελίδα Καυσίμου Πολυμερικής Μembrάνης	56
3.2.1 Ανατομία της κυψελίδας καυσίμου τύπου PEFC.....	56
3.2.2 Φυσιολογία	57
3.2.3 Πολυμερική Μembrάνη	58
3.2.4 Διαχείριση υγρασίας	61
3.2.5 Ηλεκτρόδια – Καταλύτης.....	62

3.2.6 Διατάξεις Διασύνδεσης	64
3.2.7 Ηλεκτροχημική Συστοιχία.....	68
3.3 Συστήματα PEFCs	70
3.3.1 Συστήματα PEFC με άμεση τροφοδοσία υδρογόνου.....	70
3.3.2 Συστήματα PEFC με αναμόρφωση.....	72
3.3.3 Συστήματα άμεσης τροφοδοσίας αλκοόλης (Direct Alcohol Fuel Cells, DAFC)	74
3.4 Εφαρμογές Συστημάτων PEFC	79
3.4.1 Μεταφορές.....	79
3.4.2 Σταθερές μονάδες παραγωγής ισχύος.....	79
Κεφάλαιο 4^ο: Εξέργεια – Περιγραφή Συστήματος	81
4.1 Εισαγωγή	81
4.2 Αντιστρεπτότητα και Αναντιστρεπτότητα	81
4.3 Εξέργεια	82
4.3.1 Φυσική εξέργεια.....	85
4.3.2 Χημική εξέργεια.....	86
4.3.3 Ισοζύγια εξέργειας.....	86
4.3.4 Εγγενής και αποφεύξιμη καταστροφή εξέργειας.....	88
4.4 Περιγραφή συστήματος	89
4.4.1 Εισαγωγή.....	89
4.4.2 Επιλογή καυσίμου.....	89
4.4.3 Υποσυστήματα.....	90
4.4.4 Χημικές και ηλεκτροχημικές διεργασίες.....	93
4.4.5 Έκταση των αντιδράσεων και μεταφορά θερμότητας.....	95
4.4.6 Υπολογισμοί εξέργειας.....	97
4.5 Εξεργειακή Ανάλυση	98
Κεφάλαιο 5^ο: Αποτελέσματα – Συμπεράσματα	99
5.1 Εισαγωγή	99
5.2 Αποτελέσματα	99
5.2.1 Αντιδράσεις.....	99
5.2.2 Αποφεύξιμη καταστροφή εξέργειας στο PEFC εξαιτίας ρύθμισης δυναμικού	100
5.2.3 Αποφεύξιμη καταστροφή εξέργειας και απώλεια εξέργειας από τον καυστήρα	105
5.2.4 Αποφεύξιμη καταστροφή εξέργειας λόγω εξάτμισης.....	109
5.2.5 Επίδραση της θερμοκρασίας αναμόρφωσης.....	113
5.2.6 Επίδραση της θερμοκρασίας της αντίδρασης μετατόπισης (shift) ...	116
5.4 Συμπεράσματα	119
Επεξήγηση συμβόλων.....	121
Βιβλιογραφία.....	123

Κατάλογος Σχημάτων

- Σχήμα 1.1:** Η κατανάλωση ενέργειας αυξάνεται με ταχείς ρυθμούς _____ σελ.8
- Σχήμα 1.2:** Η ενέργεια που καταναλώνεται προέρχεται από καύση ορυκτών καυσίμων.
_____ σελ.9
- Σχήμα 1.3:** Εκπομπή CO₂ από χρήση ορυκτών καυσίμων _____ σελ.10
- Σχήμα 1.4:** Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας _____ σελ.12
- Σχήμα 1.5:** Σύγκριση απόδοσης ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου με τις αποδόσεις των συμβατικών συστημάτων μετατροπής ενέργειας _____ σελ.16
- Σχήμα 2.1:** Η "μπαταρία αερίου" που σχεδιάστηκε από τον William Grove το 1843
_____ σελ.18
- Σχήμα 2.2:** Οι κυψελίδες καυσίμου των διαστημικών προγραμμάτων α) Gemini και β) Apollo
_____ σελ.20
- Σχήμα 2.3:** Δομή μιας κυψελίδας καυσίμου _____ σελ.22
- Σχήμα 2.4:** Σύγκριση απόδοσης κελιού καυσίμου και θερμικής μηχανής (Carnot) _____ σελ.26
- Σχήμα 2.5:** Η επίδραση του φαινομένου της υπέρτασης σε ένα διάγραμμα τάσης/έντασης
_____ σελ.34
- Σχήμα 2.6:** Το Necar 5 της DaimlerChrysler _____ σελ.48
- Σχήμα 2.7:** Το νέο λεωφορείο της DaimlerChrysler _____ σελ.49
- Σχήμα 2.8:** Μονάδες κελιών καυσίμου ενός συστήματος συμπαραγωγής, 250 kW (A) και ενός υβριδικού συστήματος με αεριοστρόβιλο, 0.5 MW (B), _____ σελ.52
- Σχήμα 2.9:** Φορητός υπολογιστής της Toshiba με χρήση κυψέλης καυσίμου DMFC
_____ σελ.53
- Σχήμα 2.10:** Κυψελίδα καυσίμου DMFC της Toshiba. Με 2ml μεθανόλης μπορεί να τροφοδοτήσει ένα MP3 player για περίπου 20 ώρες _____ σελ.54
- Σχήμα 3.1:** Ανατομία μιας κυψελίδας καυσίμου _____ σελ.56
- Σχήμα 3.2:** Διάταξη Μembrάνης – Ηλεκτροδίων (Membrane Electrode Assembly, MEA)
_____ σελ.57
- Σχήμα 3.3:** Κυψελίδα καυσίμου PEFC _____ σελ.58
- Σχήμα 3.4:** Αλυσίδες Nafion _____ σελ.60
- Σχήμα 3.5:** Διπολικοί δίσκοι _____ σελ.65
- Σχήμα 3.6:** Διάφοροι σχεδιασμοί των καναλιών ροής σε διπολικούς δίσκους
α) Παράλληλα κανάλια, β) ελικοειδής σχεδιασμός, γ) σχεδιασμός αντικριστής ροής, (πατέντα της General Motors), δ, ε και στ) άλλοι τύποι καναλιών ροής _____ σελ.66
- Σχήμα 3.7:** Ηλεκτροχημική συστοιχία _____ σελ.69
- Σχήμα 3.8:** Φωτογραφία μιας ηλεκτροχημικής συστοιχίας _____ σελ.70
- Σχήμα 3.9:** Τυπικό διάγραμμα ροή ενός συστήματος PEFC και τα κυριότερα συστατικά στοιχεία αυτού. _____ σελ.71

- Σχήμα 3.10:** Τυπική διάταξη ενός συστήματος παραγωγής ισχύος με κυψελίδα καυσίμου τύπου PEFC και χρήση αναμόρφωσης _____ σελ.73
- Σχήμα 3.11:** Ο κύκλος ζωής της αιθανόλης _____ σελ.77
- Σχήμα 4.1:** Το σύστημα παραγωγής ισχύος και τα υποσυστήματά του _____ σελ.91
- Σχήμα 5.1:** Ανάλυση του συστήματος παραγωγής ισχύος με κυψελίδα τύπου PEMFC για $T_{ref} = 600$ K, $T_{shift}=400$ K, $U=70\%$, $V=0.5$ V. Η συνολική καταστροφή εξέργειας στη μονάδα είναι ίση με 38.22% της χημικής εξέργειας της αιθανόλης και η απόδοση δεύτερου νόμου είναι ίση με 27.22%. _____ σελ.102
- Σχήμα 5.2:** Η απόδοση δεύτερου νόμου του συστήματος και ο ρυθμός καταστροφής εξέργειας στο PEMFC ως συνάρτηση του δυναμικού της κυψελίδας στις συνθήκες λειτουργίας του Σχήματος 5.1 _____ σελ.105
- Σχήμα 5.3:** α) Επίδραση των απωλειών του καυστήρα σε i) παράγοντας χρήσης υδρογόνου, U , ii) συνολική καταστροφή εξέργειας στις συσκευές της μονάδας, ED, iii) συνολικές απώλειες εξέργειας λόγω απόρριψης θερμότητας προς το περιβάλλον, ELH και vi) απώλειες εξέργειας στα καυσαέρια, EFG. ($V=0.8$ V. Όλες οι υπόλοιπες συνθήκες είναι ίδιες με αυτές του Σχήματος 5.1). β) Κατανομή της καταστροφής εξέργειας στις συσκευές του συστήματος για διάφορες τιμές απωλειών του καυστήρα ($V=0.8$ V και οι μεταβολές του U είναι σύμφωνα με το Σχήμα 5.3α. Όλες οι υπόλοιπες συνθήκες είναι ίδιες με αυτές του Σχήματος 5.1) _____ σελ.107
- Σχήμα 5.4:** Σύγκριση δύο περιπτώσεων λειτουργίας α) για 0% και β) για 10% απώλειες ενέργειας από τον καυστήρα προς το περιβάλλον _____ σελ.110
- Σχήμα 5.5:** Επίδραση των απωλειών στον καυστήρα και του συντελεστή αναμόρφωσης στην τιμή του παράγοντα χρήσης υδρογόνου, U _____ σελ.111
- Σχήμα 5.6:** α) Επίδραση του συντελεστή αναμόρφωσης σε i) παράγοντα χρήσης υδρογόνου, U , ii) συνολική καταστροφή εξέργειας στις συσκευές της μονάδας, ED, iii) συνολικές απώλειες εξέργειας λόγω απόρριψης θερμότητας προς το περιβάλλον, ELH και vi) απώλειες εξέργειας λόγω των καυσαερίων, EFG. ($V=0.8$ V. Όλες οι περιπτώσεις αντιστοιχούν σε συνθήκες μηδενικών απωλειών από τον καυστήρα και οι υπόλοιπες ανεξάρτητες μεταβλητές είναι ίδιες με αυτές του Σχήματος 5.1). β) Κατανομή της καταστροφής εξέργειας στις συσκευές του συστήματος για διαφορετικές τιμές του συντελεστή αναμόρφωσης ($V=0.8$ V και οι μεταβολές του παράγοντα U είναι σύμφωνα με το Σχήμα 5.6α. Όλες οι περιπτώσεις αντιστοιχούν σε συνθήκες μηδενικών απωλειών από τον καυστήρα και οι υπόλοιπες ανεξάρτητες μεταβλητές είναι ίδιες με αυτές του Σχήματος 5.1). _____ σελ.112
- Σχήμα 5.7:** α) Επίδραση της θερμοκρασίας αναμόρφωσης στον παράγοντα χρήσης υδρογόνου U , στην απόδοση δεύτερου νόμου της μονάδας και στις τιμές των EXD, ELH και EFG για συνθήκες λειτουργίας της μονάδας $V = 0.8$ V και $RF=3$. (Η θερμοκρασία της αντίδρασης shift παραμένει σταθερή σε 400 K και όλες οι υπόλοιπες συνθήκες μηδενικών απωλειών από τον καυστήρα. Η διαγραμμισμένη περιοχή είναι η καταλληλότερη για τη λειτουργία της μονάδας.). β) Κατανομή της καταστροφής εξέργειας στις συσκευές της μονάδας για διάφορες τιμές της θερμοκρασίας αναμόρφωσης. (Οι μεταβολές του παράγοντα χρήσης υδρογόνου U είναι σύμφωνα με το Σχήμα 5.7α, και το δυναμικό είναι $V = 0.8$ V. Όλες

οι περιπτώσεις αντιστοιχούν σε συνθήκες μηδενικών απωλειών από τον καυστήρα εκτός από την περίπτωση $T_{ref} = 400 \text{ K}$ που αντιστοιχεί σε απώλειες θερμότητας από τον καυστήρα ίσες με 42.7% της LHV της αιθανόλης. Η θερμοκρασία της αντίδρασης shift διατηρείται σταθερή σε 400 K). _____ σελ.114

Σχήμα 5.8: Ανάλυση του συστήματος παραγωγής ισχύος με κυψελίδα καυσίμου τύπου PEMFC για $T_{ref} = 500 \text{ K}$, $T_{shift} = 373.15 \text{ K}$, $U=97.45\%$, $V=0.7 \text{ V}$. Η απόδοση κατά τον δεύτερο νόμο είναι 39.65%. Σε υψηλότερες τιμές δυναμικού είναι δυνατές ακόμα μεγαλύτερες αποδόσεις αφού η καταστροφή εξέργειας στο PEFC είναι αρκετά υψηλή _____ σελ.118

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.1: Αποθέματα Ορυκτών Καυσίμων _____ σελ.8

Πίνακας 1.2: Δυναμικό παραγωγής βιοενέργειας (σε μεγατόνους ισοδύναμου πετρελαίου) _____ σελ.13

Πίνακας 1.3: Κόστος παραγωγής βιοαιθανόλης από διάφορες πρώτες ύλες _____ σελ.14

Πίνακας 2.1: Τύποι κελιών καυσίμου και τα χαρακτηριστικά τους _____ σελ.38

Πίνακας 4.1: Η έκταση (%) της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό ως συνάρτηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης και του επιλεγμένου συντελεστή αναμόρφωσης _____ σελ.96

Πίνακας 4.2: Η περιβαλλοντική σύσταση και η πρότυπη χημική εξέργεια κάθε συστατικού που συναντάται στην παρούσα μελέτη _____ σελ.98

Πίνακας 5.1: Η έκταση (%) της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό ως συνάρτηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης και του επιλεγμένου συντελεστή αναμόρφωσης _____ σελ.100

Πίνακας 5.2: Οι συστάσεις των ρευμάτων στο σύστημα του Σχήματος 5.1 σε γραμμομοριακά κλάσματα (%) _____ σελ.101

Πίνακας 5.3: Οι συστάσεις των ρευμάτων στο σύστημα του Σχήματος 5.8 σε γραμμομοριακά κλάσματα (%) _____ σελ.117

Πρόλογος

Στην παρούσα εργασία μελετάται ένα σύστημα παραγωγής ισχύος με κυψελίδα καυσίμου τύπου PEFC που τροφοδοτείται με υγρή αιθανόλη. Η μελέτη αφορά στην εξεργειακή ανάλυση του συστήματος η οποία έχει σαν στόχο την κατανόηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των διαφόρων υποσυστημάτων και της επίδρασή τους στη συνολική απόδοση του συστήματος.

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

Στο 1^ο Κεφάλαιο της εργασίας παρουσιάζεται η σημερινή ενεργειακή κατάσταση και τα περιβαλλοντικά προβλήματα που έχει προκαλέσει η χρήση των ορυκτών καυσίμων. Γίνεται αναφορά στα εναλλακτικά καύσιμα και τις εναλλακτικές τεχνολογίες που αναπτύσσονται και στη σταδιακή διάδοση της χρήσης τους.

Στο 2^ο Κεφάλαιο παρουσιάζεται αναλυτικά η τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου και καταγράφονται τα χαρακτηριστικά τους και τα πεδία εφαρμογών τους, ενώ στο 3^ο Κεφάλαιο η προσοχή εστιάζεται στην κατηγορία των κυψελίδων καυσίμου τύπου PEFC.

Το 4^ο Κεφάλαιο ασχολείται αρχικά με τις βασικές έννοιες της εξέργειας και στην συνέχεια γίνεται περιγραφή του συστήματος που μελετάται στην παρούσα εργασία.

Τέλος, στο 5^ο κεφάλαιο, παρουσιάζονται λεπτομερώς τα αποτελέσματα των υπολογισμών της εξεργειακής ανάλυσης, σχολιάζεται η επίδραση που έχουν αλλαγές στις λειτουργικές παραμέτρους του συστήματος στην απόδοσή του και παρουσιάζονται τα συμπεράσματα της ανάλυσης αυτής.

Κεφάλαιο 1^ο: Ενέργεια και Περιβάλλον

1.1 Εισαγωγή

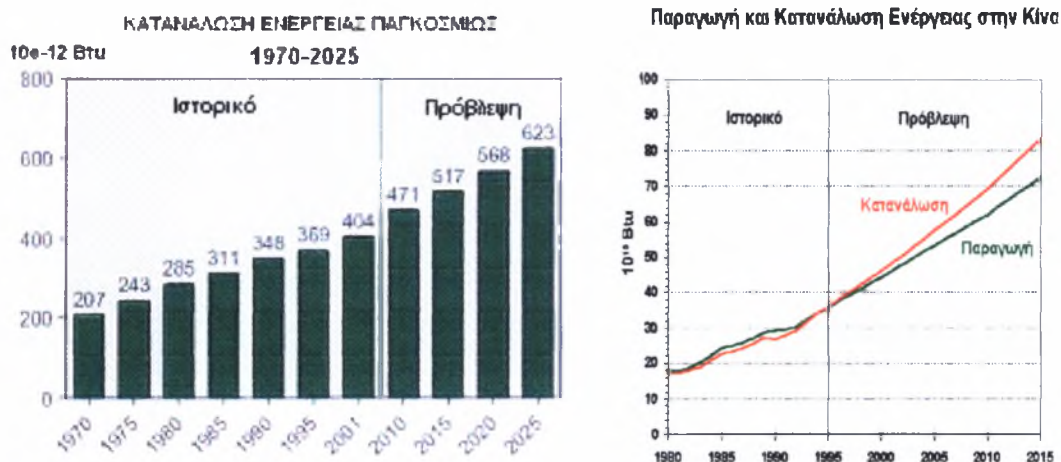
Στο ξεκίνημα του 21^{ου} αιώνα, η ανθρωπότητα καλείται να αντιμετωπίσει μια σειρά προβλημάτων που απειλούν σε παγκόσμιο επίπεδο την κοινωνική και οικονομική σταθερότητα, προβλήματα όπως η μόλυνση του περιβάλλοντος και η σταδιακή εξάντληση των διαθέσιμων ενεργειακών αποθεμάτων. Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τόσο η παρούσα ενεργειακή κατάσταση παγκοσμίως, όσο και προβλέψεις για την κατανάλωση ενέργειας και το επίπεδο αποθεμάτων στο μέλλον, ενώ παρουσιάζονται και οι επιπτώσεις της ανεξέλεγκτης χρήσης ορυκτών καυσίμων στο περιβάλλον.

Ακόμα, γίνεται αναφορά στο επίπεδο διεύθυνσης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στην παγκόσμια παραγωγή ενέργειας και στην διεθνή τάση για την υιοθέτηση της οικονομίας υδρογόνου. Τέλος, παρουσιάζεται η τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου σε αντιπαράθεση με τα συμβατικά συστήματα μετατροπής ενέργειας και αναδεικνύονται τα πλεονεκτήματά τους.

1.2 Ενέργεια

Στο ξεκίνημα του 21^{ου} αιώνα, ως αποτέλεσμα της υπερκατανάλωσης ενέργειας στις ανεπτυγμένες χώρες του δυτικού κόσμου και των ταχύτατων ρυθμών ανάπτυξης που εμφανίζουν οι αναπτυσσόμενες χώρες, οι ενεργειακές απαιτήσεις παγκοσμίως αυξάνονται με ταχύτατους ρυθμούς. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι στην Κίνα μέσα σε μια δεκαετία (1995-2005) έχει διπλασιαστεί η συνολική κατανάλωση ενέργειας (Σχήμα 1.1).

Το μεγαλύτερο ποσοστό των ενεργειακών απαιτήσεων καλύπτεται από τη χρήση ορυκτών καυσίμων και όπως φαίνεται από το Σχήμα 1.2 οι προβλέψεις δείχνουν ότι η χρήση τους θα συνεχίσει να αυξάνεται τα επόμενα χρόνια. Ωστόσο, μελέτες έχουν δείξει ότι τα αποθέματα των ορυκτών καυσίμων τείνουν να εξαντληθούν (Πίνακας 1.1).

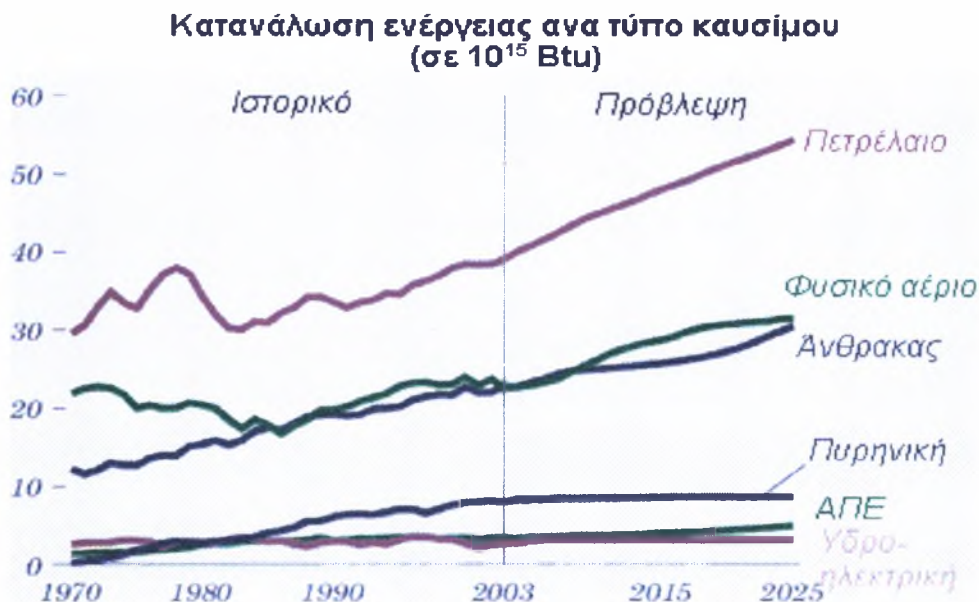


Σχήμα 1.1: Η κατανάλωση ενέργειας αυξάνεται με ταχείς ρυθμούς [http¹]

Πίνακας 1.1: Αποθέματα Ορυκτών Καυσίμων (Πηγή: www.manicore.com)

Είδος Καυσίμου	Γνωστά αποθέματα (Gtoe)	Κατανάλωση το έτος 2000 (Gtoe)	Έτη επιτρεπόμενης κατανάλωσης αν αυτή μείνει σταθερή στα σημερινά επίπεδα (με βάση τα γνωστά αποθέματα)
Άνθρακας (εκτός από λιγνίτη)	500	2,5	200
Λιγνίτης	110	0,3	300
Πετρέλαιο	140	3,5	40
Φυσικό Αέριο	110	2,0	55
Σύνολο	860	8,5	100

Η παγκόσμια ενεργειακή κατάσταση φαντάζει δυσοίωνα και για αυτό είναι επιτακτική η ανάγκη για απεξάρτηση από τη χρήση των ορυκτών καυσίμων και η διαμόρφωση νέων ενεργειακών πολιτικών που θα στηρίζονται σε εναλλακτικές πηγές ενέργειας.

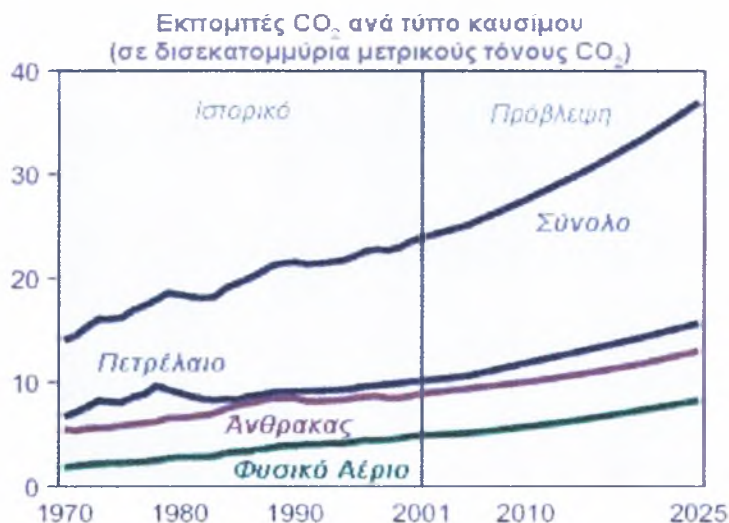


Σχήμα 1.2: Η ενέργεια που καταναλώνεται προέρχεται από καύση ορυκτών καυσίμων [http¹].

1.3 Περιβάλλον

Η συνεχώς αυξανόμενη χρήση ορυκτών καυσίμων, εκτός από την προβλεπόμενη εξάντληση των αποθεμάτων τους, παρουσιάζει και άλλα προβλήματα. Οι ρύποι που απελευθερώνονται κατά την καύση των ορυκτών καυσίμων, που είναι ο πλέον συνηθισμένος τρόπος παραγωγής ενέργειας από ορυκτά καύσιμα, έχουν σημαντικές επιπτώσεις στο περιβάλλον.

Το κυριότερο προϊόν της καύσης είναι το διοξείδιο του άνθρακα CO₂. Εκτιμήσεις προβλέπουν ότι οι εκπομπές CO₂ τα επόμενα χρόνια θα είναι διπλάσιες από τις αντίστοιχες πριν από δυο δεκαετίες (Σχήμα 1.3). Επειδή το διοξείδιο του άνθρακα συμβάλλει στην ένταση του «φαινομένου του θερμοκηπίου», οι επιπτώσεις στην αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη θα είναι ιδιαίτερα σημαντικές.



Σχήμα 1.3: Εκπομπή CO₂ από χρήση ορυκτών καυσίμων [http¹].

Οι κυβερνήσεις πολλών χωρών, έχοντας κατανοήσει τις σημαντικές επιπτώσεις στο περιβάλλον από τους αέριους ρύπους, έχουν ξεκινήσει προσπάθειες για τη μείωσή τους. Το 1997, συντάχθηκε το Πρωτόκολλο του Κυότο, το οποίο προέβλεπε την δέσμευση των χωρών που θα το επικύρωναν για μείωση της εκπομπής των αερίων που συμβάλλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου κατά 5.2% έως το 2012. Μόλις πρόσφατα (16 Φεβρουαρίου 2005) το Πρωτόκολλο τέθηκε τελικά σε εφαρμογή ύστερα από την επικύρωσή του και από την Ρωσία. Παρότι η κίνηση αυτή κρίνεται ως θετική για τις προθέσεις πολλών χωρών να μειώσουν τις εκπομπές ρύπων, η πραγματικότητα δεν είναι τόσο θετική. Χαρακτηριστικά, ο Καναδάς, που ήταν από τις πρώτες χώρες που επικύρωσαν το Πρωτόκολλο, δεν έχει ακόμα κάποιο σαφές πλάνο για το πώς θα πετύχει το στόχο μείωσης των εκπομπών, αντίθετα αυτές έχουν αυξηθεί κατά 20% την τελευταία δεκαετία.

Παρ' όλες τις προσπάθειες, η επιβάρυνση του περιβάλλοντος λόγω της καύσης των ορυκτών καυσίμων συνεχίζεται και κρίνεται επιτακτική η υιοθέτηση μιας «καθαρής» τεχνολογίας παραγωγής ενέργειας.

1.4 Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας – Υδρογόνο – Βιομάζα

Στην κατεύθυνση της απεξάρτησης από την χρήση ορυκτών καυσίμων, τις τελευταίες δεκαετίες η συμμετοχή των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ) στην συνολική παραγωγή ενέργειας αυξάνεται συνεχώς. Αναφέρεται χαρακτηριστικά πως το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο ενέκρινε πρόσφατα ψήφισμα που προβλέπει την αύξηση του ποσοστού συμμετοχής των ΑΠΕ στην συνολική παραγωγή ενέργειας, από 12%, που ήταν ο στόχος για το 2010, σε 20% ως το 2020 [www.windpower.org]. Οι κυριότερες μορφές ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι η υδρο-ενέργεια, η αιολική ενέργεια, η ηλιακή ενέργεια, η γεωθερμία και η βιοενέργεια, η ενέργεια δηλαδή που παράγεται από την επεξεργασία βιομάζας.

Παρά τον ήπιο χαρακτήρα των ΑΠΕ ως προς την επιβάρυνση του περιβάλλοντος, η συμμετοχή τους στην συνολική παραγωγή ενέργειας δεν είναι ακόμα αρκετά μεγάλη. Οι εκτεταμένες επεμβάσεις στο περιβάλλον για την κατασκευή της απαραίτητης υποδομής (υδροηλεκτρικά φράγματα, αιολικά πάρκα) και κυρίως το μεγάλο κόστος που απαιτείται για τις τεχνολογίες αυτές (π.χ. φωτοβολταϊκά), την ίδια στιγμή που το κόστος των ορυκτών καυσίμων είναι σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα, είναι παράγοντες που δρουν ανασταλτικά στην διάδοση της χρήσης των ΑΠΕ.

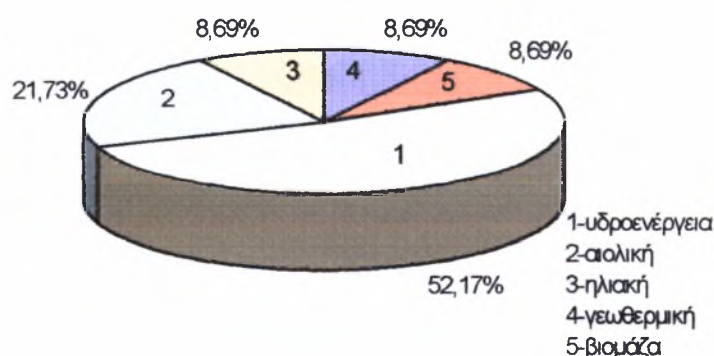
Παράλληλα με την αναζήτηση νέων πηγών ενέργειας, τα τελευταία χρόνια ολοένα και περισσότερο ενισχύεται η χρήση του υδρογόνου ως καύσιμο. Η χρήση του υδρογόνου σε συστήματα καύσης έχει ως μοναδικό προϊόν καθαρό νερό, γεγονός που το καθιστά ως το πιο καθαρό καύσιμο με μηδενικές επιπτώσεις στο περιβάλλον από τη χρήση του. Επίσης, η υψηλή δραστηριότητά του και η δυνατότητα χρήσης του σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών κάνει πολλούς να το θεωρούν ως το καύσιμο του μέλλοντος.

Ωστόσο, παρά το γεγονός ότι το υδρογόνο είναι το πλέον διαδεδομένο στοιχείο στη φύση, δεν υπάρχει σε αυτούσια μορφή με αποτέλεσμα να χρειάζεται να εξαχθεί με κάποιο τρόπο από τις ενώσεις στις οποίες είναι δεσμευμένο, είτε από το νερό με ηλεκτρόλυση είτε με κάποια άλλη διαδικασία από τους υδρογονάνθρακες των ορυκτών καυσίμων. Η δυσκολία στην παραγωγή του υδρογόνου, όπως και ζητήματα ασφάλειας κατά την αποθήκευση και μεταφορά του, δεν έχουν επιτρέψει ακόμα την ευρεία

διάδοση της χρήσης του υδρογόνου ως καύσιμο. Όμως, εξακολουθεί να αποτελεί την πιο πιθανή εναλλακτική λύση ως καύσιμο. Μάλιστα, η λεγόμενη «οικονομία υδρογόνου» έχει ήδη αρχίσει να εφαρμόζεται, καθώς η Ισλανδία προσπαθώντας να απεξαρτηθεί από τα ορυκτά καύσιμα στρέφει την οικονομία της προς την εκτεταμένη χρήση υδρογόνου ως πηγή ενέργειας. Στόχος της Ισλανδίας είναι μέχρι το 2015 όλα τα μέσα μεταφοράς στην χώρα να κινούνται με υδρογόνο, όπως και ο μεγάλος αλιευτικός στόλος που διαθέτει (2500 πλοία) [5]. Η στροφή προς την οικονομία υδρογόνου, έστω και πιλοτικά, φαίνεται να έχει ξεκινήσει.

Στην περίπτωση της Ισλανδίας, το υδρογόνο θα παράγεται από υδρόλυση του νερού, με χρήση της γεωθερμικής ενέργειας για την οποία είναι γνωστή η ηφαιστειογενής χώρα. Στη γενική περίπτωση όμως, η παραγωγή υδρογόνου από ΑΠΕ δεν είναι πρακτική. Η δε παραγωγή του από ορυκτά καύσιμα δεν αποτελεί λύση στα προαναφερθέντα προβλήματα των ορυκτών καυσίμων. Για αυτό το λόγο γίνεται προσπάθεια παραγωγής καυσίμων από βιομάζα.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 1.4, το ποσοστό της βιομάζας στην συνολική παραγωγή ενέργειας από ΑΠΕ είναι αρκετά χαμηλό. Ωστόσο, η συνολική δυνατότητα παραγωγής ενέργειας από βιομάζα είναι αρκετά υψηλή και εκτιμάται ότι η συμμετοχή της στην παραγωγή ενέργειας από ΑΠΕ θα αυξηθεί στο μέλλον (Πίνακας 1.2).



Σχήμα 1.4: Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας

Ο συνηθέστερος τρόπος παραγωγής ενέργειας από βιομάζα είναι μέσω της διεργασίας καύσης. Παρότι η χρήση της είναι παρόμοια με την καύση του άνθρακα, οι αποδόσεις κυμαίνονται σε χαμηλότερα επίπεδα (10-15%) από

αυτά του άνθρακα. Αυτός ο τρόπος χρήσης της βιομάζας είναι ταυτόσημος με αυτόν των ορυκτών καυσίμων, με αποτέλεσμα η επιβάρυνση του περιβάλλοντος από αέριους ρύπους, κυρίως CO₂, να μην αποφεύγεται. Με κατάλληλη επεξεργασία της βιομάζας (αεριοποίηση, πυρόλυση, ζύμωση) είναι δυνατό να παραχθούν καύσιμα όπως μεθάνιο, άνθρακας, βιο-αιθανόλη.

Πίνακας 1.2: Δυναμικό παραγωγής βιοενέργειας (σε μεγατόνους ισοδύναμου πετρελαίου).
Πηγή: Fischer and Schrattholtzer (2001)

	1990	2020
Αγροτικά Υπολείμματα	420	482-499
Ξυλεία	1483	1791-2025
Ενεργειακά Φυτά	2689	2971-3535
Υπολείμματα Ζώων	688	994
Αστικά Απόβλητα	112	516
Σύνολο	5393	6755-7569

Η χρήση της βιοαιθανόλης ως καύσιμο είναι γνωστή ήδη από τις αρχές του 20^{ου} αιώνα. Μάλιστα, αρκετά από τα πρώτα αυτοκίνητα, όπως το Μοντέλο-T του Henry Ford, σχεδιάστηκαν να λειτουργούν με καύσιμα αναμεμιγμένα με αιθανόλη, ενώ και κατά τη διάρκεια του Β' Παγκόσμιου Πόλεμου τα στρατιωτικά οχήματα κινούνταν με χρήση τέτοιων καυσίμων. Η πτώση της τιμής του πετρελαίου μετά τον πόλεμο οδήγησε σε μείωση της κατανάλωσης τέτοιων καυσίμων, όμως μετά την πετρελαϊκή κρίση των αρχών της δεκαετίας του '70, το ενδιαφέρον επανήλθε. Ο συνηθέστερος τρόπος χρήσης της αιθανόλης ως καύσιμο σε οχήματα είναι με ανάμιξή της με βενζίνη σε διάφορα ποσοστά, με πιο συνηθισμένη περίπτωση την E-85, που αποτελείται από 85%κ.ό. αιθανόλη και 15%κ.ό. αμόλυβδη βενζίνη. Η χρήση τέτοιων καυσίμων είναι αρκετά διαδεδομένη σε χώρες όπως οι ΗΠΑ, η Βραζιλία, η Σουηδία, ενώ πρόσφατα και στην Ινδία άρχισαν να μελετούν τη χρήση της αιθανόλης ως καύσιμο [6].

Πίνακας 1.3: Κόστος παραγωγής βιοαιθανόλης από διάφορες πρώτες ύλες
Πηγή: Grassi (2000)

Καλλιέργεια	\$ ΗΠΑ ανα κυβικό μέτρο
Ζαχαρότευτλα	300-400
Ζαχαροκάλαμα	260
Σόργος	200-300
Καλαμπόκι	300-420
Σιτάρι	770

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 1.3, το κόστος παραγωγής της αιθανόλης από βιομάζα είναι ακόμα σχετικά υψηλό. Η μαζική παραγωγή αιθανόλης με αυτό τον τρόπο όμως αναμένεται να μειώσει το κόστος, ενώ αναμένεται να ενισχύσει και την οικονομία σε τοπικό τουλάχιστον επίπεδο, καθώς νέες θέσεις εργασίας θα δημιουργηθούν και παράλληλα θα μειωθούν τα έξοδα για εισαγωγή ορυκτών καυσίμων. Η απαραίτητη υποδομή για την παραγωγή και διανομή της αιθανόλης ήδη υπάρχει, καθώς δεν απαιτούνται ιδιαίτερες μετατροπές στο υπάρχον δίκτυο διανομής βενζίνης και πετρελαίου. Επιπλέον, το γεγονός ότι η αιθανόλη δεν είναι τοξική, σε αντίθεση με την μεθανόλη, η αποθήκευση και μεταφορά της είναι αρκετά πιο εύκολη από το υδρογόνο και οι εκπομπές αερίων ρύπων από την καύση της είναι πολύ χαμηλές, κάνει το συγκεκριμένο καύσιμο ιδιαίτερα ελκυστικό σε σχέση με τα υπόλοιπα εναλλακτικά καύσιμα που μελετούνται για χρήση σε συστήματα παραγωγής ενέργειας.

1.5 Συμβατικά και Μη-Συμβατικά Συστήματα Μετατροπής Ενέργειας

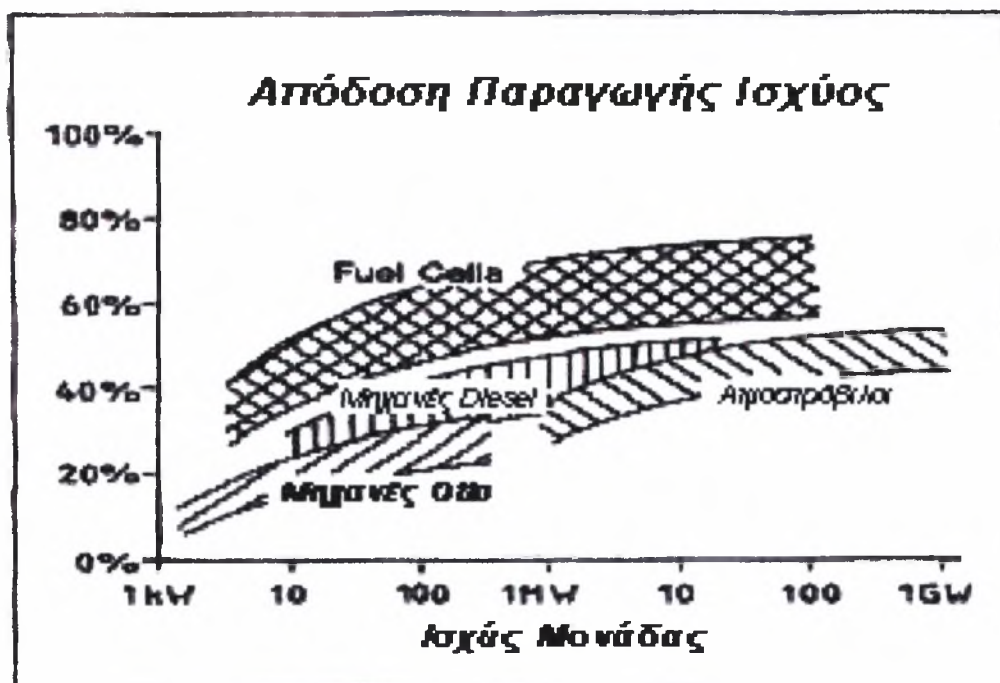
Εκτός από την αναζήτηση για νέα καθαρά καύσιμα, αναπτύσσονται παράλληλα νέα συστήματα μετατροπής ενέργειας που παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών συστημάτων μετατροπής ενέργειας που υπάρχουν σήμερα. Τα συμβατικά συστήματα μετατροπής ενέργειας περιλαμβάνουν τις μηχανές εσωτερικής και εξωτερικής καύσης και έχουν επικρατήσει έως σήμερα κυρίως λόγω της οικονομικής λειτουργίας τους.

Οι μηχανές εσωτερικής καύσης (μηχανές Otto, Diesel, αεριοστρόβιλοι) μετατρέπουν την χημική ενέργεια του καυσίμου σε μηχανική μέσω διεργασιών καύσης εντός των ορίων του συστήματος. Οι αποδόσεις αυτών των συστημάτων περιορίζονται σε χαμηλά επίπεδα, περίπου 30%, λόγω των υψηλών θερμικών απωλειών προς το περιβάλλον κατά την καύση. Συνήθη καύσιμα για αυτές τις μηχανές είναι τα ορυκτά καύσιμα, με τις γνωστές συνέπειες προς το περιβάλλον.

Οι μηχανές εξωτερικής καύσης (ατμομηχανές, μηχανές Stirling) έχουν αρκετά υψηλές θεωρητικές αποδόσεις (έως 60%), αλλά στην πράξη, κυρίως λόγω τεχνικών κατασκευαστικών προβλημάτων, οι αποδόσεις περιορίζονται σε χαμηλά επίπεδα. Όμοια με τις μηχανές εσωτερικής καύσης, χρησιμοποιούνται κυρίως ορυκτά καύσιμα.

Τα μη συμβατικά συστήματα ή αλλιώς, εναλλακτικά συστήματα μετατροπής ενέργειας βασίζουν τη λειτουργία τους στην αξιοποίηση κάποιας ανανεώσιμης πηγής ενέργειας, όπως της αιολικής, της ηλιακής κ.ά. Τέτοια συστήματα είναι οι ανεμογεννήτριες, τα υδροηλεκτρικά συστήματα, τα ηλιακά φωτοβολταϊκά συστήματα και οι κυψελίδες καυσίμου. Η ανάπτυξη των συστημάτων αυτών είναι περιορισμένη, λόγω του υψηλού κόστους κατασκευής τους. Οι αμελητέες εκπομπές ρύπων και οι υψηλές αποδόσεις τους είναι τα βασικά τους πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών συστημάτων. Για παράδειγμα, οι ανεμογεννήτριες είναι δυνατό να αξιοποιήσουν την ισχύ του ανέμου σε ποσοστό άνω του 50%, ενώ τα συστήματα με κυψελίδες καυσίμου μπορούν να επιτύχουν αποδόσεις σχεδόν 70% (Σχήμα 1.5).

Οι κυψελίδες καυσίμου δεν αξιοποιούν άμεσα κάποια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, καθώς απαιτούν κάποιο καύσιμο για την λειτουργία τους, με πιο συνηθισμένα το υδρογόνο, φυσικό αέριο ή κάποια αλκοόλη, ενώ ακόμα και κάποιος ανώτερος υδρογονάνθρακας μπορεί να χρησιμοποιηθεί ύστερα από κάποια επεξεργασία. Ωστόσο, επειδή το υδρογόνο ή η αλκοόλη που απαιτείται για την λειτουργία τους, μπορεί να παραχθεί από κάποια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, συμπεριλαμβάνονται στην κατηγορία των καθαρών, εναλλακτικών συστημάτων μετατροπής ενέργειας.



Σχήμα 1.5: Σύγκριση απόδοσης κυψελίδων καυσίμου με τις αποδόσεις των συμβατικών συστημάτων μετατροπής ενέργειας [http²]

Ένα αρκετά ελκυστικό σενάριο είναι η χρήση αιθανόλης που παράγεται από βιομάζα για την τροφοδοσία ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου. Σε αυτή την περίπτωση συνδυάζεται ένα καύσιμο με μικρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις και ανανεώσιμη προέλευση, με ένα σύστημα που έχει την δυνατότητα να παράγει «καθαρή» ενέργεια με μεγάλες αποδόσεις. Το σενάριο αυτό, ακολουθώντας την παγκόσμια τάση για χρήση «καθαρής» ενέργειας και αξιοποίησή της με ορθολογικό τρόπο, πιθανότατα θα αποτελέσει το εναλλακτικό τρόπο παραγωγής και μετατροπής ενέργειας του μέλλοντος.

Στα επόμενα κεφάλαια της παρούσας εργασίας παρουσιάζεται αναλυτικά η τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου και γίνεται η μελέτη ενός συστήματος παραγωγής ισχύος που χρησιμοποιεί ένα τέτοιο στοιχείο καυσίμου και τροφοδοτείται με αιθανόλη.

Κεφάλαιο 2ο: Κυψελίδες Καυσίμου

2.1 Εισαγωγή

Το κεφάλαιο αυτό περιλαμβάνει τη γενική θεωρία των κυψελίδων καυσίμου, με σκοπό να κάνει οικεία στον αναγνώστη τις βασικές αρχές και τους νόμους της συγκεκριμένης τεχνολογίας

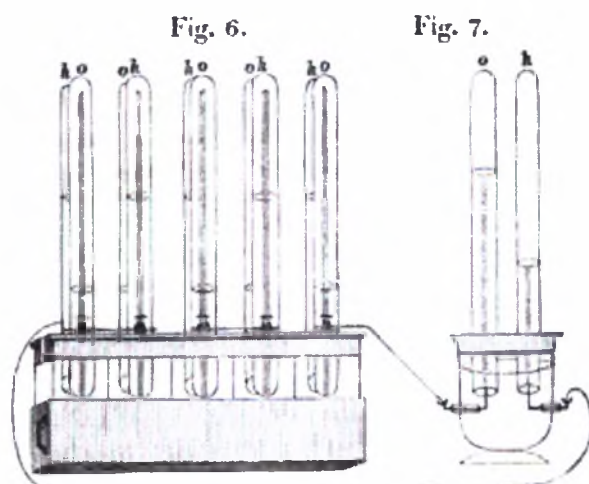
Αρχικά γίνεται μια αναδρομή στην ιστορία της εξέλιξης της τεχνολογίας των κυψελίδων καυσίμου. Ακολουθεί η περιγραφή της αρχής λειτουργίας τους και η ανάλυση των μορφολογικών και λειτουργικών τους χαρακτηριστικών. Στη συνέχεια αναλύονται οι νόμοι της θερμοδυναμικής και της ηλεκτροχημικής κινητικής που διέπουν τη λειτουργία τους, καθώς επίσης γίνεται αναφορά στους διαφορετικούς τύπους κυψελίδων καυσίμου και στα αντίστοιχα χαρακτηριστικά τους. Τέλος, γίνεται μια καταγραφή των πεδίων εφαρμογών τους και των πρόσφατων εξελίξεων ως προς την εμπορευματοποίησή τους.

2.2 Ιστορική αναδρομή

Η τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου θεωρείται από πολλούς ως μια σύγχρονη τεχνολογία που προέκυψε ως εναλλακτική λύση των μηχανών εσωτερικής καύσης. Πράγματι, εκτεταμένη βασική και εφαρμοσμένη έρευνα πάνω στη συγκεκριμένη τεχνολογία έχει γίνει κυρίως τις τελευταίες δεκαετίες. Ωστόσο οι βασικές αρχές που διέπουν την λειτουργία τους έχουν διατυπωθεί ήδη από τα μέσα του 19^{ου} αιώνα, πολύ πριν την επικράτηση των μηχανών εσωτερικής καύσης.

Οι πρώτες παρατηρήσεις για τη δυνατότητα της απευθείας μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική έγιναν από τον Sir Humphrey Davy (1778-1829), ο οποίος μελέτησε εκτενώς το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης. Το 1800, οι Βρετανοί William Nicholson και Anthony Carlisle περιέγραψαν την διεργασία της ηλεκτρόλυσης του νερού, κατά την οποία με χρήση ηλεκτρικού ρεύματος είναι δυνατή η διάσπαση του νερού στα συστατικά του, υδρογόνο και οξυγόνο. Ωστόσο, το 1839 ο Sir William R. Grove, ο επωνομαζόμενος «πατέρας» των κυψελίδων καυσίμου, προχώρησε ένα βήμα παραπέρα και παρατήρησε ότι είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί η αντίστροφη διαδρομή,

δηλαδή συνδυάζοντας τα δύο αέρια προϊόντα της ηλεκτρόλυσης, υδρογόνο και οξυγόνο, είναι δυνατό να παραχθεί ηλεκτρικό ρεύμα και νερό, κατασκευάζοντας ένα κελί με ηλεκτρόδια λευκόχρυσου και ηλεκτρολύτη διάλυμα θειικού οξέως.



Σχήμα 2.1: Η "μπαταρία αερίου" που σχεδιάστηκε από τον William Grove το 1843 [http⁹]

Αυτή ήταν η πρώτη κυψελίδα καυσίμου (fuel cell) στην οποία, όμως, το παραγόμενο ηλεκτρικό ρεύμα ήταν πολύ λίγο για πρακτικές εφαρμογές.

Την ίδια εποχή, ο Christian Friedrich Schoenbein πραγματοποίησε σειρά παρόμοιων πειραμάτων με αυτά του Grove, προσπαθώντας να δείξει ότι το παραγόμενο ηλεκτρικό ρεύμα δεν ήταν αποτέλεσμα της απλής επαφής του υδρογόνου με το οξυγόνο, αλλά αποτέλεσμα μιας χημικής αντίδρασης. Σε μια επιστολή του που δημοσιεύθηκε το 1839, παρουσίασε το συμπέρασμα ότι η ένωση μεταξύ οξυγόνου και υδρογόνου ήταν δυνατή λόγω της ύπαρξης των ηλεκτροδίων λευκόχρυσου, που ήταν γνωστός καταλύτης για την παραπάνω αντίδραση, ενώ όταν χρησιμοποιούνταν ηλεκτρόδια από χρυσό ή άργυρο, δεν υπήρχε ηλεκτρικό ρεύμα, οπότε η θεωρία της ένωσης των δύο συστατικών λόγω απλής επαφής δεν ευσταθούσε.

Την ίδια εποχή, πολλοί ακόμα ερευνητές μελέτησαν τις κυψελίδες καυσίμου. Ο όρος «κυψελίδα καυσίμου» υιοθετήθηκε πρώτη φορά από τους Charles Langer και Ludwig Mond το 1889, οι οποίοι προσπαθούσαν να κατασκευάσουν ένα λειτουργικό κελί με αέρα και βιομηχανικό φωταέριο. Σε άλλα πειράματά τους με κελί υδρογόνου – οξυγόνου, πέτυχαν να παράγουν

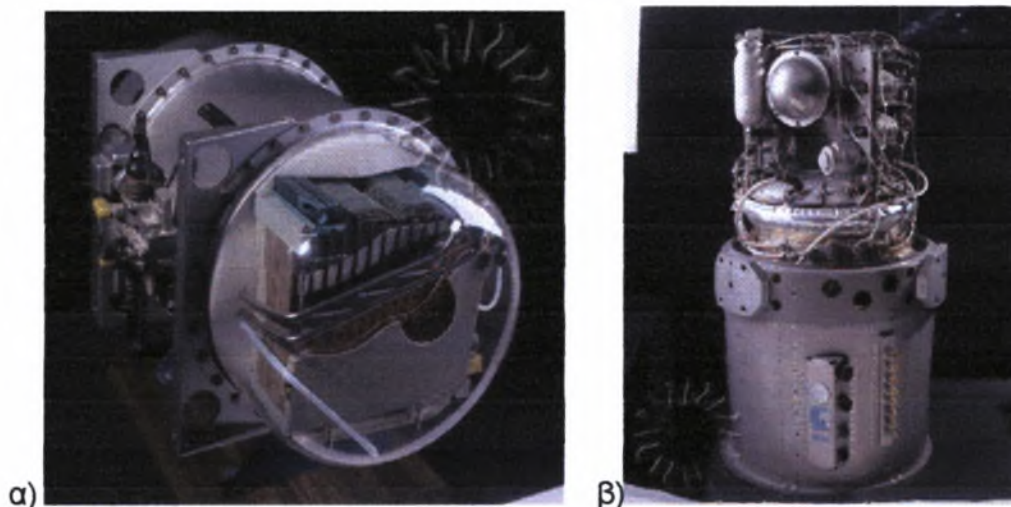
ρεύμα 6A ανά τετραγωνικό πόδι (μετρώντας την επιφάνεια του ηλεκτροδίου) σε δυναμικό 0.73V. Άλλες πηγές αναφέρουν τον William White Jaques (1855 - 1932) ως τον πρώτο που χρησιμοποίησε τον όρο «κελί καυσίμου», ο οποίος ήταν και ο πρώτος που πειραματίστηκε με τη χρήση διαλύματος φωσφορικού οξέως ως ηλεκτρολύτη. Το 1896, ο Jacques ανέφερε ότι με τα πειράματά του κατόρθωσε να παράγει "ηλεκτρισμό απευθείας από άνθρακα", προσπαθώντας να πετύχει τη μετατροπή της αποθηκευμένης ενέργειας στον άνθρακα σε ενέργεια πιο χρήσιμη από θερμότητα. Ωστόσο, η μέθοδος που χρησιμοποιούσε για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ήταν περίπλοκη και όχι ιδιαίτερα αποδοτική.

Το 1893 ο Friedrich Wilhelm Ostwald (1853 -1932), προσδιόρισε πειραματικά τον ρόλο των διάφορων συστατικών στοιχείων των κυψελίδων καυσίμου: ηλεκτρόδια, ηλεκτρολύτης, οξειδωτικοί και αναγωγικοί παράγοντες, ανιόντα, κατιόντα. Ο Grove υπέθετε ότι η αντίδραση στο κελί του πραγματοποιούνταν στο σημείο επαφής μεταξύ των ηλεκτροδίων, του ηλεκτρολύτη και των αερίων αλλά δεν μπορούσε να εξηγήσει περαιτέρω το φαινόμενο. Ο Ostwald, κατάφερε να λύσει το πρόβλημα του Grove ερευνώντας τις φυσικές ιδιότητες των συστατικών του κελιού και τις χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε αυτό, περιγράφοντας πώς λειτουργούν τα κελιά καυσίμου και θέτοντας έτσι τις θεωρητικές βάσεις για την μελλοντική έρευνα άλλων ερευνητών.

Στις αρχές του 20^{ου} αιώνα, η έρευνα συνεχίστηκε και ειδικά στη Γερμανία τη δεκαετία του '20 τέθηκαν οι βάσεις για την περαιτέρω ανάπτυξη των κελιών καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας, δηλαδή των κελιών τηγμένων ανθρακικών αλάτων και κελιών στερεού οξειδίου, από επιστήμονες όπως οι Haber και Bruner (1904), Baur και Ehrenberg (1912), Baur και Brunner (1935, 1937), Baur και Preis (1937) [9].

Ο ερευνητής όμως που συνέδεσε το όνομά του με τη σημαντικότερη ανάπτυξη των κυψελίδων καυσίμου στον 20^ο αιώνα είναι ο Βρετανός Francis Thomas Bacon (1904 -1992). Ο Bacon εστίασε την έρευνά του στα κελιά καυσίμου αλκαλικού ηλεκτρολύτη. Αντικατέστησε το οξύ που χρησιμοποιούνταν συνήθως ως ηλεκτρολύτης, με καυστικό κάλιο KOH, το οποίο είχε εξίσου καλή ηλεκτρολυτική συμπεριφορά αλλά χωρίς να προκαλεί προβλήματα διάβρωσης στα ηλεκτρόδια. Κατά τη διάρκεια του Β' Παγκόσμιου πολέμου εργάστηκε για την ανάπτυξη ενός κελιού που προοριζόταν για χρήση σε υποβρύχια του Βασιλικού Ναυτικού και το

1958 παρουσίασε ένα αλκαλικό κελί με ηλεκτρόδια διαμέτρου 10 ιντσών. Παρά το γεγονός ότι ήταν ακριβό, η αξιοπιστία της συσκευής ήταν αυξημένη και προσέλκυσε το ενδιαφέρον της εταιρίας Pratt & Whitney, η οποία χρησιμοποίησε το κελί του Bacon για παροχή ηλεκτρικού ρεύματος στα διαστημικά σκάφη των διαστημικών προγραμμάτων Gemini και Apollo (Σχήμα 2.2).



Σχήμα 2.2: Οι κυψελίδες καυσίμου των διαστημικών προγραμμάτων α) Gemini και β) Apollo [http¹⁶]

Η δουλειά του Bacon και η επιτυχής εφαρμογή της στο διαστημικό πρόγραμμα της NASA έδωσε νέα ώθηση στην τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου η οποία αποτελεί πλέον επιστημονικό αντικείμενο μελέτης παγκοσμίως.

2.3 Τεχνολογία Κυψελίδων Καυσίμου

2.3.1 Εισαγωγή

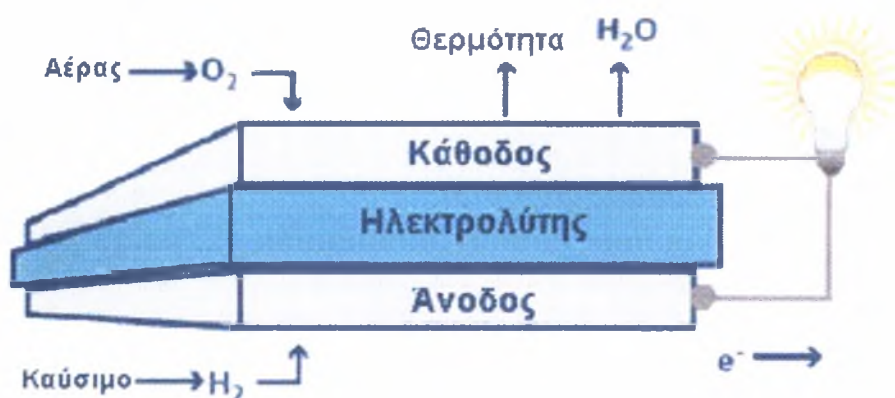
Μόλις το 1839, ο William Grove διατύπωσε την βασική αρχή λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου, η οποία παραμένει μέχρι και σήμερα αναλλοίωτη:

Η κυψελίδα καυσίμου είναι μια ηλεκτροχημική συσκευή η οποία μετατρέπει συνεχώς την χημική ενέργεια του καυσίμου σε ηλεκτρική ενέργεια (και ποσότητα θερμότητας) για όσο διάστημα παρέχονται καύσιμο και οξειδωτικό.

Κατά συνέπεια, οι κυψελίδες καυσίμου έχουν ομοιότητες τόσο με τις κοινές μπαταρίες, με τις οποίες μοιράζονται την ηλεκτροχημική φύση της διαδικασίας παραγωγής ενέργειας, όσο και με τις συμβατικές μηχανές, οι οποίες σε αντίθεση με τις μπαταρίες, λειτουργούν συνεχώς όταν τροφοδοτούνται από κάποιου είδους καύσιμο. Ωστόσο, οι αναλογίες σταματούν εδώ, καθώς, αντίθετα με τις μπαταρίες, οι κυψελίδες καυσίμου δεν χρειάζονται επαναφόρτιση και σε αντίθεση με τις συμβατικές μηχανές, η λειτουργία τους είναι πιο αποδοτική, αφού δεν περιορίζονται από την θεωρητική απόδοση του Carnot. Τέλος, στην περίπτωση που ως καύσιμο χρησιμοποιείται υδρογόνο, τα προϊόντα της ηλεκτροχημικής διεργασίας είναι ενέργεια και καθαρό νερό. Εν γένει, οι κυψελίδες καυσίμου είναι δυνατό να λειτουργήσουν με διάφορα καύσιμα και οξειδωτικά. Ωστόσο, η έρευνα έχει εστιάσει στη χρήση συνηθισμένων καυσίμων ή παραγώγων τους και κυρίως υδρογόνου, το οποίο είναι δυνατό να παραχθεί από ένα πλήθος ορυκτών ή ανανεώσιμων καυσίμων, ενώ ως οξειδωτικό χρησιμοποιείται κυρίως το οξυγόνο το οποίο είναι διαθέσιμο στον αέρα. Επειδή λοιπόν η έρευνα εστιάζεται κυρίως γύρω από τη χρήση υδρογόνου και λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, οι κυψελίδες καυσίμου ονομάζονται και *μηχανές μηδενικής εκπομπής ρύπων* και θεωρούνται ως η πλέον υποσχόμενη «καθαρή» τεχνολογία για παραγωγή ισχύος.

2.3.2 Ανατομία μιας κυψελίδας καυσίμου

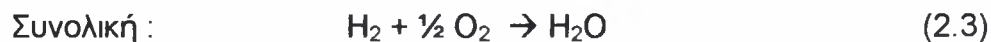
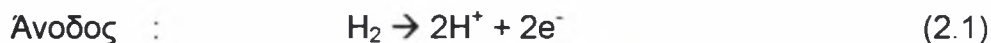
Η βασική δομή μιας κυψελίδας καυσίμου αποτελείται από ένα στρώμα ηλεκτρολύτη, ο οποίος βρίσκεται ανάμεσα στα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου (Σχήμα 2.3). Η άνοδος είναι το ηλεκτρόδιο όπου πραγματοποιείται η οξείδωση του καυσίμου, ενώ η κάθοδος το ηλεκτρόδιο όπου γίνεται η αναγωγή του οξειδωτικού μέσου (συνήθως οξυγόνο ή αέρας).



Σχήμα 2.3: Δομή μιας κυψελίδας καυσίμου [http⁷]

Τα δύο ηλεκτρόδια συνδέονται με εξωτερικό κύκλωμα μέσω του οποίου κινούνται τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται κατά την οξείδωση του καυσίμου στην άνοδο. Στην τυπική μορφή του σχήματος, το υδρογόνο τροφοδοτείται στο τμήμα της ανόδου και το οξυγόνο στο τμήμα της καθόδου. Αυτά, μέσω μιας συνολικής χημικής ωθούσας δύναμης αντιδρούν παράγοντας νερό, με ταυτόχρονη έκλυση θερμότητας. Στο κελί καυσίμου, παρόλα αυτά, η απλή αυτή χημική αντίδραση παρεμποδίζεται από τον ηλεκτρολύτη που διαχωρίζει το καύσιμο από το οξειδωτικό. Ο ηλεκτρολύτης εξυπηρετεί σαν φράγμα στη διάχυση των αερίων αλλά επιτρέπει τη 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, θα αντιδράσουν στην κάθοδο με το οξυγόνο και τα ηλεκτρόνια που έρχονται από την άνοδο. Η ροή του ιοντικού φορτίου μέσω του ηλεκτρολύτη πρέπει να εξισορροπείται από τη ροή των ηλεκτρονίων που γίνεται μέσω του εξωτερικού κυκλώματος, και είναι ακριβώς αυτή η ισορροπία που παράγει την ηλεκτρική ενέργεια. Συνολικά το

φαινόμενο μπορεί να περιγραφεί από τις εξής αντιδράσεις:



Η ταξινόμηση των διάφορων τύπων κελιών καυσίμου που έχουν αναπτυχθεί έως σήμερα γίνεται με βάση τον ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται και μέσω του οποίου κατά περίπτωση είναι δυνατό να μετακινηθούν πρωτόνια, υδροξυλίου, οξειδία ή ανθρακικά ιόντα. Επειδή το κύριο χαρακτηριστικό του ηλεκτρολύτη είναι ότι άγει ιόντα, είναι σαφές ότι η υψηλή ιοντική αγωγιμότητά του είναι το πλέον επιθυμητό χαρακτηριστικό. Επίσης, το γεγονός ότι λειτουργεί ως φράγμα μεταξύ του καυσίμου και του οξειδωτικού, καθιστά αναγκαία τη χαμηλή διαπερατότητά του. Ακόμα, πρέπει να έχει χαμηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, χημική σταθερότητα σε ένα ευρύ φάσμα συνθηκών λειτουργίας και καλή μηχανική αντοχή. Η ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη εξαρτάται από τη θερμοκρασία και είναι διαφορετική για κάθε υλικό, συνεπώς, το υλικό του ηλεκτρολύτη που θα χρησιμοποιηθεί καθορίζει και τη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας.

Ο ρόλος των ηλεκτροδίων στη λειτουργία της κυψελίδας είναι επίσης σημαντικός. Στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις οξειδωσης του καυσίμου και αναγωγής του οξυγόνου και είναι λεπτά φύλλα από πορώδες υλικό πάνω στα οποία έχει επιστρωθεί ο καταλύτης που επιταχύνει τις χημικές αντιδράσεις. Αποτελούν ιοντικά υλικά που είναι ηλεκτρονιακά αγώγιμα, ηλεκτροχημικά ενεργά και σταθερά τόσο σε αναγωγικό όσο και σε οξειδωτικό περιβάλλον.

2.4 Θερμοδυναμική Ανάλυση

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται μερικά στοιχεία που αφορούν στη θερμοδυναμική ανάλυση του ηλεκτροχημικού συστήματος, ξεκινώντας από την παρουσίαση της απόδοσης μιας θερμικής μηχανής, η οποία συγκρίνεται με την αντίστοιχη απόδοση της κυψελίδας.

Είναι γνωστό ότι η θερμική απόδοση η_{th} μιας θερμικής μηχανής ισούται με:

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

όπου με Q_{in} παριστάνεται η ολική θερμότητα που παρέχεται από την καύση και με W_{net} το καθαρό έργο που παράγεται.

Η μέγιστη απόδοση μιας θερμικής μηχανής καθορίζεται από τον θεωρητικό, αντιστρεπτό κύκλο του Carnot και υπακούει υποχρεωτικά στον περιορισμό του. Σύμφωνα με αυτόν τον περιορισμό, μία μηχανή που λειτουργεί μεταξύ δύο πηγών θερμότητας, σε θερμοκρασίες T_H και T_L ($T_H > T_L$) έχει μια μέγιστη θεωρητική απόδοση, η οποία εξαρτάται από το λόγο της χαμηλής προς την υψηλή θερμοκρασία. Η χαμηλή είναι, συνήθως, η θερμοκρασία περιβάλλοντος, οπότε η απόδοση καθορίζεται από την υψηλότερη θερμοκρασία του κύκλου.

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

Όλες οι μη-αντιστρεπτές θερμικές μηχανές οι οποίες λειτουργούν μεταξύ των ίδιων θερμοκρασιών T_L και T_H έχουν μικρότερες αποδόσεις. Μια πραγματική θερμική μηχανή δεν μπορεί να φτάσει την μέγιστη θεωρητική απόδοση και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το καύσιμο κατά τη διεργασία της καύσης χάνει ένα μέρος της χημικής του ενέργειας σε μη αντιστρεπτές διεργασίες, υπάρχουν απώλειες από τις αναντιστρεπτότητες που εμφανίζουν τα κινητά μέρη των θερμικών μηχανών και γενικά είναι αδύνατο να απαλειφθούν όλοι οι παράγοντες αναντιστρεπτότητας σε ένα πραγματικό κύκλο.

Σε αντίθεση με τις θερμικές μηχανές, οι κυψελίδες καυσίμου λειτουργούν σχεδόν ισοθερμοκρασιακά, εφόσον η συνολική διεργασία λαμβάνει χώρα σε σταθερή θερμοκρασία. Επομένως, το μεγαλύτερο ποσοστό της χημικής ενέργειας των αντιδρώντων μετατρέπεται σε ηλεκτρική και μόνο ένα μικρό

ποσοστό μετατρέπεται σε θερμότητα. Επίσης, οι κυψέλες καυσίμου δεν περιλαμβάνουν κινητά μέρη, με αποτέλεσμα οι αποδόσεις τους να είναι ιδιαίτερα υψηλές.

Στις κυψελίδες καυσίμου δεν ισχύουν οι περιορισμοί του κύκλου Carnot σχετικά με τη μέγιστη θερμοκρασία. Το μέγιστο έργο, $W_{max,cell}$, ισούται με τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs, ΔG , μεταξύ των προϊόντων και των αντιδρώντων και αντιπροσωπεύει την ενέργεια που είναι διαθέσιμη για παραγωγή έργου

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

Το ηλεκτρικό έργο που παράγεται οφείλεται στην κίνηση των ηλεκτρονίων λόγω της διαφοράς δυναμικού E που αναπτύσσεται στα ηλεκτρόδια, συμβολίζεται με W_{cell} και εκφράζεται από την παρακάτω σχέση

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

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

Από σχέσεις (2.4) και (2.7) προκύπτει ότι η απόδοση των κυψελίδων καυσίμου δίνεται από τη σχέση :

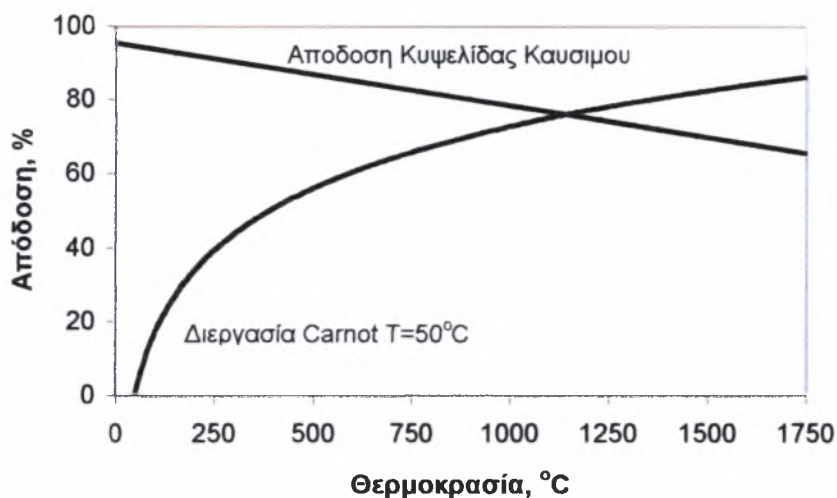
$$\eta_{th,cell} = \frac{n_e F E}{HHV} \quad (2.8)$$

όπου το Q_{in} έχει αντικατασταθεί από την μέγιστη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου, HHV (High Heating Value).

Η μέγιστη θερμική απόδοση για ένα ηλεκτροχημικό κελί σχετίζεται με το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, E° , στην κατάσταση ισορροπίας, όπου δεν παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα από το κελί.

$$\eta_{th,max} = \frac{n_e F E^\circ}{HHV} \quad (2.9)$$

Στο σχήμα Σχήμα 2.4 γίνεται σύγκριση της θερμικής απόδοσης των κυψελίδων καυσίμου με την αντίστοιχη μιας θερμικής μηχανής.



Σχήμα 2.4: Σύγκριση απόδοσης κυψελίδας καυσίμου και θερμικής μηχανής (Carnot)

Είναι εμφανές ότι η απόδοση μιας θερμικής μηχανής αυξάνεται, καθώς η θερμοκρασία μεγαλώνει, εφόσον αυξάνεται η μέγιστη θερμική απόδοση από τον κύκλο του Carnot. Μάλιστα, η αύξηση αυτή είναι ιδιαίτερα έντονη μέχρι τους 1000°C. Αντίθετα, η απόδοση ενός κελιού καυσίμου παρουσιάζει μια σχετική μείωση με την αύξηση της θερμοκρασίας, η οποία αποδίδεται στην μείωση της ενέργειας Gibbs και συνεπάγεται την αντίστοιχη μείωση του μέγιστου έργου.

2.5 Ηλεκτροχημική Κινητική

Η ηλεκτροχημική κινητική θεωρία είναι δυνατόν να καθορίσει το μηχανισμό και την ταχύτητα των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου ενός στοιχείου καυσίμου.

Η ηλεκτροχημική αντίδραση που πραγματοποιείται στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου / ηλεκτρολύτη εξαρτάται τόσο από το είδος του ηλεκτρολύτη, όσο και από το καύσιμο με το οποίο τροφοδοτείται το κελί.

Η γενική ημι-αντίδραση οξειδωσης του αντιδρώντος A, που λαμβάνει χώρα στο ηλεκτρόδιο της ανόδου, είναι:

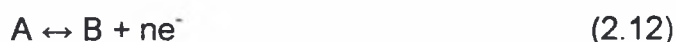


όπου n είναι ο αριθμός των μεταφερόμενων ηλεκτρονίων.

Κατά την αντίθετη κατεύθυνση πραγματοποιείται, στην κάθοδο, η ημι-αντίδραση αναγωγής του οξειδωτικού (B) προς το σχηματισμό του A:



Έτσι, η συνολική αντίδραση της διεργασίας δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:



Το ρεύμα ανταλλαγής I_0 , το οποίο αποτελεί ένα από τα βασικά χαρακτηριστικά που καθορίζουν τη συμπεριφορά των ηλεκτροδίων, ορίζεται σαν ο ρυθμός οξειδωσης ή αναγωγής μιας ημι-αντίδρασης, σε κατάσταση ισορροπίας. Εκφράζεται σε ποσότητα ρεύματος (ή πυκνότητα ρεύματος) και αναφέρεται στο ρεύμα που αναπτύσσεται κατά τη συνολική αντίδραση. Αντίστοιχα, κατά την οξειδωση του αντιδρώντος (ανοδική αντίδραση) αναπτύσσεται το ανοδικό ρεύμα I_a , ενώ κατά την αναγωγή (καθοδική αντίδραση) αναπτύσσεται το καθοδικό I_c .

Στην κατάσταση ισορροπίας, οι δυο ημι-αντιδράσεις πραγματοποιούνται με ίσους ρυθμούς, με αποτέλεσμα τα παραγόμενα ρεύματα να εξισορροπούνται, λαμβάνοντας αριθμητική τιμή ίση με το ρεύμα ανταλλαγής ($I_0 = I_a = -I_c$). Τότε το δυναμικό του ηλεκτροδίου ταυτίζεται με το δυναμικό ισορροπίας, E_0 . Σε κάθε άλλη περίπτωση το E αποτελεί το πραγματικό

δυναμικό. Η διαφορά $E - E_0$ (πραγματικό δυναμικό – δυναμικό ισορροπίας) καλείται υπέρταση και συμβολίζεται με η . Έτσι:

$$\eta = E - E_0 \quad (2.13)$$

Κατά συνέπεια, η υπέρταση μπορεί να οριστεί ως η απόκλιση από το δυναμικό ισορροπίας. Χαρακτηρίζεται ως ανοδική (θετική υπέρταση) όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι θετική, οπότε $E > E_0$, και ως καθοδική όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι αρνητική, οπότε $E < E_0$.

Για τον ορισμό του δυναμικού του συστήματος είναι αναγκαία η παράθεση της εξίσωσης του Nernst, η οποία αποτελεί τη βασική σχέση της ηλεκτροχημικής κινητικής.

Αν θεωρηθεί η γενική συνολική αντίδραση:



τότε η εξίσωση του Nernst, δίνεται από την σχέση :

$$E = E^0 - \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b} \quad (2.15)$$

όπου με P παριστάνονται οι μερικές πιέσεις αντιδρώντων και προϊόντων και με n_e ο αριθμός των μεταφερόμενων ηλεκτρονίων.

Η πυκνότητα ρεύματος I που διαρρέει το ηλεκτρόδιο μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει της υπέρτασης, μέσω της εξίσωσης Butler – Volmer, που αποτελεί τη θεμελιώδη σχέση της ηλεκτροχημικής κινητικής, σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση :

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right] \quad (2.16)$$

όπου I_0 είναι η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής, α_a και α_c ο ανοδικός και καθοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου αντίστοιχα, η η υπέρταση, F η σταθερά του Faraday, R και T , η παγκόσμια σταθερά αερίων και η απόλυτη θερμοκρασία αντίστοιχα.

Η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής αποτελεί μέτρο της ηλεκτροκαταλυτικής ενεργότητας της τριεπιφάνειας καταλύτη-ηλεκτρολύτη-αέριας φάσης για μια

ηλεκτροκαταλυτική αντίδραση. Εξαρτάται από τη φύση του ηλεκτροδίου, την κάλυψή του από τα ροφημένα είδη, τη θερμοκρασία λειτουργίας και τη σύσταση της αέριας φάσης που περιβάλλει το ηλεκτρόδιο και τέλος, από την αντίδραση που λαμβάνει χώρα. Μεγάλη τιμή του I_0 σημαίνει μικρή αντίσταση στην μεταφορά φορτίου. Η τιμή του μπορεί να κυμαίνεται από πολύ μικρές έως πολύ μεγάλες τιμές. Για παράδειγμα, η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής για την παραγωγή υδρογόνου σε μια μεταλλική επιφάνεια, κυμαίνεται από $10^{-2} \text{ A cm}^{-2}$, για έναν καλό ηλεκτροκαταλύτη όπως ο λευκόχρυσος, έως $10^{-13} \text{ A cm}^{-2}$ για ένα ηλεκτρόδιο που περιέχει μόλυβδο.

Η παραπάνω εξίσωση αποτελεί ένα συνδυασμό όσον αφορά στο αναγωγικό (αριστερός όρος της παρένθεσης) και στο οξειδωτικό μέρος της διεργασίας (δεξιός όρος). Στην περίπτωση ανοδικών υπερτάσεων, ο αναγωγικός όρος θεωρείται αμελητέος, με αποτέλεσμα η διεργασία να περιγράφεται από την αντίδραση της ανόδου (οξειδωτική αντίδραση). Αντίθετα, στην περίπτωση καθοδικών υπερτάσεων, οι ρόλοι αντιστρέφονται, οπότε η αντίδραση του ηλεκτροδίου της καθόδου είναι αυτή που περιγράφεται.

Για μικρές τιμές υπέρτασης ($\eta < 10 \text{ mV}$) η πυκνότητα ρεύματος είναι γραμμική συνάρτηση της υπέρτασης, καθώς η εξίσωση Butler-Volmer μετασχηματίζεται στη μορφή:

$$I = I_0 n F \eta / RT \quad (2.17)$$

Για μεγάλες τιμές υπέρτασης ($\eta > 120 \text{ mV}$), η πυκνότητα ρεύματος είναι εκθετική συνάρτηση της υπέρτασης και η εξίσωση Butler-Volmer μετασχηματίζεται στην εξίσωση Tafel:

$$\eta = a + b \log I \quad (2.18)$$

- για καθοδικές υπερτάσεις:
 $a = 2,303RT \log I_0 / a n F$ και $b = -2,303RT / a n F$
- για ανοδικές υπερτάσεις:
 $a = -2,303RT \log I_0 / (1-a) n F$ και $b = 2,303RT / (1-a) n F$

Στην περίπτωση των κυψελίδων καυσίμου, επειδή η αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου απαιτεί υψηλότερη υπέρταση από την ανοδική

αντίδραση, η συνολική διεργασία μπορεί να περιγραφεί από τον αναγωγικό όρο της εξίσωσης του Butler–Volmer, η οποία επιλύεται ως προς την υπέρταση, για μια δεδομένη πυκνότητα ρεύματος.

2.6 Το Φαινόμενο της Υπέρτασης

Όπως αναφέρθηκε, η απόκλιση του πραγματικού δυναμικού από το μέγιστο δυναμικό ανοικτού κυκλώματος εκφράζεται από την υπέρταση. Η απόκλιση αυτή οφείλεται σε αναντιστρεπτότητες που εμφανίζονται κατά την μεταφορά φορτίου, κατά τη μεταφορά μάζας προς τα ηλεκτρόδια, αλλά και σε ηλεκτρικές αντιστάσεις ωμικής φύσης. Οι αναντιστρεπτότητες αυτές εκφράζονται ποσοτικά από την υπέρταση σύμφωνα με τη Σχέση 2.13. Σύμφωνα με τα παραπάνω, η υπέρταση μπορεί να θεωρηθεί σαν το άθροισμα των ακόλουθων επί μέρους όρων:

α) της υπέρτασης ενεργοποίησης, η_{act} , που οφείλεται σε αργές αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια

β) της υπέρτασης συγκέντρωσης, η_{conc} , που οφείλεται σε αντιστάσεις μεταφοράς μάζας προς την περιοχή που πραγματοποιείται η ανταλλαγή φορτίου και

γ) της ωμικής υπέρτασης, η_{ohm} , που οφείλεται στην ηλεκτρονιακή αντίσταση των ηλεκτροδίων, στις αντιστάσεις επαφών, και στην ιοντική αντίσταση του ηλεκτρολύτη. Η ωμική υπέρταση ισούται με το γινόμενο της έντασης I του ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα επί την συνολική ωμική αντίσταση R_T της κυψελίδας.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, η υπέρταση δίνεται από τη σχέση

$$\eta = \eta_{act} + \eta_{conc} + \eta_{ohm} \quad (2.19)$$

Στις κυψελίδες καυσίμου ο μηχανισμός της ηλεκτροχημικής διεργασίας που πραγματοποιείται σχετίζεται άμεσα με την εμφάνιση της υπέρτασης, η οποία καθορίζει την απόδοση λειτουργίας τους.

Τα λειτουργικά χαρακτηριστικά της κυψελίδας αποδίδονται, συνήθως, μέσω διαγραμμάτων «τάσης – έντασης». Σύμφωνα με θεωρητικές αναλύσεις, διαπιστώθηκε ότι η τάση ανοικτού κυκλώματος (θεωρητική ΗΕΔ) ενός κελιού,

χαμηλής, κυρίως θερμοκρασίας, είναι αρκετά υψηλότερη από την αντίστοιχη πειραματική, ενώ στη συνέχεια παρατηρείται μια έντονη πτώση του δυναμικού. Η τάση, λοιπόν, ελαττώνεται, συνεχώς, από μια μέγιστη τιμή, που αντιστοιχεί στο αντιστρεπτό δυναμικό του κελιού, ενώ το ρεύμα που διαρρέει το κελί αυξάνεται. Η μείωση αυτή οφείλεται στους τρεις παράγοντες που αναφέρθηκαν παραπάνω, καθένας από τους οποίους υπερισχύει των άλλων σε διαφορετικές περιοχές τιμών του ρεύματος.

Σε χαμηλά ρεύματα εμφανίζεται μια εκθετικής μορφής μείωση του δυναμικού, η οποία συνδέεται με την ευχέρεια που έχουν τα ηλεκτρόδια να επιτελούν αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου. Τότε, η πτώση τάσης που παρατηρείται, εκφράζει την υπέρταση ενεργοποίησης, η οποία συνδέεται άμεσα με το ρεύμα ανταλλαγής I_0 της εξίσωσης Butler-Volmer. Όταν η τιμή του I_0 είναι αρκετά υψηλή, η επιφάνεια των ηλεκτροδίων εμφανίζεται ιδιαίτερα ενεργή, με αποτέλεσμα την εύκολη μετακίνηση των ηλεκτρονίων διαμέσου του ηλεκτρολύτη. Αποτελεί, λοιπόν, κρίσιμη παράμετρο, αφού καθορίζει την απόδοση της κυψελίδας, μέσω των ηλεκτροδιακών δράσεων. Το μέγεθος της πτώσης τάσης που διαπιστώνεται και σχετίζεται με την πυκνότητα ρεύματος, είναι δυνατόν να υπολογιστεί με τη βοήθεια της παρακάτω σχέσης, η οποία αποτελεί τροποποιημένη μορφή της εξίσωσης Tafel:

$$n_{act} = A \ln \frac{I}{I_0} \quad (2.20)$$

όπου A είναι μια σταθερά που εξαρτάται από τα ηλεκτρόδια και τις συνθήκες λειτουργίας του κελιού. Η παραπάνω σχέση ισχύει όταν $I > I_0$.

Η αύξηση του I_0 επιτυγχάνεται με τη χρήση πιο δραστικών καταλυτών, με την αύξηση της θερμοκρασίας ή της πίεσης λειτουργίας, καθώς και με την αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων. Σημειώνεται ότι η επίδραση της υπέρτασης ενεργοποίησης στην πτώση τάσης εμφανίζεται πιο έντονη στις κυψέλες καυσίμου χαμηλής και μέσης θερμοκρασίας, καθώς και σε εκείνες, όπου η τροφοδοσία είναι κάποιο υγρό καύσιμο, όπως μεθανόλη ή αιθανόλη.

Σε ενδιάμεσα ρεύματα, παρατηρείται μια γραμμική μείωση της τάσης του κελιού, η οποία οφείλεται στην αντίσταση του ηλεκτρολύτη κατά τη διέλευση φορτίων, αλλά και των ηλεκτροδίων και των επαφών ηλεκτρολύτη-ηλεκτροδίων κατά τη διέλευση ηλεκτρονίων. Σημειώνεται ότι η αντίσταση

μπορεί να οφείλεται και στα υλικά συνδεσμολογίας, εφόσον διαμέσου αυτών διέρχονται ηλεκτρόνια. Η πτώσης τάσης που διαπιστώνεται και αποτελεί την ωμική υπέρταση, υπολογίζεται από το νόμο του Ohm:

$$V = IR \quad (2.21)$$

Προκειμένου, όμως, να εκφραστεί σε όρους πυκνότητας ρεύματος, η αντίσταση R μετασχηματίζεται στην αντίσταση ειδικής επιφάνειας r , η οποία αντιστοιχεί σε επιφάνεια κελιού 1cm^2 . Έτσι, η εξίσωση που δίνει την ωμική υπέρταση μπορεί να περιγραφεί από τη σχέση:

$$\eta_{\text{Ohm}} = Ir \quad (2.22)$$

Η επίδραση της ωμικής υπέρτασης είναι σημαντική σε όλους τους τύπους των κυψελίδων καυσίμου, ενώ είναι δυνατόν να περιοριστεί με τρεις τρόπους: με τη χρήση ηλεκτροδίων υψηλής αγωγιμότητας, με τη χρήση κατάλληλων υλικών και τον καλό σχεδιασμό των διατάξεων διασύνδεσης ή περιορίζοντας το πάχος του ηλεκτρολύτη.

Μεταβαίνοντας σε πολύ μεγάλα ρεύματα, ο ρυθμός μεταφοράς ιόντων είναι ιδιαίτερα γρήγορος, με αποτέλεσμα η αέρια φάση να μη μπορεί να τροφοδοτήσει επαρκώς τα ηλεκτρόδια με αντιδρώντα. Παρατηρείται, λοιπόν εμφάνιση φαινομένων αντίστασης στη μεταφορά μάζας που καθορίζουν την απόδοση του κελιού.

Αναλυτικότερα, κατά τη διάρκεια λειτουργίας της κυψελίδας, είναι προφανές ότι η συγκέντρωση τόσο του οξυγόνου όσο και του υδρογόνου μειώνεται. Η πτώση αυτή, που εξαρτάται από την ποσότητα ρεύματος που παράγεται, αλλά και από φυσικούς παράγοντες που συνδέονται με την κυκλοφορία του αέρα και του καυσίμου διαμέσου του κελιού, έχει σαν αποτέλεσμα την ελάττωση της μερικής πίεσης του οξυγόνου και του υδρογόνου. Η μείωση της πίεσης των αερίων αντανakλά στο δυναμικό του κελιού, το οποίο εμφανίζει σημαντική πτώση και καλείται υπέρταση συγκέντρωσης. Μία υπολογιστική προσέγγιση αυτής της υπέρτασης μπορεί να γίνει με τη βοήθεια της εξίσωσης του Nernst, η οποία σχετίζεται με τις μερικές πιέσεις αντιδρώντων και προϊόντων (βλέπε Εξ. 2.15).

Θεωρώντας ότι ο ρυθμός τροφοδοσίας του καυσίμου είναι ιδιαίτερα υψηλός (μηδενική συγκέντρωση αντιδρώντος στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου,

$C_s=0$), η πυκνότητα ρεύματος I_1 λαμβάνει τη μέγιστη δυνατή τιμή, ενώ η αντίστοιχη πίεση προσεγγίζει την τιμή μηδέν. Εάν P_1 είναι η πίεση όταν το ρεύμα μηδενίζεται, και δεδομένου ότι η πίεση ακολουθεί γραμμική πτώση, η P_2 , για κάθε ρεύμα δίνεται από τη σχέση:

$$P_2 = P_1(1 - I/I_1) \quad (2.23)$$

οπότε, η εξίσωση του Nerst παίρνει τη μορφή:

$$\eta_{conc} = -B \ln(1 - I/I_1) \quad (2.24)$$

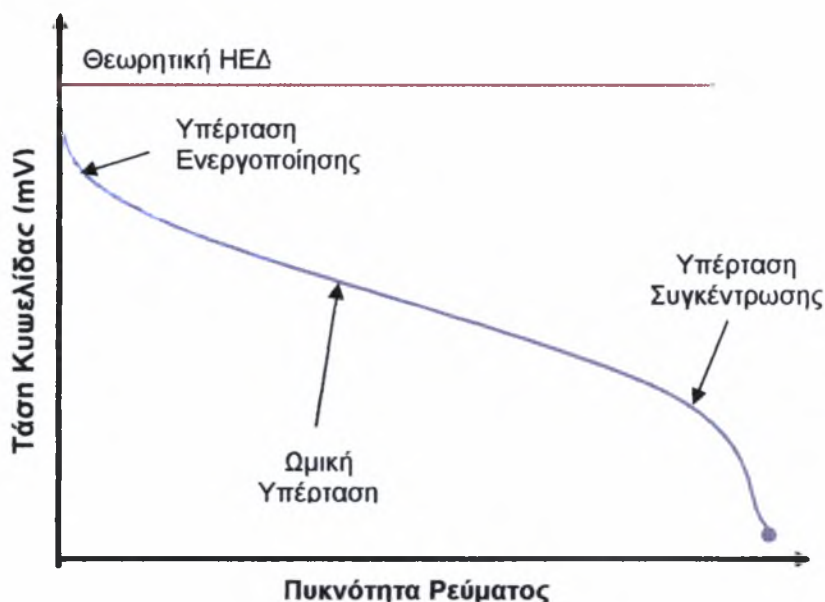
όπου B είναι μια σταθερά, η οποία εξαρτάται από τα αντιδρώντα και τις συνθήκες λειτουργίας του κελιού.

Με τη βοήθεια της παραπάνω σχέση υπολογίζεται η πτώση τάσης που οφείλεται στα φαινόμενα αντίστασης στη μεταφορά μάζας. Ωστόσο, η θεωρητική αυτή προσέγγιση εμφανίζει πολλές αδυναμίες, ειδικά στην περίπτωση που τα ρεύματα τροφοδοσίας του κελιού δεν αποτελούνται από καθαρό οξυγόνο και υδρογόνο, αλλά χρησιμοποιείται αέρας και κάποιο άλλο καύσιμο. Μια αρκετά καλή εμπειρική σχέση που εφαρμόζεται, παρέχοντας ικανοποιητικά αποτελέσματα είναι η παρακάτω:

$$\eta_{conc} = m \exp(-nI) \quad (2.25)$$

όπου m, n είναι σταθερές, με συνήθεις τιμές $m=3 \times 10^{-5}$ και $n=8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{mA}$.

Στο σχήμα 2.5 που ακολουθεί παρατίθεται ένα τυπικό διάγραμμα τάσης/έντασης, όπου απεικονίζεται η επίδραση της υπέρτασης (ενεργοποίησης, ωμική και συγκέντρωσης), στο δυναμικό της κυψελίδας.



Σχήμα 2.5: Η επίδραση του φαινομένου της υπέρτασης σε ένα διάγραμμα τάσης/έντασης

Θα πρέπει, ωστόσο να αναφερθεί και η περίπτωση της διαπερατότητας του καυσίμου μέσω του ηλεκτρολύτη (fuel crossover), καθώς και της εμφάνισης εσωτερικών ρευμάτων, φαινόμενα που συνδέονται άμεσα μεταξύ τους και έχουν αντίκτυπο στην πτώση της τάσης του κελιού και συνεπώς στην απόδοση του.

Αναλυτικότερα, κατά την τροφοδοσία της κυψελίδας με καύσιμο, είναι πιθανή η διέλευση του, από την άνοδο, μέσω του ηλεκτρολύτη, προς την κάθοδο. Επιπλέον, είναι δυνατή η μεταφορά μικρής ποσότητας ηλεκτρονίων κατά μήκος του ηλεκτρολύτη, αν και επιλέγεται μεταξύ των ιδιοτήτων του, υψηλή ιοντική και αμελητέα ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Τα δύο αυτά φαινόμενα εμφανίζονται ουσιαστικά ισοδύναμα, εφόσον η διέλευση ενός μορίου υδρογόνου, για παράδειγμα, από την άνοδο στην κάθοδο, όπου αντιδρά, «σπαταλώντας» δύο ηλεκτρόνια, ισοδυναμεί με τη ροή των ηλεκτρονίων αυτών, εσωτερικά, μέσω της μεμβράνης.

Τα παραπάνω φαινόμενα εμφανίζονται αρκετά έντονα στην περίπτωση των κυψελίδων καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας και, ιδιαίτερα, όταν τροφοδοτούνται με κάποιο υγρό καύσιμο (μεθανόλη, αιθανόλη), προκαλώντας μείωση του δυναμικού. Διαπιστώνεται, λοιπόν, σημαντική πτώση της τάσης ανοιχτού κυκλώματος από την αντίστοιχη θεωρητική, η οποία αντιστοιχεί σε μη μηδενική πυκνότητα ρεύματος λόγω της εμφάνισης εσωτερικών ρευμάτων.

Η πτώση τάσης που παρατηρείται είναι δυνατόν να υπολογιστεί με τη βοήθεια της παρακάτω σχέσης, η οποία αποτελεί, όπως και στην υπέρταση ενεργοποίησης, τροποποιημένη μορφή της εξίσωσης Tafel:

$$n_n = A \ln \frac{I + I_n}{I_o} \quad (2.26)$$

όπου με I_n παριστάνεται η πυκνότητα ρεύματος που αντιστοιχεί στη διαπερατότητα του καυσίμου και στην εμφάνιση των εσωτερικών ρευμάτων.

Συνοψίζοντας, αναφέρεται ότι, επειδή οι διεργασίες ιοντικής μεταφοράς στον ηλεκτρολύτη του κελιού είναι αρκετά γρήγορες, η υπέρταση που συνεισφέρει, κυρίως, στη συνολική υπέρταση του στοιχείου, είναι η υπέρταση ενεργοποίησης.

2.7 Τύποι Η.Σ.Κ.

2.7.1 Εισαγωγή

Υπάρχουν διάφοροι τύποι κυψελίδων καυσίμου που βρίσκονται σε διαφορετικά στάδια εξέλιξης. Ο πιο συνηθισμένος τρόπος ταξινόμησης των κυψελίδων καυσίμου είναι με βάση τον τύπο του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται. Έτσι, οι κυψελίδες καυσίμου διακρίνονται σε

- Κυψελίδες καυσίμου ηλεκτρολύτη πολυμερικής μεμβράνης (PEFC)
- Κυψελίδες καυσίμου αλκαλικού ηλεκτρολύτη (AFC)
- Κυψελίδες καυσίμου ηλεκτρολύτη φωσφορικού οξέως (PAFC)
- Κυψελίδες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFC)
- Κυψελίδες καυσίμου ηλεκτρολύτη στερεού οξειδίου (SOFC)

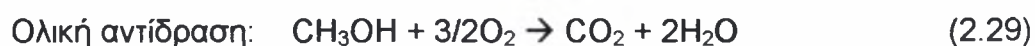
Ο τύπος του ηλεκτρολύτη που θα χρησιμοποιηθεί, πρακτικά καθορίζει και το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας της κυψελίδας, το οποίο με τη σειρά του καθορίζει τις απαιτούμενες φυσικοχημικές και θερμομηχανικές ιδιότητες των υλικών που χρησιμοποιούνται στα συστατικά στοιχεία κάθε τύπου κυψελίδας (δηλαδή, τα ηλεκτρόδια, ο ηλεκτρολύτης, τα στοιχεία διασύνδεσης, κτλ.).

Οι υδατικοί ηλεκτρολύτες περιορίζονται σε θερμοκρασίες έως 200°C επειδή σε υψηλότερες θερμοκρασίες επιταχύνεται η υποβάθμισή τους. Η θερμοκρασία λειτουργίας επίσης καθορίζει το βαθμό προ-επεξεργασίας που απαιτείται για το καύσιμο, για παράδειγμα, στις κυψελίδες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας, όλη η ποσότητα του καυσίμου πρέπει να μετατραπεί σε υδρογόνο πριν να εισέλθει στην κυψελίδα. Επιπλέον, σε αυτή την κατηγορία ο ανοδικός καταλύτης, συνήθως λευκόχρυσος, δηλητηριάζεται από το μονοξείδιο του άνθρακα CO. Σε κελιά καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας το μονοξείδιο του άνθρακα, CO ή ακόμη και το μεθάνιο CH₄ μπορούν να μετατραπούν σε υδρογόνο μέσα στο κελί ή και να οξειδωθούν ηλεκτροχημικά. Στο Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται συνοπτικά τα κύρια χαρακτηριστικά των κυριότερων τύπων κυψελίδων καυσίμου.

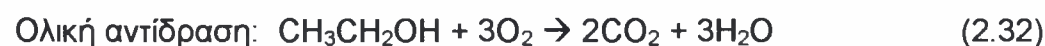
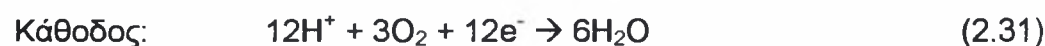
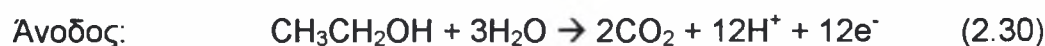
Παράλληλα με την κατηγοριοποίηση με βάση τον ηλεκτρολύτη, ορισμένα κελιά καυσίμου ταξινομούνται ανάλογα με το είδος του καυσίμου που χρησιμοποιούν:

• Κυψελίδες καυσίμου απευθείας τροφοδοσίας αλκοόλης (Direct Alcohol Fuel Cells - DAFC). Οι κυψελίδες DAFC χρησιμοποιούν ως καύσιμο κάποια αλκοόλη χωρίς να απαιτείται πρώτα αναμόρφωση του καυσίμου – συνηθέστερα χρησιμοποιείται η μεθανόλη (direct methanol fuel cells – DMFC). Αυτές οι κυψελίδες είναι κυρίως τύπου PEFC με απευθείας τροφοδοσία μεθανόλης ή κάποιας άλλης αλκοόλης και χρησιμοποιούνται κυρίως σε φορητές εφαρμογές. Περισσότερο λεπτομερής περιγραφή αυτής της κατηγορίας θα γίνει στο επόμενο κεφάλαιο.

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



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



•Κυψελίδες καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία άνθρακα (Direct Carbon Fuel Cells – DCFC). Στις κυψελίδες DCFC στερεός άνθρακας (για την ακρίβεια κάποιο καύσιμο που προέρχεται από άνθρακα, κοκ ή βιομάζα) χρησιμοποιείται απευθείας στην άνοδο χωρίς κάποιο ενδιάμεσο στάδιο αεριοποίησης. Σχέδια με ηλεκτρολύτη στερεού οξειδίου, ανθρακικών αλάτων και αλκαλικού ηλεκτρολύτη βρίσκονται όλα υπό εξέλιξη. Η θερμοδυναμική των αντιδράσεων στα DCFC επιτρέπει πολύ υψηλές αποδόσεις μετατροπής. Επομένως, εάν η τεχνολογία μπορέσει να εφαρμοστεί σε πρακτικά συστήματα, η επίδραση στον τομέα παραγωγής ισχύος από άνθρακα θα είναι πολύ σημαντική.

Στη συνέχεια ακολουθεί μια καταγραφή των διαφόρων τύπων κυψελίδων καυσίμου. Ιδιαίτερα για την κατηγορία των PEFC, θα γίνει λεπτομερής αναφορά στο επόμενο κεφάλαιο.

Πίνακας 2.1 : Τύποι κελιών καυσίμου και τα χαρακτηριστικά τους

Τύπος Κελιού	Ηλεκτρολύτης	Φορέας Φορτίου	Θερμοκρασία Λειτουργίας	Καύσιμο	Ηλεκτρική Απόδοση (συστήματος)	Ισχύς / Εφαρμογές
Αλκαλικό (AFC)	KOH	OH ⁻	60-120 °C	Καθαρό H ₂	35-55%	<5kW Ειδικές εφαρμογές (στρατός, διάστημα)
Πολυμερικής Μembrάνης (PEFC)	Στερεό Πολυμερές (Nafion [®])	H ⁺	50-100 °C	Καθαρό H ₂ (με αντοχή σε CO ₂)	35-45%	5-250kW Αυτοκίνητα, Φορητές συσκευές
Φωσφορικού Οξέως (AFC)	Φωσφορικό Οξύ	H ⁺	~220 °C	Καθαρό H ₂ (με αντοχή σε CO ₂ και περίπου 1% CO)	40%	200kW
Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων (MCFC)	Ανθρακικά Άλατα Λιθίου και Καλίου	CO ₃ ²⁻	~ 650 °C	H ₂ , CO, CH ₄ , άλλοι υδρογονάνθρακες (με αντοχή σε CO ₂)	>50%	200kW-MW Αυτόνομες Μονάδες
Στερεού Οξειδίου (SOFC)	Ηλεκτρολύτης Στερεού Οξειδίου (ύττρια, ζιρκόνια)	O ²⁻	600-1000 °C	H ₂ , CO, CH ₄ , άλλοι υδρογονάνθρακες (με αντοχή σε CO ₂)	>50%	200kW-MW Αυτόνομες Μονάδες

2.7.2 Κυψελίδες Καυσίμου Ηλεκτρολύτη Πολυμερικής Μembrάνης

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

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα ηλεκτροχημικό κελί πολυμερικής μεμβράνης είναι οι ακόλουθες :



Η διαχείριση της υγρασίας / περιεκτικότητας σε νερό στις κυψελίδες αυτής της κατηγορίας είναι ίσως η κρισιμότερη παράμετρος για την αποδοτική λειτουργία του κελιού: το κελί πρέπει να λειτουργεί σε συνθήκες κατά τις οποίες το παραγόμενο νερό να μην εξατμίζεται γρηγορότερα από ότι παράγεται, καθώς η μεμβράνη πρέπει να παραμένει ενυδατωμένη αφού διαφορετικά χάνει την ιοντική της αγωγιμότητα. Εξαιτίας του περιορισμού που θέτει το πολυμερές στην θερμοκρασία λειτουργίας, συνήθως αυτή είναι χαμηλότερη από 100°C, ενώ συνηθέστερες θερμοκρασίες βρίσκονται στο εύρος μεταξύ 60 και 80°C . Επίσης, λόγω του προβλήματος με το ισοζύγιο νερού, συνήθως χρησιμοποιείται ένα αέριο πλούσιο σε υδρογόνο H₂ το οποίο περιέχει πολύ μικρές ποσότητες, έως μηδενικές, μονοξειδίου του άνθρακα (το οποίο αποτελεί δηλητήριο σε χαμηλές θερμοκρασίες). Το φορτίο καταλύτη (Pt στις περισσότερες περιπτώσεις) που απαιτείται για την άνοδο και την κάθοδο, είναι υψηλότερο από το αντίστοιχο στα PAFCs [11]. Ακόμα, στην περίπτωση που δεν χρησιμοποιείται H₂ αλλά κάποιο άλλο καύσιμο, απαιτείται εκτεταμένη προ-επεξεργασία του καυσίμου, καθώς η άνοδος δηλητηριάζεται εύκολα ακόμα και από ίχνη CO, από θειικές ενώσεις, ή άλλες αλογονούχες ενώσεις.

Κελιά καυσίμου τύπου PEFC αναπτύσσονται για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, ενώ πρόσφατα εστιάζεται ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην ανάπτυξη οχημάτων που έχουν ως κύρια πηγή ισχύος κελιά καυσίμου τύπου PEFC (fuel cell vehicles – FCVs). Ως αποτέλεσμα του μεγάλου ενδιαφέροντος των αυτοκινητοβιομηχανιών για το συγκεκριμένο τύπο οχημάτων και για την τεχνολογία υδρογόνου, οι συνολικές επενδύσεις στα PEFC την τελευταία δεκαετία ξεπερνούν κατά πολύ τις αντίστοιχες επενδύσεις για όλες τις άλλες κατηγορίες κελιών καυσίμου μαζί. Παρότι έχει επιτευχθεί αξιοσημείωτη ανάπτυξη των PEFC για εφαρμογές σε ακίνητες μονάδες, η έρευνα τα τελευταία χρόνια εστιάζεται κυρίως για εφαρμογές σε οχήματα και άλλες φορητές εφαρμογές.

Πλεονεκτήματα: Ο στερεός ηλεκτρολύτης των PEFC χαρακτηρίζεται από υψηλή αντοχή σε διαπερατότητα από αέρια. Η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας επιτρέπει την γρήγορη εκκίνηση του συστήματος. Λόγω της απουσίας διαβρωτικών υλικών στο κελί, η χρήση εξωτικών υλικών που χρησιμοποιούνται σε κελιά άλλου τύπου, δεν είναι απαραίτητη εδώ. Πειραματικά αποτελέσματα έχουν δείξει ότι τα PEFCs είναι ικανά για υψηλές

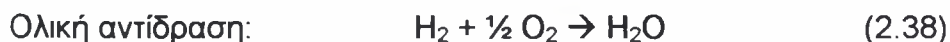
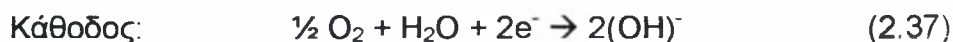
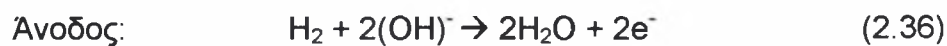
πυκνότητες ισχύος της τάξης 2 kW/l και 2 W/cm². Τα PEFC είναι κατάλληλα ιδιαίτερα για εφαρμογές όπου ως καύσιμο μπορεί να χρησιμοποιηθεί καθαρό υδρογόνο.

Μειονεκτήματα: Το χαμηλό και περιορισμένο θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας δυσχεραίνει την θερμική διαχείριση στο κελί, ειδικά για πολύ υψηλές πυκνότητες ρεύματος, συνεπώς δεν είναι εύκολο να χρησιμοποιηθεί η απορριπτόμενη θερμότητα για συμπαραγωγή. Άλλη μια σχεδιαστική πρόκληση είναι και η διαχείριση του νερού, αφού πρέπει να βρεθεί η «χρυσή τομή» μεταξύ της καλής ύγρανσης του ηλεκτρολύτη και της υπερχειλίσης του κελιού από νερό. Ένα ακόμα μειονέκτημα είναι η ευαισθησία των PEFC σε δηλητηρίαση από ίχνη, έστω, ουσιών όπως CO, θειικές ενώσεις και αμμωνία. Ορισμένα από τα παραπάνω μειονεκτήματα είναι δυνατό να απαλειφθούν, για παράδειγμα με μείωση της πυκνότητας ρεύματος λειτουργίας ή με αύξηση του φορτίου του καταλύτη στα ηλεκτρόδια, όμως και στις δύο περιπτώσεις αυξάνεται το κόστος του συστήματος. Στην περίπτωση που χρησιμοποιηθεί κάποιος υδρογονάνθρακας ως καύσιμο, η απαραίτητη προ-επεξεργασία του καυσίμου έχει αρνητική επίδραση στο μέγεθος του συστήματος, στην περιπλοκότητά του, την απόδοσή του (περίπου 30%) και στο κόστος του συστήματος. Τέλος, στην περίπτωση που χρησιμοποιείται υδρογόνο ως καύσιμο, παρουσιάζεται η ανάγκη για ανάπτυξη κατάλληλης υποδομής για μεταφορά και αποθήκευση του υδρογόνου, γεγονός που αποτελεί εμπόδιο στην εμπορευματοποίηση τους.

2.7.3 Κυψελίδες Καυσίμου Αλκαλικού Ηλεκτρολύτη

Ο ηλεκτρολύτης των κελιών καυσίμου αυτής της κατηγορίας είναι πυκνό διάλυμα (85%κ.β.) KOH, για κελιά που λειτουργούν σε υψηλότερη θερμοκρασία (~250°C), ή αραιότερο διάλυμα (35 ως 50% κ.β.) KOH για λειτουργία σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (<120°C). Ο ηλεκτρολύτης διατηρείται σε μια μήτρα (συνήθως από αμίαντο), και ένα πλήθος ηλεκτροκαταλυτών μπορεί να χρησιμοποιηθεί (π.χ., Ni, Ag, οξειδία μετάλλου και ευγενή μέταλλα).

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα αλκαλικό ηλεκτροχημικό κελί είναι οι ακόλουθες :



Η τροφοδοσία του καυσίμου περιορίζεται σε μη-αντιδρώντα στοιχεία, εκτός από υδρογόνο. Το CO αποτελεί δηλητήριο και το CO₂ αντιδρά με το KOH προς σχηματισμό K₂CO₃, αλλοιώνοντας έτσι τον ηλεκτρολύτη. Ακόμα και μικρή ποσότητα CO₂ στον αέρα θεωρείται εν δυνάμει δηλητήριο για το αλκαλικό κελί. Γενικά, καταλληλότερο καύσιμο για τα AFC θεωρείται το υδρογόνο, ωστόσο και ορισμένα DCFC χρησιμοποιούν (διαφορετικούς) αλκαλικούς ηλεκτρολύτες.

Τα AFC είναι από τα πρώτα σύγχρονα κελιά καυσίμου που αναπτύχθηκαν, ξεκινώντας από τη δεκαετία του '60, όταν χρησιμοποιήθηκαν για την παροχή ηλεκτρικής ενέργειας των οχημάτων του διαστημικού προγράμματος Apollo, με ιδιαίτερη επιτυχία μάλιστα. Ωστόσο, δεν είχε την ίδια επιτυχία για εφαρμογές στη γη, εξαιτίας της μεγάλης ευαισθησίας στην παρουσία CO₂. Παρόλα αυτά, η έρευνα για την ανάπτυξή τους συνεχίζεται τόσο στις Η.Π.Α. όσο και στην Ευρώπη, για φορητές εφαρμογές και εφαρμογές κλειστού συστήματος (αντιστρεπτά κελιά καυσίμου).

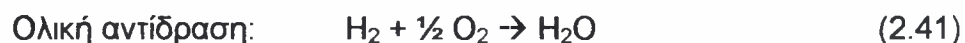
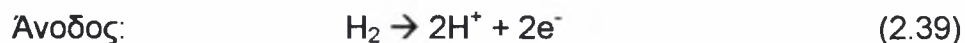
Πλεονεκτήματα: Το κυριότερο χαρακτηριστικό των AFC είναι η άριστη λειτουργία τους με υδρογόνο (H₂) και οξυγόνο (O₂), σε σύγκριση με άλλα κελιά καυσίμου, η οποία οφείλεται στην ενεργότητα των ηλεκτροδίων ως προς την κινητική του O₂, όπως επίσης και η δυνατότητα χρήσης διάφορων ηλεκτρο-καταλυτών.

Μειονεκτήματα: Η ευαισθησία του ηλεκτρολύτη στην παρουσία CO₂ κάνει απαραίτητη τη χρήση υδρογόνου υψηλής καθαρότητας ως καυσίμου. Συνεπώς, η χρήση αναμορφωτή θα απαιτούσε ένα πολύ αποδοτικό σύστημα απομάκρυνσης CO και CO₂. Ακόμη, αν ως οξειδωτικό χρησιμοποιείται αέρας, θα πρέπει πάλι να απομακρύνεται το CO₂. Παρά το γεγονός ότι αυτές οι απαιτήσεις δεν είναι τεχνικώς δύσκολο να εφαρμοστούν, η επίδρασή τους στο μέγεθος και την απόδοση του συστήματος είναι ιδιαίτερα αρνητική.

2.7.4 Κυψελίδες Καυσίμου Ηλεκτρολύτη Φωσφορικού Οξέως

Με τυπική θερμοκρασία λειτουργίας μεταξύ 150 και 220 °C, τα κελιά καυσίμου αυτής της κατηγορίας χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτη πυκνό διάλυμα φωσφορικού οξέως (95% κ.β. σε φορέα SiC). Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες η ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη είναι χαμηλή, ενώ και ο ηλεκτροκαταλύτης Pt της ανόδου δηλητηριάζεται έντονα από τη παρουσία CO. Η σχετική σταθερότητα του πυκνού φωσφορικού οξέως είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τα άλλα οξέα. Κατά συνέπεια τα PAFC έχουν τη δυνατότητα να στο μέγιστο θερμοκρασιακό εύρος των οξέων (100 - 220°C). Επιπλέον, η χρήση πυκνού οξέως (100%) ελαχιστοποιεί τη τάση ατμών του νερού και η διαχείριση νερού στο κελί είναι εύκολη.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα ηλεκτροχημικό κελί φωσφορικού οξέος είναι οι ακόλουθες :



Τα PAFC έχουν αναπτυχθεί κυρίως για χρήση σε ακίνητες εφαρμογές και τόσο στις ΗΠΑ όσο και στην Ιαπωνία, πολλές μονάδες βρίσκονται σε λειτουργία. Εξάλλου, είναι από τα λίγα κελιά καυσίμου που διατίθενται για εμπορική χρήση. Όμως, ο ρυθμός ανάπτυξής τους έχει μειωθεί την τελευταία δεκαετία καθώς έχει ευνοηθεί η ανάπτυξη των PEFC ως πιο αποδοτικά και οικονομικά, χωρίς ωστόσο να σταματήσει τελείως η ανάπτυξή τους.

Πλεονεκτήματα: Τα PAFC είναι πολύ λιγότερο ευαίσθητα στο CO σε σχέση με τα PEFC και τα AFC και αντέχουν στην ύπαρξη μέχρι και 1% CO. Η θερμοκρασία λειτουργίας τους είναι αρκετά χαμηλή ώστε να χρησιμοποιούνται συνήθη υλικά στην κατασκευή τους. Επίσης, η θερμοκρασία λειτουργίας επιτρέπει μια ευελιξία στο σχεδιασμό όσον αφορά στη διαχείριση της θερμότητας. Έχουν αναφερθεί συστήματα PAFC με απόδοση συστήματος περίπου 37 – 42 % (με βάση τη χαμηλή θερμογόνο δύναμη, LHV, φυσικού αερίου ως καύσιμο), η οποία είναι υψηλότερη από τις αντίστοιχες αποδόσεις συστημάτων PEFC (αλλά χαμηλότερη από αυτές συστημάτων SOFC ή

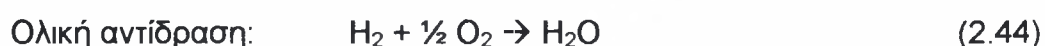
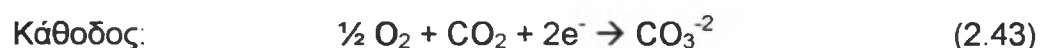
MCFC). Επιπλέον, η απορριπτόμενη θερμότητα από τα PAFC μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα στις περισσότερες εμπορικές ή βιομηχανικές εφαρμογές συμπαραγωγής.

Μειονεκτήματα: Η αναγωγή του οξυγόνου στην πλευρά της καθόδου είναι πιο αργή σε σχέση με τα AFC, και απαιτεί τη χρήση καταλύτη Pt. Παρότι λιγότερο περίπλοκη από την αντίστοιχη για τα PEFC, η προ-επεξεργασία του καυσίμου είναι απαραίτητη και στα PAFC, περιλαμβάνοντας έναν αντιδραστήρα water gas shift για να επιτευχθεί η επιθυμητή απόδοση. Τέλος, η ιδιαίτερα διαβρωτική φύση του φωσφορικού οξέως, κάνει αναγκαία τη χρήση ακριβών υλικών στη συστοιχία (όπως διπολικούς δίσκους από γραφίτη).

2.7.5 Κυψελίδες Καυσίμου Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων

Ο ηλεκτρολύτης σε αυτό το κελί είναι συνήθως ένας συνδυασμός από ανθρακικά άλατα αλκαλίων, ο οποίος βρίσκεται σε μια κεραμική LiAlO_2 . Το κελί λειτουργεί σε θερμοκρασία περίπου $600 - 700\text{ }^\circ\text{C}$ όπου το άλας σχηματίζει ένα υψηλά αγώγιμο τήγμα. Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας, δεν είναι απαραίτητη η χρήση ευγενών μετάλλων ως καταλυτών. Έτσι, στην άνοδο χρησιμοποιείται Ni και στην κάθοδο οξείδιο νικελίου, που έχουν επαρκή καταλυτική δράση για το συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος. Για τον ίδιο λόγο, η χρήση απλών υδρογονανθράκων είναι δυνατή αφού είναι δυνατή η αναμόρφωσή τους εσωτερικά στο κελί.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα ηλεκτροχημικό κελί τηγμένων ανθρακικών αλάτων είναι οι ακόλουθες :



Η ανάπτυξη των κελιών αυτού του τύπου, λόγω του μεγάλου μεγέθους και βάρους που έχουν, όπως και λόγω του μεγάλου χρόνου εκκίνησης έχει περιοριστεί για εφαρμογές σε σταθερές μονάδες παραγωγής ενέργειας ή για χρήση σε πλοία και υποβρύχια, όπου αυτά τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά δεν

έχουν μεγάλη επίπτωση. Επίσης, η ανάπτυξη και εξέλιξή τους γίνεται για ένα ευρύ φάσμα συμβατικών ή και ανανεώσιμων καυσίμων, ενώ παρόμοια είναι τεχνολογία στα κελιά τύπου DCFC. Παρόλο που την τελευταία δεκαετία έχει σημειωθεί κάμψη στην ανάπτυξή τους, τα MCFC έχουν ήδη εφαρμοστεί σε πολλές πιλοτικές μονάδες, περισσότερο από κάθε άλλο τύπο κυψελίδων καυσίμου.

Πλεονεκτήματα: Η σχετικά υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας των MCFC (650°C) έχει ως αποτέλεσμα αρκετά πλεονεκτήματα: δεν απαιτείται χρήση ακριβών ηλεκτρο-καταλυτών, αφού το νικέλιο παρέχει ικανοποιητική καταλυτική δράση, ενώ δεν υπάρχουν σημαντικοί περιορισμοί και ως προς τα καύσιμα, αφού είτε το CO είτε άλλοι υδρογονάνθρακες μετατρέπονται σε υδρογόνο εσωτερικά στο κελί, απλοποιώντας τη λειτουργία του συστήματος και επιτρέποντας υψηλές αποδόσεις της τάξης του 40-50%. Επιπλέον, η απορριπτόμενη θερμότητα, που βρίσκεται σε υψηλή θερμοκρασία, επιτρέπει τη χρήση ενός ανώτερου κύκλου ανεβάζοντας την συνολική απόδοση του συστήματος περίπου σε 50-60%.

Μειονεκτήματα: Η κύρια πρόκληση που πρέπει να αντιμετωπίσουν οι μελετητές των MCFC είναι η ανάγκη για χρήση ακριβών υλικών στην κατασκευή του κελιού, με υψηλή αντοχή στη διαβρωτική φύση του ηλεκτρολύτη, αλλά και αντοχή στην υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας, η οποία επιδρά αρνητικά στην μηχανική αντοχή του κελιού και κατά συνέπεια στο χρόνο ζωής του. Επίσης, η ανάγκη για παροχή CO₂ στην κάθοδο, συνήθως με ανακυκλοφορία από την έξοδο της ανόδου, ώστε να σχηματίζεται το ανθρακικό ιόν, περιπλέκει τη δομή του κελιού. Οι υψηλές αντιστάσεις λόγω επαφής και η αντίσταση στη κάθοδο περιορίζει την πυκνότητα ισχύος σε περίπου 100 – 200 mW/cm² για συνήθη δυναμικά λειτουργίας.

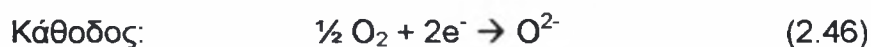
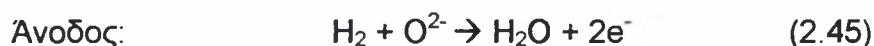
2.7.6 Κυψελίδες Καυσίμου Ηλεκτρολύτη Στερεού Οξειδίου

Σε αυτή την περίπτωση, ο ηλεκτρολύτης είναι ένα στερεό, μη-πορώδες οξείδιο μετάλλου, συνήθως ζιρκόνια σταθεροποιημένη με ύττρια (Y₂O₃-stabilized ZrO₂). Το κελί λειτουργεί σε θερμοκρασίες από 600-1000°C όπου είναι δυνατή η μεταφορά ιόντων οξυγόνου διαμέσου του ηλεκτρολύτη. Το

υλικό της ανόδου είναι συνήθως κάποιο κεραμικό από Co-ZrO₂ ή Ni-ZrO₂, και το αντίστοιχο υλικό της καθόδου είναι LaMnO₃ ντοπαρισμένο με στρόντιο Sr.

Στα πρώτα στάδια ανάπτυξης των SOFC, η περιορισμένη αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτών απαιτούσε θερμοκρασίες λειτουργίας κοντά στους 1000°C, πρόσφατα όμως, η θερμοκρασία λειτουργίας μειώθηκε με χρήση λεπτότερου ηλεκτρολύτη και βελτιωμένης καθόδου σε περίπου 650 – 850°C. Ορισμένοι κατασκευαστές SOFC τα τελευταία χρόνια προσπαθούν να πετύχουν περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα ηλεκτροχημικό κελί στερεού ηλεκτρολύτη είναι οι ακόλουθες :



Συντονισμένες προσπάθειες για την εξέλιξη των SOFC, όπως αυτή που γίνεται από το πρόγραμμα SECA του Υπουργείου Ενέργειας των ΗΠΑ, έχουν συμβάλει σημαντικά στην ανάπτυξη SOFC επίπεδης γεωμετρίας με λεπτό ηλεκτρολύτη. Αποτέλεσμα της συνεχούς βελτίωσης της απόδοσης των SOFC είναι το μεγάλο εύρος εφαρμογών όπου μπορούν να χρησιμοποιηθούν, όπως σε ακίνητες μονάδες παραγωγής ισχύος, ως κύρια ή βοηθητική πηγή ενέργειας για κίνηση οχημάτων και άλλες περισσότερο εξειδικευμένες εφαρμογές.

Πλεονεκτήματα: Τα SOFC έχουν την μεγαλύτερη περίοδο συνεχούς έρευνας και ανάπτυξης, από την δεκαετία του '50, πολύ πριν αρχίσει η έρευνα στα AFC. Η στερεά φύση του ηλεκτρολύτη, επιτρέπει τη κατασκευή κελιών διαφόρων γεωμετριών, όπως κυλινδρικής, επίπεδης, ή μονολιθικής. Η κεραμική σύνθεση του κελιού εκμηδενίζει πιθανά προβλήματα λόγω διάβρωσης. Η κινητική των κελιών SOFC είναι αρκετά γρήγορη, ενώ το μονοξείδιο του άνθρακα δεν προκαλεί προβλήματα, αντίθετα μπορεί να χρησιμοποιηθεί κατευθείαν ως καύσιμο, όπως και στα MCFC. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή του κελιού δεν είναι ιδιαίτερα ακριβά. Κελιά SOFC επίπεδης γεωμετρίας έχει αποδειχθεί ότι επιτυγχάνουν

πυκνότητες ισχύος παραπλήσιες των PEFC. Όπως και με τα MCFC, η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας επιτρέπει τη χρήση της απορριπτόμενης θερμότητας για συμπαραγωγή, ανεβαζοντας την απόδοση του απλού συστήματος από 40% σε πάνω από 50% για υβριδικά συστήματα, ενώ υπάρχει η δυνατότητα επίτευξης αποδόσεων ακόμα και της τάξης του 60%, όπως και στα MCFC.

Μειονεκτήματα: Η υψηλή θερμοκρασία, εκτός από πλεονεκτήματα έχει και μειονεκτήματα. Είναι δυνατό να παρουσιαστούν ασυνέχειες μεταξύ των υλικών λόγω διαφορετικής θερμικής διαστολής, με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται η στεγανοποίηση σε διατάξεις επίπεδης γεωμετρίας. Επίσης, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας, τίθενται αρκετοί περιορισμοί στην επιλογή των υλικών και γίνεται δυσκολότερη η διαδικασία παρασκευής του κελιού. Τα μεταλλικά μέρη της συστοιχίας (όπως τα στοιχεία διασύνδεσης). Όλα τα παραπάνω προκαλούν την μείωση της πυκνότητας ισχύος της συστοιχίας, η οποία όμως παραμένει σημαντικά μεγαλύτερη από τα PAFC και τα MCFC), και μείωση του χρόνου ζωής του κελιού (που επίσης παραμένει μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των MCFC και των PEFC).

2.8 Εφαρμογές

Το ενδιαφέρον για χρήση των κυψελίδων καυσίμου όχι μόνο σε εξειδικευμένες εφαρμογές, όπως σε διαστημικά προγράμματα, αλλά και σε κοινές εφαρμογές παραγωγής ισχύος, πηγάζει από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τους, δηλαδή τη δυνατότητα επίτευξης υψηλών αποδόσεων και το γεγονός ότι αποτελούν τεχνολογία φιλική προς το περιβάλλον (πρακτικά μηδενικές εκπομπές όξινων αερίων ή στερεών σωματιδίων). Έχουν αναφερθεί μονάδες με βάση κυψελίδες καυσίμου που πετυχαίνουν αποδόσεις 30-55% ως προς την LHV του καυσίμου, ενώ σε εγκαταστάσεις συμπαραγωγής με αεροστρόβιλους οι αποδόσεις ξεπερνούν το 70%. Επίσης, το μέγεθος δεν επηρεάζει την απόδοση ενός κελιού καυσίμου. Μικρές εγκαταστάσεις κελιών καυσίμου έχουν σχεδόν την ίδια απόδοση με άλλες μεγαλύτερες και σε συγκρίσιμο κόστος. Αυτό δίνει τη δυνατότητα για εφαρμογές των κελιών καυσίμου σε τομείς όπου οι συμβατικές μηχανές παραγωγής ισχύος δεν έχουν πρακτική εφαρμογή.

Έως σήμερα, τα κύρια εμπόδια που πρέπει να αντιμετωπιστούν για την εμπορευματοποίηση των κελιών καυσίμου είναι ο μικρός χρόνος ζωής τους, τα προβλήματα αξιοπιστίας, το υπερβολικά υψηλό κόστος και η μη εξοικείωση της αγοράς με τη συγκεκριμένη τεχνολογία. Παρά τις δυσκολίες βέβαια, πολλές εταιρείες έχουν επενδύσει αρκετά στη τεχνολογία των κελιών καυσίμου και έχουν αναπτύξει συστήματα παραγωγής ενέργειας για ένα εύρος εφαρμογών, από μεγάλες βιομηχανικές μονάδες παραγωγής ενέργειας, έως μικρές κυψελίδες καυσίμου για τροφοδοσία φορητών συσκευών όπως κινητά τηλέφωνα ή φορητοί υπολογιστές. Ακολουθούν λεπτομέρειες για τα διάφορα πεδία εφαρμογών των κελιών καυσίμου και πραγματικά προϊόντα που είτε έχουν αρχίσει να παράγονται είτε βρίσκονται ακόμα σε πιλοτικό στάδιο.

2.8.1 Κυψελίδες Καυσίμου για Κινητές Εφαρμογές

Η διεθνής αυτοκινητοβιομηχανία καταβάλλει τεράστια προσπάθεια να βελτιώσει τα συστήματα ενεργειακής μετατροπής για την κίνηση των μέσων οδικής μεταφοράς μέσω αναπτυσσόμενων προγραμμάτων και έργων. Οι προσπάθειες αυτές προσανατολίζονται στις νέες τεχνολογίες κίνησης, στις οποίες συγκαταλέγονται και οι κυψέλες καυσίμου.

Τα τελευταία χρόνια, έχουν θεσπιστεί νόμοι, οι οποίοι βάζουν φραγμούς και θέτουν τα όρια των αέριων εκπομπών από τα μέσα μεταφοράς. Η ευρωπαϊκή ένωση κατασκευαστών αυτοκινήτων (ACEA) δεσμεύθηκε ότι θα μειώσει την κατανάλωση καυσίμου νέων οχημάτων μέχρι το 2008, με τέτοιο τρόπο ώστε η μέση εκπομπή CO₂ όλων των αυτοκινήτων να μην υπερβαίνει τα 140 gr/km³. Ταυτόχρονα, η παγκόσμια ζήτηση για κίνηση αυξάνεται έντονα, ενώ βρίσκεται αντιμέτωπη με το πρόβλημα των μειωμένων αποθεμάτων ακατέργαστου πετρελαίου, γεγονός που καθιστά επιτακτική την αξιοποίηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, τις προσεχείς δεκαετίες, και στα μέσα οδικής μεταφοράς. Οι προσπάθειες που έχουν γίνει μέχρι σήμερα και αφορούν στην εναλλακτική τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου είναι αρκετά αξιολογικές με σημαντικές προοπτικές εξέλιξης.

Τα οχήματα που χρησιμοποιούν κυψελίδες καυσίμου έχουν βασικά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με εκείνα των μηχανών εσωτερικής καύσης,

καθώς έχουν υψηλότερη συνολική απόδοση, μηχανική απλότητα, λιγότερες δονήσεις, μειωμένο θόρυβο και απαιτούν λιγότερη συντήρηση. Σημειώνεται ότι το καύσιμο που εφαρμόζεται κυρίως είναι το καθαρό υδρογόνο σε αέρια ή υγρή μορφή, αν και έχει εξεταστεί σοβαρά η περίπτωση τροφοδοσίας τους, έμμεσα ή άμεσα με μεθανόλη. Έτσι, όταν το σύστημα τροφοδοτείται με υδρογόνο δεν απελευθερώνονται ρυπογόνες ουσίες, ενώ όταν χρησιμοποιείται μεθανόλη, αιθανόλη ή κάποιος υδρογονάνθρακας οι εκπομπές είναι πολύ λιγότερες σε σχέση με εκείνες των μηχανών εσωτερικής καύσης.

Στη συνέχεια, αναφέρονται οι δραστηριότητες διάφορων χωρών στον τομέα ανάπτυξης οχημάτων με κυψέλες καυσίμου και συγκεκριμένα των ιδιωτικών αυτοκινήτων και των λεωφορείων, που λαμβάνουν χώρα, παγκοσμίως, και ιδιαίτερα στην Ευρώπη, στις ΗΠΑ και στην Ιαπωνία.

Συγκεκριμένα, στη Γερμανία οι αυτοκινητοβιομηχανίες BMW, Daimler Chrysler και Volkswagen συνεργάζονται στενά με τις εταιρείες ARAL, Deutsche Shell και RWE, οι οποίες ασχολούνται, σοβαρά, με ενεργειακά ζητήματα. Σαν στόχο έχουν την ανάπτυξη μιας κοινής στρατηγικής για δύο έως τρία καύσιμα (φυσικό αέριο, υδρογόνο, μεθανόλη), αναπτύσσοντας μια παγκόσμια ενεργειακή υποδομή για τις μεταφορές.

Ιδιαίτερα σημαντική είναι η προσπάθεια της Daimler Chrysler, με τα μοντέλα NECAR 3/4/5. Το NECAR 3 χρησιμοποιεί μεθανόλη και φτάνει την ταχύτητα των 120 km/h, ενώ το NECAR 4 κάνει χρήση καθαρού υδρογόνου και συνεπώς εκπέμπει μηδενικούς ρύπους. Στο NECAR 5 πραγματοποιείται εσωτερική αναμόρφωση της μεθανόλης ανεβάζοντας την ισχύ κατά 50%, μειώνοντας ταυτόχρονα το βάρος της μηχανής (Σχήμα 2.6).



Σχήμα 2.6: Το Necar 5 της DaimlerChrysler

Η αυτοκινητοβιομηχανία Fiat Auto παρουσίασε το πρώτο μοντέλο ενεργειακών κυψελών, το Panda Hydrogen το οποίο βασίζεται σε μια υβριδική αρχιτεκτονική. Η μέγιστη ισχύς του είναι 40 kWh, ενώ η αυτονομία του μοντέλου είναι 220 χιλιόμετρα.

Σε ότι αφορά στα λεωφορεία που χρησιμοποιούν ενεργειακές κυψέλες, την τελευταία δεκαετία κυκλοφόρησαν 31 πρωτότυπα. Επιπλέον, τη διάθεση 30 λεωφορείων, με καύσιμο το υδρογόνο, ετοιμάζει η DaimlerChrysler σε συνεργασία με τη Mercedes-Benz Citaro, τα οποία αναμένεται να κυκλοφορήσουν σε 10 ευρωπαϊκές πόλεις (Σχήμα 2.7). Τα συγκεκριμένα λεωφορεία αποτελούν το διάδοχο του Nebus, του πρώτου με τεχνολογία κυψελών καυσίμου που παρουσίασε η DaimlerChrysler το 1997.



Σχήμα 2.7: Το νέο λεωφορείο της DaimlerChrysler

Στις ΗΠΑ, γίνονται σημαντικές προσπάθειες για την ανάπτυξη των οχημάτων με κυψέλες καυσίμου. Η αυτοκινητοβιομηχανία της Ford κατασκεύασε το μοντέλο Ford P2000, το οποίο χρησιμοποιεί ένα προηγμένο υβριδικό σύστημα προώθησης. Κάνει χρήση είτε μιας μηχανής εσωτερικής καύσης, είτε ενός συστήματος κελιού καυσίμου/μπαταρίας. Βασικό χαρακτηριστικό του μοντέλου είναι το περιορισμένο βάρος του, ενώ η επάρκεια καυσίμου πλησιάζει τα 60 μίλια το γαλόνι.

Στην Ιαπωνία, τα Υπουργεία Βιομηχανίας και Μεταφορών υποστηρίζουν, από κοινού, την πρωτοβουλία που αναπτύσσεται από τις εταιρείες Daimler Chrysler, Mazda, Nippon Mitsubishi Oil Co.

2.8.3 Κυψελίδες Καυσίμου για Ακίνητες Εφαρμογές

Οι κυψέλες καυσίμου που χρησιμοποιούνται για παραγωγή θερμότητας και ενέργειας σε ακίνητες μονάδες διακρίνονται σε συστήματα μικρής και μεγάλης κλίμακας κατανάλωση ενέργειας. Στην πρώτη κατηγορία, όπου η παραγωγή ισχύος είναι της τάξης των kW, περιλαμβάνονται σπίτια, δημόσια κτίρια, νοσοκομεία, ενώ στη δεύτερη, που είναι της τάξης των MW, περιλαμβάνονται βιομηχανίες, μονάδες παραγωγής ισχύος. Η διάκριση αυτή πραγματοποιείται λόγω των διαφοροποιήσεων που παρατηρούνται σε τεχνικό και οικονομικό επίπεδο.

2.8.3.1 Κυψελίδες Καυσίμου για Μικρής Κλίμακας Κατανάλωση Ενέργειας

Οι κυψέλες καυσίμου που χρησιμοποιούνται για μικρής κλίμακας κατανάλωση ενέργειας είναι οι κυψέλες πολυμερικής μεμβράνης (PEFC), φωσφορικού οξέος (PAFC), και άμεσης τροφοδοσίας μεθανόλης (DMFC). Τα PEFC πλεονεκτούν έναντι των υπολοίπων λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας και του μικρού μεγέθους τους. Έχουν κύριο στόχο την επέκταση της διάρκειας ζωής τους, που πρέπει να προσεγγίζει τις 40.000 ώρες πλήρους λειτουργίας. Εγκαταστάσεις PEFC που εξετάστηκαν, μέχρι σήμερα, ήταν ικανές να λειτουργήσουν για μια μέγιστη περίοδο, περίπου, 5000 ωρών.

Τα κυριότερα καύσιμα που χρησιμοποιούνται για την τροφοδοσία των ηλεκτροχημικών συστημάτων μικρής κατανάλωσης, εκτός από υδρογόνο, είναι το φυσικό αέριο, το πετρέλαιο, η βενζίνη και η μεθανόλη. Μια εγκατάσταση PEFC με καύσιμο φυσικό αέριο είναι δυνατόν να αντικαταστήσει τα συμβατικά συστήματα που χρησιμοποιούνται για την παροχή ενέργειας σε κτίρια, όπως καυστήρες φυσικού αερίου ή πετρελαίου. Συγκεκριμένα, μία κυψελίδα με αναμορφωτή υδρατμού που τροφοδοτείται με φυσικό αέριο παρουσιάζει συγκρίσιμες ή και μεγαλύτερες αποδόσεις ισχύος σε σχέση με τα συμβατικά συστήματα, μεγίστων ενεργειακών απαιτήσεων.

Προκειμένου να εδραιωθούν και να γίνουν ανταγωνιστικές οι κυψελίδες καυσίμου θα πρέπει να επιτευχθεί η μεγαλύτερη δυνατή χρήση τους όσον αφορά στην εκμετάλλευση της συνολικής ενέργειας. Έτσι, η θερμότητα που παράγεται θα πρέπει να χρησιμοποιείται καθ' όλη τη διάρκεια του χρόνου ακόμη και τους θερινούς μήνες για την παροχή ζεστού νερού.

2.8.3.2 Κυψελίδες Καυσίμου για Μεγάλης Κλίμακας Κατανάλωση Ενέργειας

Στη βιομηχανία οι κυψελίδες καυσίμου που είναι κατάλληλες για συνδυασμένη παραγωγή θερμότητας και ενέργειας, είναι οι κυψελίδες στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) και των τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFC), λόγω της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας και απόδοσής τους. Ο συγκεκριμένος τύπος εγκαταστάσεων είναι αναπτυσσόμενος, με αποτέλεσμα να υπάρχουν περιορισμένα δεδομένα για τον τρόπο λειτουργίας τους. Η φάση έναρξης διαρκεί περίπου 10 έως 20 ώρες, γεγονός που σημαίνει ότι πρέπει να επιτευχθεί συνεχής λειτουργία για περισσότερες από 8000 ώρες ετησίως. Τα προβλήματα που δυσχεραίνουν την ανάπτυξή τους είναι οι υψηλές επενδύσεις για την μελέτη τους, ο μικρός αριθμός πειραματικών εγκαταστάσεων, οι μεγάλες διαστάσεις, καθώς και η περιορισμένες δυνατότητες για συνεχή λειτουργία.

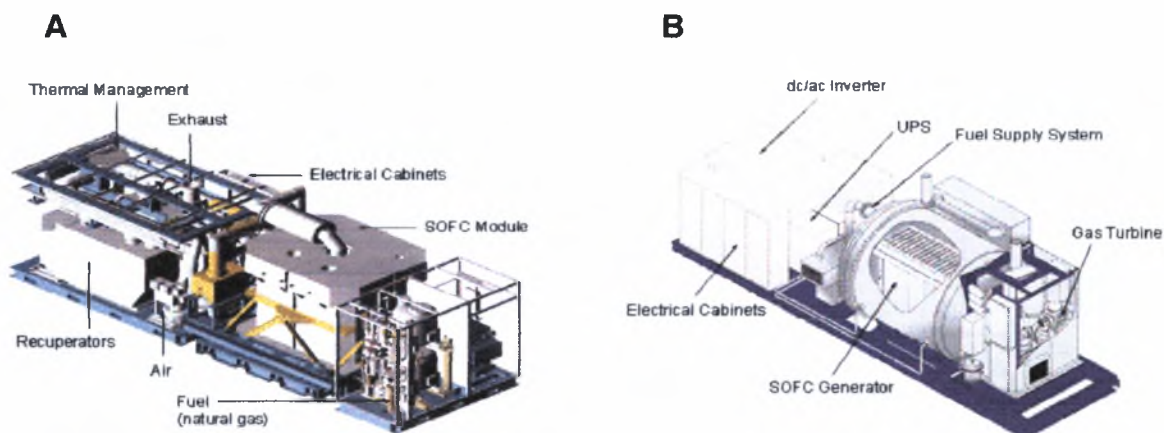
Τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται, κυρίως, για την τροφοδοσία των ηλεκτροχημικών συστημάτων μεγάλης κατανάλωσης είναι το φυσικό αέριο, τα αέρια σύνθεσης που παράγονται, είτε από ορυκτά (αέρια βιομηχανίας πλούσια σε υδρογόνο) είτε από ανανεώσιμες πηγές, ο άνθρακας και η μεθανόλη. Το φυσικό αέριο και τα αέρια καύσιμα που περιέχουν υδρογόνο ενδείκνυνται για τις συγκεκριμένες εγκαταστάσεις.

Ο συνδυασμός των ηλεκτροχημικών συστημάτων με τους αεροστρόβιλους συνδυασμένης παραγωγής θα αποτελέσει, στο μέλλον ενδιαφέρουσα περίπτωση λόγω της υψηλής απόδοσης και των μειωμένων εκπεμπόμενων ρύπων.

Σχετικά με την εμπορευματοποίηση των ακίνητων συστημάτων παραγωγής ενέργειας, η εταιρεία Siemens-Westinghouse Power Corporation εγκατάστησε, στην Ολλανδία, μια δοκιμαστική διάταξη 100 kW, που λειτούργησε για περισσότερες από 16000 ώρες, συνολικά. Η ίδια εταιρεία σχεδιάζει δυο μεγάλες γραμμές παραγωγής για την υλοποίηση ενός συστήματος συμπαραγωγής 250 kW, υπό πίεση, συζευγμένο με ένα μικροστρόβιλο κι ενός υβριδικού συστήματος με αεριοστρόβιλο ισχύος 0.5 MW (Σχήμα 2.8), ενώ μελέτες σχεδιασμού και ανάπτυξης έχουν γίνει για μονάδες έως 300 MW.

Επίσης, ένα σημαντικό πρόγραμμα εγκατάστασης μικρών συστημάτων ηλεκτροπαραγωγής και συμπαραγωγής με κυψέλες καυσίμου ξεκίνησε το 2002 σε εκατοντάδες κτίρια στη Γερμανία, την Ολλανδία, την Αυστρία και το

Λουξεμβούργο. Μονάδες εγκαθίστανται σε συγκροτήματα κατοικιών και συνδέονται στο δίκτυο, παρέχοντας την περίσσεια ηλεκτρικού ρεύματος έναντι μιας προκαθορισμένης τιμής. Τα ίδια συστήματα χρησιμοποιούνται για θέρμανση χώρων και ζεστόμα νερού.



Σχήμα 2.8: Μονάδες κελίων καυσίμου ενός συστήματος συμπαραγωγής, 250 kW (A) και ενός υβριδικού συστήματος με αεριοστρόβιλο, 0.5 MW (B),

2.8.4 Κυψέλες Καυσίμου για Φορητές Εφαρμογές

Τα τελευταία χρόνια παρουσιάζεται αυξημένη η τάση ανάπτυξης μικρών φορητών ηλεκτρονικών συσκευών με ολοκληρωμένες ενεργειακές μονάδες, όπως είναι οι φορητοί υπολογιστές, τα σημειωματάρια, τα κινητά και ασύρματα τηλέφωνα, οι τηλεοράσεις και οι βιντεοκάμερες. Οι συσκευές αυτές στηρίζουν τη λειτουργία τους σε μπαταρίες ή συσσωρευτές.

Μια ενδιαφέρουσα προοπτική αποτελεί η εφαρμογή των κυψελίδων καυσίμου στις φορητές μονάδες. Η αύξηση του ανεξάρτητου χρόνου λειτουργίας, η εξοικονόμηση χώρου, καθώς και η λειτουργία σε χαμηλή θερμοκρασία (θερμοκρασία περιβάλλοντος) αποτελούν ενδεικτικά κάποια από τα πλεονεκτήματα των συστημάτων αυτών έναντι των συμβατικών.

Η ερευνητική δραστηριότητα που πραγματοποιείται σε διεθνές επίπεδο πάνω στη συγκεκριμένη τεχνολογία των φορητών συσκευών είναι ιδιαίτερα έντονη. Στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής έχουν αναπτυχθεί διάφορες εταιρείες και ινστιτούτα πάνω σ' αυτό τον τομέα, οι οποίες συχνά υποστηρίζονται και από το Υπουργείο Ενέργειας (Department of Energy,

DOE). Συγκεκριμένα, η εταιρία κατασκευής μικροσίπ STMicroelectronics ασχολείται με την παραγωγή μικροσκοπικών κυψελίδων καυσίμου, οι οποίες είναι δυνατόν να τοποθετηθούν σε συσκευή κινητού τηλεφώνου. Η κυψελίδα αυτή αποτελεί μια τρισδιάστατη κατασκευή που περιέχει χιλιάδες συγχωνευμένα μικρο-κανάλια, που μεγιστοποιούν την επιφάνεια επαφής μεταξύ των αερίων και των ηλεκτροδίων. Επιπλέον, η Toshiba ανακοίνωσε ήδη το πρώτο DMFC για τροφοδοσία φορητών υπολογιστών (Σχήμα 2.9).



Σχήμα 2.9: Φορητός υπολογιστής της Toshiba με χρήση κυψέλης καυσίμου DMFC
[<http>¹³]

Οι κυψέλες καυσίμου που θεωρούνται καταλληλότερες για εφαρμογή σε φορητές ενεργειακές μονάδες είναι τα χαμηλής θερμοκρασίας και μικρής κατανάλωσης κελιά. Η επιλογή αυτή έγινε λόγω του περιορισμένου χώρου στις μικρές ηλεκτρονικές συσκευές και της ανάγκης για χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας (επίτευξη θερμοκρασίας περιβάλλοντος) για λόγους ασφάλειας. Έτσι, χρησιμοποιείται η κυψελίδα καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEFC) καθώς και η κυψελίδα άμεσης τροφοδοσίας μεθανόλης (DMFC), με την πρώτη να υπερτερεί λόγω της ευέλικτης δυνατότητας σχεδιασμού.

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

Ωστόσο, είναι δυνατή και χρήση συστημάτων με απευθείας τροφοδοσία μεθανόλης. Μάλιστα, ήδη έχουν παρουσιαστεί κυψελίδες καυσίμου με αρκετά καλά χαρακτηριστικά λειτουργίας, οι οποίες αναμένεται να προωθηθούν για εμπορική χρήση μέσα στο 2005 (Σχήμα 2.10).

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



Σχήμα 2.10: Κυψελίδα καυσίμου DMFC της Toshiba. Με 2ml μεθανόλης μπορεί να τροφοδοτήσει ένα MP3 player για περίπου 20 ώρες [<http>¹³].

Κεφάλαιο 3ο: Κυψελίδες Καυσίμου Πολυμερικής Μembrάνης

3.1 Εισαγωγή

Καθώς έχει γίνει μια εισαγωγή στην τεχνολογία των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου και των διαφόρων τύπων τους στο προηγούμενο κεφάλαιο, η προσοχή πλέον εστιάζεται στα κελιά καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEFC). Τα PEFC έχουν τη δυνατότητα να παράγουν / παρέχουν υψηλές πυκνότητες ισχύος με καλή απόδοση, γεγονός που τα κάνει ιδιαίτερα ελκυστικά για εφαρμογές στον τομέα μεταφορών (οχήματα) ή άλλες φορητές εφαρμογές.

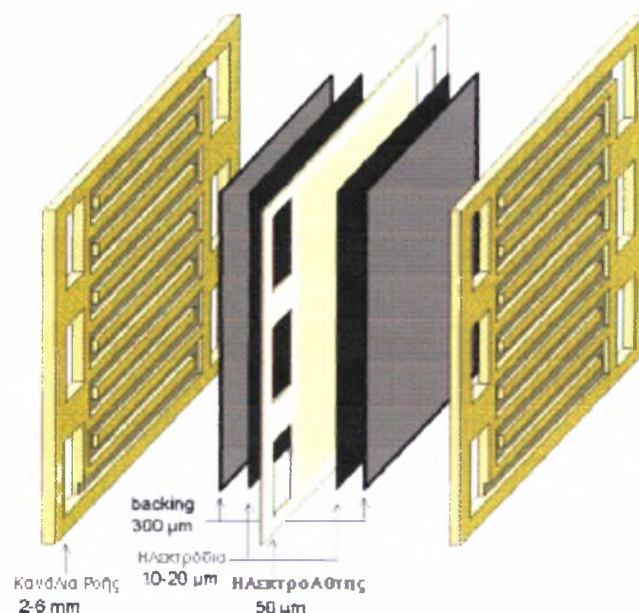
Η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας των PEFC, σε συνδυασμό με τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν όπως η ευκολία στην κατασκευή και την λειτουργία τους, η μεγάλη τους απόδοση, η δυνατότητα χρήσης και συμβατικών καυσίμων εκτός από καθαρό υδρογόνο, συμβάλλουν στη θεώρηση των PEFC ως ιδιαίτερα ελκυστική τεχνολογία για εφαρμογή στην αυτοκινητοβιομηχανία ή για εφαρμογή σε φορητές ηλεκτρονικές συσκευές όπως φορητοί υπολογιστές, κινητά τηλέφωνα κτλ. Στη συνέχεια θα αναπτυχθούν λεπτομερώς η ανατομία των PEFC, τα συστατικά στοιχεία από τα οποία αποτελούνται, θα γίνει μια αναφορά στα διάφορα συστήματα που έχουν αναπτυχθεί ανάλογα με το καύσιμο που χρησιμοποιείται, ενώ, τέλος, θα γίνει μια καταγραφή της ως τώρα ανάπτυξής τους και των εφαρμογών στις οποίες είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν τα PEFC.

3.2 Κυψελίδα Καυσίμου Πολυμερικής Μembrάνης

3.2.1 Ανατομία της κυψελίδας καυσίμου τύπου PEFC

Η πλέον συνηθισμένη γεωμετρία των PEFC είναι η επίπεδη γεωμετρία. Τα κύρια συστατικά μέρη ενός τέτοιου PEFC είναι:

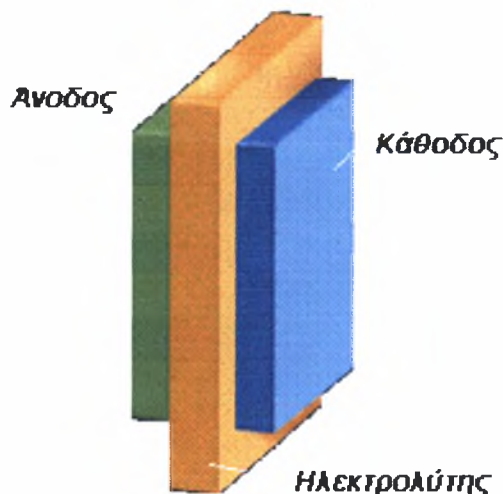
- Ο ηλεκτρολύτης οργανικής πολυμερικής μεμβράνης, μέσω του οποίου γίνεται η ανταλλαγή ιόντων.
- Ένα ηλεκτρικά αγώγιμο πορώδες επίπεδο (backing layer)
- Ο ηλεκτρο-καταλύτης (ηλεκτρόδια) ο οποίος βρίσκεται στην διεπιφάνεια μεταξύ του backing layer και της μεμβράνης. Τα ηλεκτρόδια είναι από κάποιο αγώγιμο καταλυτικό υλικό, συνήθως λευκόχρυσο υποστηριζόμενο σε φορέα άνθρακα.
- Τα στοιχεία διασύνδεσης του κελιού που συνδέουν ηλεκτρικά το κελί και τα κανάλια ροής μέσω των οποίων μεταφέρεται το καύσιμο και το οξειδωτικό στις ενεργές περιοχές (Σχήμα 3.1)



Σχήμα 3.1: Ανατομία μιας κυψελίδας καυσίμου [http²⁰]

Η συγκεκριμένη διάταξη άνοδος/μεμβράνη/κάθοδος ονομάζεται MEA (Membrane Electrode Assembly) και αποτελεί την καρδιά του κελιού (Σχήμα 3.2). Το γεγονός ότι είναι πολύ μικρή σε μέγεθος, ενώ ταυτόχρονα επιτυγχάνονται υψηλές πυκνότητες ισχύος και ρεύματα, ως αποτέλεσμα της καλής επαφής μεταξύ ηλεκτροδίων και ηλεκτρολύτη και της χαμηλής ιοντικής

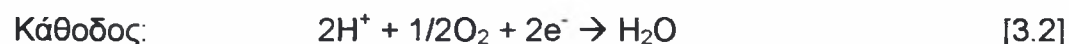
αντίστασης της μεμβράνης, είναι αυτό που κάνει το συγκεκριμένο τύπο κελιών καυσίμου να πλεονεκτεί έναντι των άλλων τύπων και να θεωρείται καταλληλότερο για φορητές εφαρμογές.



Σχήμα 3.2: Διάταξη Μembrάνης – Ηλεκτροδίων (Membrane Electrode Assembly, MEA)

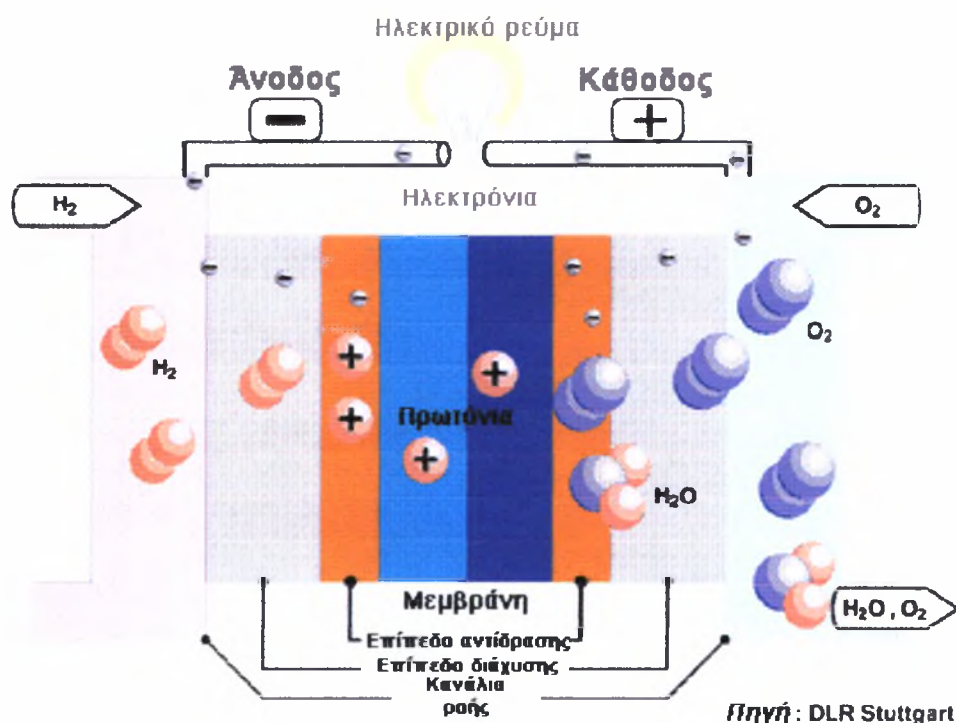
3.2.2 Φυσιολογία

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη παράγραφο, στο PEMFC πραγματοποιούνται ταυτόχρονα δύο ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, η οξειδωση του καυσίμου στην άνοδο και η αναγωγή του οξειδωτικού στην κάθοδο. Συγκεκριμένα, για την περίπτωση που καύσιμο είναι το υδρογόνο και οξειδωτικό το οξυγόνο, οι ημιαντιδράσεις και η συνολική αντίδραση θα είναι:



Στην άνοδο οξειδώνεται το αέριο υδρογόνο, προς σχηματισμό θετικά φορτισμένων ιόντων H^+ (πρωτόνια) και ηλεκτρονίων. Η πολυμερική μεμβράνη που παρεμβάλλεται μεταξύ της ανόδου και της καθόδου επιτρέπει την διέλευση των πρωτονίων, ενώ αποτελεί εμπόδιο για την κίνηση των ηλεκτρονίων. Έτσι, τα πρωτόνια περνούν μέσα από την μεμβράνη προς την κάθοδο ενώ τα ηλεκτρόνια κινούνται μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος επίσης προς την κάθοδο, όπου και πραγματοποιείται η αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου. Η ολική αντίδραση δίνει ως προϊόν καθαρό νερό,

ηλεκτρικό ρεύμα που παράγεται λόγω της κίνησης των ηλεκτρονίων στο εξωτερικό κύκλωμα και ποσότητα θερμότητας (Σχήμα 3.3)



Σχήμα 3.3: Κυψελίδα καυσίμου PEFC

3.2.3 Πολυμερική Μembrάνη

Η ιδέα για τη χρήση μιας οργανικής πολυμερικής μεμβράνης ως ηλεκτρολύτη στα κελιά καυσίμου η οποία θα επιτρέψει την κίνηση κατιόντων ήταν του William T. Grubb το 1959. Αυτές οι αρχικές προσπάθειες οδήγησαν στη ανάπτυξη και χρήση του πολυφθοροσουλφονικού οξέος που χρησιμοποιείται στα συστήματα σήμερα.

Ο ρόλος της μεμβράνης είναι να παρέχει μια διαδρομή μέσω της οποίας θα άγονται τα κατιόντα που παράγονται στην άνοδο προς την κάθοδο, ενώ ταυτόχρονα θα αποτελεί και ένα διαχωριστικό φράγμα μεταξύ των δύο αντιδρώντων αερίων. Το υλικό της μεμβράνης είναι γενικά ένας ηλεκτρικός μονωτής. Κατά συνέπεια, η ιοντική μεταφορά πραγματοποιείται μόνο σε κάποιες περιοχές της δομής της μεμβράνης και η μεταφορά αυτή εξαρτάται άμεσα από τη δεσμευμένη και ελεύθερη ποσότητα νερού που υπάρχει στις περιοχές αυτές. Δηλαδή, η ιοντική αγωγιμότητα της μεμβράνης εξαρτάται άμεσα από το ποσοστό υγρασίας που περιέχει, γεγονός που κάνει τη

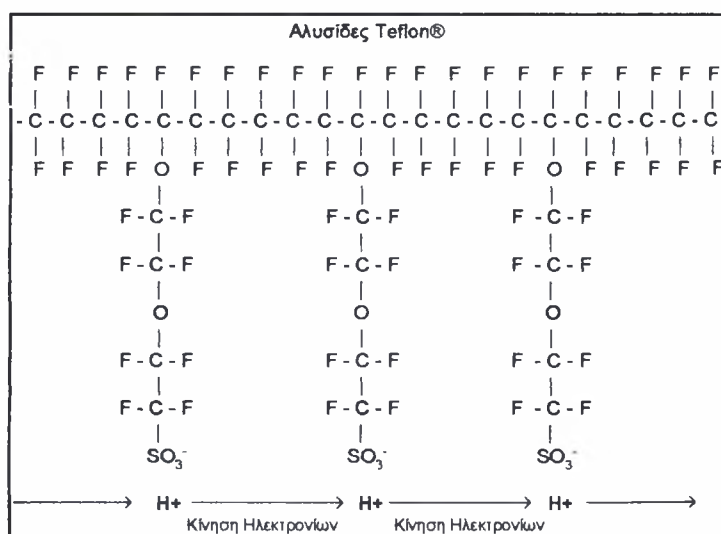
διαχείριση της υγρασίας στο κελί μια από τους κρισιμότερες παραμέτρους για την αποδοτική λειτουργία του κελιού.

Η σύνθεση της πολυμερικής μεμβράνης που χρησιμοποιείται στην κυψελίδα PEMFC, διαφέρει ανάλογα με τον κατασκευαστή, ωστόσο συνήθως χρησιμοποιείται ένα φθοροσουλφονικό πολυμερές. Το πλέον διαδεδομένο πολυμερές είναι το Nafion[®] της εταιρίας DuPont, του οποίου η ανάπτυξη ξεκίνησε από τη δεκαετία του '60, και πλέον αποτελεί πρότυπο για όλους τους διαφορετικούς τύπους ηλεκτρολυτών που αναπτύσσονται. Όλες οι πολυμερικές μεμβράνες χαρακτηρίζονται από χαμηλό κατασκευαστικό κόστος, σε σύγκριση με ηλεκτρολύτες άλλων τύπων κελιών καυσίμου, ευκολία στη χρήση, μεγάλη σταθερότητα και κυρίως υψηλή απόδοση. Το πάχος μιας τέτοιας μεμβράνης ποικίλει από 50 ως 175μm και είναι πιο ανθεκτική από τα κοινά πλαστικά.

Η παρασκευή του ηλεκτρολύτη ξεκινά από την απλή δομή του πολυαιθυλενίου. Στη συνέχεια το πολυμερές αυτό μετασχηματίζεται με αντικατάσταση των ατόμων υδρογόνου του αιθυλενίου από άτομα φθορίου, μια διαδικασία που ονομάζεται φθοριοποίηση, οδηγώντας στο πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE), το οποίο αποτελεί τη βάση της μεμβράνης και είναι το γνωστό Teflon. Το υλικό αυτό υπήρξε ιδιαίτερα σημαντικό για την εξέλιξη των κελιών καυσίμου. Η ανθεκτικότητα και σταθερότητά του σε κάθε είδους χημική προσβολή οφείλεται στον ισχυρό δεσμό μεταξύ του ατόμου του φθορίου και του ατόμου άνθρακα. Άλλη μια σημαντική ιδιότητά του είναι ότι είναι ισχυρά υδρόφοβο με αποτέλεσμα να επιτρέπει την απομάκρυνση του παραγόμενου νερού από τα ηλεκτρόδια και να εμποδίζει πιθανή υπερχειλίση στα ηλεκτρόδια.

Ένα ακόμα στάδιο απαιτείται για την παρασκευή του τελικού ηλεκτρολύτη, η σουλφούρωση. Προστίθεται μια αλυσίδα στην βασική δομή του PTFE η οποία καταλήγει σε μόριο θειώδους οξέως HSO₃, το οποίο ενώνεται με ιοντικό δεσμό, οπότε το άκρο της αλυσίδας είναι στην ουσία ένα ιόν SO₃⁻, για αυτό και η δομή που προκύπτει ονομάζεται *ιονομερές*. Μια βασική ιδιότητα του θειώδους οξέως είναι ότι είναι ισχυρά υδρόφιλο. Έτσι, μέσα στην δομή του Nafion, ένα ιδιαίτερα υδρόφοβο υλικό, δημιουργούνται περιοχές υδρόφιλες. Αυτές οι περιοχές προσροφούν μεγάλες ποσότητες νερού, οπότε μέσα σε αυτές τις ενυδατωμένες περιοχές, τα ιόντα H⁺ μπορούν να κινηθούν

με ευκολία αφού δέχονται ασθενή μόνο έλξη από την ρίζα SO_3^- . Βέβαια, για είναι δυνατή αυτή η κίνηση των πρωτονίων, οι ενυδατωμένες περιοχές πρέπει να είναι όσο το δυνατό μεγαλύτερες. Σε έναν καλά ενυδατωμένο ηλεκτρολύτη αντιστοιχούν 20 μόρια νερού για κάθε αλυσίδα με τη ρίζα SO_3^- , το οποίο αντιστοιχεί σε αγωγιμότητα 0.1 S cm^{-1} . Όταν η περιεκτικότητα σε νερό μειώνεται, μειώνεται αντίστοιχα και η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 3.4 Αλυσίδες Nafion® [10]

Η παρατήρηση ότι η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη εξαρτάται άμεσα από την περιεκτικότητα του σε νερό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η θερμοκρασία λειτουργίας του κελιού πρέπει να περιορίζεται σε θερμοκρασίες όπου το νερό παραμένει σε υγρή φάση. Έτσι, συνήθεις θερμοκρασίες λειτουργίας είναι μεταξύ 60 και 80°C. Είναι δυνατή η λειτουργία των κυψελίδων και σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 100°C, εφόσον η πίεση είναι τέτοια που να επιτρέπει τη διατήρηση του νερού στην υγρή φάση, ωστόσο συνθήκες μεγαλύτερων πιέσεων από την ατμοσφαιρική μειώνουν το χρόνο ζωής της κυψελίδας.

Οι μεμβράνες που βασίζονται σε φθοριομένα συστατικά τύπου Teflon πρέπει να έχουν τα ακόλουθα κύρια χαρακτηριστικά:

- Υψηλή αντοχή σε χημική προσβολή
- Μηχανική αντοχή ώστε να είναι δυνατή η παρασκευή πολύ λεπτών υμένων, περίπου 50μm
- Δυνατότητα απορρόφησης μεγάλης ποσότητας νερού ώστε να διατηρούν υψηλά ποσοστά υγρασίας
- Καλή πρωτονιακή αγωγιμότητα

Αυτές οι μεμβράνες ικανοποιούν μεν τις απαιτήσεις για μηχανική σταθερότητα και καλές αποδόσεις, ωστόσο το περιορισμένο εύρος συνθηκών λειτουργίας τους κάνει εμφανή την ανάγκη για εύρεση εναλλακτικών υλικών, που θα παρουσιάζουν υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα σε υψηλότερες θερμοκρασίες, που θα διατηρούν δηλαδή ικανοποιητικά ποσοστά υγρασίας σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες και από 150°C. Με αυτό το στόχο, πρόσφατα έχει ερευνηθεί [13-16] η βελτίωση των μεμβρανών ή χρήση ζεολιθικών και άλλων υλικών σε ρόλο μεμβρανών σε κυψελίδες καυσίμου, με αποτέλεσμα να έχουν επιτευχθεί θερμοκρασίες λειτουργίας ακόμα και κοντά στους 200°C.

3.2.4 Διαχείριση υγρασίας

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, η διαχείριση της υγρασίας στο κελί και ιδιαίτερα στην ηλεκτρολυτική μεμβράνη αποτελεί μια από τις κρίσιμότερες παραμέτρους για την αποδοτική λειτουργία του κελιού, κυρίως όταν αυτό λειτουργεί σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος (περίπου 1A/cm²). Μάλιστα, η αγωγιμότητα της μεμβράνης μεγιστοποιείται όταν η μεμβράνη είναι πλήρως κορεσμένη σε νερό. Ωστόσο, πρέπει να αποφεύγεται η υπερχειλίση γιατί τότε κλείνουν οι πόροι των ηλεκτροδίων και μειώνεται η συνολική απόδοση του κελιού.

Το νερό σχηματίζεται στην κάθοδο του κελιού. Στην ιδανική περίπτωση, το παραγόμενο νερό είναι αρκετό για την ύγρανση του ηλεκτρολύτη από την πλευρά της καθόδου, ενώ η περίσσεια νερού θα παρασύρεται από τον αέρα που ρέει στην κάθοδο. Ακόμα, επειδή η μεμβράνη είναι αρκετά λεπτή, νερό μέσω διάχυσης μεταφέρεται και στην πλευρά της ανόδου επιτυγχάνοντας έτσι ικανοποιητική ύγρανση σε όλο το κελί. Όμως, αυτή η ιδανική περίπτωση είναι δύσκολο να επιτευχθεί και απαιτεί πολύ προσεκτικό σχεδιασμό του κελιού.

Στην πραγματικότητα το πρόβλημα είναι πιο περίπλοκο. Ένα από τα προβλήματα που παρουσιάζονται είναι ότι με την κίνηση των πρωτονίων από την άνοδο προς την κάθοδο συμπαρασύρονται μόρια νερού σε μια αντίστροφη διάχυση που ονομάζεται *ηλεκτρο-οσμωτική κίνηση* [16]. Συγκεκριμένα, μεταφέρονται ένα έως πέντε μόρια νερού για κάθε πρωτόνιο που κινείται προς την κάθοδο [17]. Αυτό σημαίνει πως σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος κυρίως, ακόμα και αν η πλευρά της καθόδου είναι επαρκώς

ενυδατωμένη, η πλευρά της ανόδου μπορεί να στεγνώσει τελείως με καταστροφικές συνέπειες για τη λειτουργία αλλά και το χρόνο ζωής του κελιού. Το πάχος της μεμβράνης επηρεάζει επίσης το συγκεκριμένο φαινόμενο. Όσο λεπτότερη είναι η μεμβράνη, τόσο πιο ισχυρό είναι το φαινόμενο. Ακόμα, η μη επαρκής ύγρανση της μεμβράνης επηρεάζει και την καλή επαφή μεταξύ της μεμβράνης και των ηλεκτροδίων προκαλώντας πάλι μείωση στην απόδοση του κελιού.

Η διαχείριση της υγρασίας στο κελί είναι θεωρητικά δυνατό να επιτευχθεί με κατάλληλη ρύθμιση των παραμέτρων λειτουργίας. Έτσι, μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας επιτρέπει την καλύτερη ύγρανση του κελιού, ενώ μείωση της ροής των αντιδρώντων αερίων ή αύξηση της πίεσης λειτουργίας θα έχει το ίδιο αποτέλεσμα. Οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας επιτυγχάνονται σε θερμοκρασία 60°C και ατμοσφαιρική πίεση με κατάλληλη ροή των αέριων αντιδρώντων. Βέβαια, σε υψηλότερες θερμοκρασίες επιτυγχάνονται υψηλότερες αποδόσεις, καθώς μειώνεται η καθοδική υπέρταση, όμως ταυτόχρονα μειώνεται και το ποσοστό της υγρασίας στο κελί.

Σε κελιά μικρού μεγέθους είναι δυνατό να επιτευχθούν συνθήκες επαρκούς ύγρανσης χωρίς κάποια εξωτερική τροφοδοσία νερού. Όμως, σε κελιά μεγαλύτερου μεγέθους αυτό δεν είναι δυνατό και κρίνεται απαραίτητη η παροχή επιπλέον νερού εξωτερικά, για την κατάλληλη ύγρανση του κελιού. Αυτό απαιτεί πιο περίπλοκη κατασκευή του κελιού, με αποτέλεσμα να αυξάνεται το βάρος, ο όγκος και το συνολικό κόστος. Ωστόσο, έτσι είναι δυνατή η λειτουργία σε υψηλότερες θερμοκρασίες με αποτέλεσμα να λαμβάνονται υψηλότερες αποδόσεις που αντισταθμίζουν το αυξημένο κόστος.

3.2.5 Ηλεκτρόδια – Καταλύτης

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στο κελί καυσίμου αποτελούνται από δύο ημιαντιδράσεις, μια ημιαντίδραση οξειδωσης στην άνοδο και μια αναγωγής στην κάθοδο. Λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας του κελιού, η κινητική των αντιδράσεων αυτών είναι ιδιαίτερα χαμηλή. Η επιτάχυνση των αντιδράσεων επιτυγχάνεται με χρήση κατάλληλων καταλυτών. Αναφέρεται ότι η απόδοση του κελιού περιορίζεται από την ημιαντίδραση αναγωγής στην κάθοδο που πραγματοποιείται με ρυθμό 100

φορές μικρότερο από την αντίστοιχη ημιαντίδραση οξειδωσης του καυσίμου στην άνοδο.

Οι ηλεκτροκαταλύτες της ανόδου και της καθόδου έχουν καθοριστική επίδραση στη λειτουργία του κελιού και θα πρέπει να χαρακτηρίζονται από υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, ενώ παράλληλα θα πρέπει να παρουσιάζουν αυξημένη αντοχή στις θερμικές και μηχανικές καταπονήσεις που υφίστανται κατά την λειτουργία του κελιού. Το κυριότερο, βέβαια, χαρακτηριστικό τους πρέπει να είναι η υψηλή καταλυτική ενεργότητα για τις αντιδράσεις οξειδωσης και αναγωγής που πραγματοποιούνται στην επιφάνειά τους.

Οι πλέον κατάλληλοι καταλύτες τόσο για την άνοδο όσο και για την κάθοδο των κελιών τύπου PEFC είναι τα ευγενή μέταλλα και κυρίως ο λευκόχρυσος ο οποίος χαρακτηρίζεται από υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, υψηλή καταλυτική ενεργότητα και υψηλή αντοχή και σταθερότητα σε όξινο περιβάλλον [18]. Η χρήση των, ακριβών, ευγενών μετάλλων ως καταλυτών, ωστόσο, προκαλεί συχνά την εντύπωση ότι το αυξημένο κόστος των PEFC οφείλεται αποκλειστικά στην χρήση αυτών των ευγενών μετάλλων. Πράγματι, στα πρώτα στάδια εξέλιξης των PEFC, η ποσότητα καταλύτη λευκόχρυσου που χρησιμοποιούνταν ήταν αρκετά αυξημένη, περίπου 28mg/cm². Όμως τα τελευταία χρόνια η ποσότητα αυτή έχει μειωθεί κατά πολύ, περίπου 0,2 mg/cm², ενώ η αποδιδόμενη ισχύς έχει επίσης αυξηθεί σημαντικά.

Οι ημιαντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην άνοδο και την κάθοδο επιταχύνονται όταν γίνονται πάνω στην καταλυτική επιφάνεια του λευκόχρυσου. Ο ρόλος του λευκόχρυσου Pt, έγκειται στην δημιουργία ενδιάμεσων δεσμών με άτομα υδρογόνου και οξυγόνου, οι οποίοι στη συνέχεια διασπώνται προς το τελικό προϊόν, ιόντα υδρογόνου και οξυγόνου.

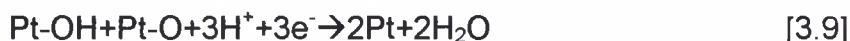
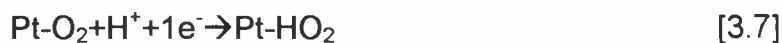
Συγκεκριμένα, στην άνοδο, η ημιαντίδραση πραγματοποιείται ως εξής: άτομα υδρογόνου δεσμεύονται σε καταλυτικές ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του Pt, σύμφωνα με την αντίδραση



και στην συνέχεια απελευθερώνονται σύμφωνα με την αντίδραση



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



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

Η βασική δομή των ηλεκτροδίων ανόδου και καθόδου είναι παρόμοια σε όλους τους διαφορετικούς σχεδιασμούς του PEMFC, εμφανίζοντας κάποιες μόνο παραλλαγές. Το πάχος της καταλυτικής επίστρωσης εξαρτάται από την ποσότητα του λευκόχρυσου που εφαρμόζεται σε κάθε ηλεκτρόδιο. Έτσι, για επιστρώσεις που περιέχουν 0.15 mgPt/cm^2 το πάχος είναι, περίπου 10 μm . Σημειώνεται ότι ένα MEA με συνολικό πάχος 200 μm μπορεί να παράγει πάνω από 0.5 A ρεύματος για κάθε cm^2 του MEA, όταν η τάση μεταξύ καθόδου και ανόδου είναι 0.7 V.

3.2.6 Διατάξεις Διασύνδεσης

Οι διατάξεις διασύνδεσης αποτελούν το τελικό τμήμα ενός απλού ηλεκτροχημικού στοιχείου και περικλείουν τη διάταξη μεμβράνης/ ηλεκτροδίων, MEA. Οι διατάξεις αυτές καλούνται δπολικοί δίσκοι (bipolar plates) και προσαρμόζονται εκατέρωθεν των ηλεκτροδίων. Η σχεδιάσή τους προσανατολίζεται στη μεγιστοποίηση της ηλεκτρικής ισχύος που λαμβάνεται από την κυψελίδα.



Σχήμα 3.5: Διπολικοί δίσκοι [http^{17,18}]

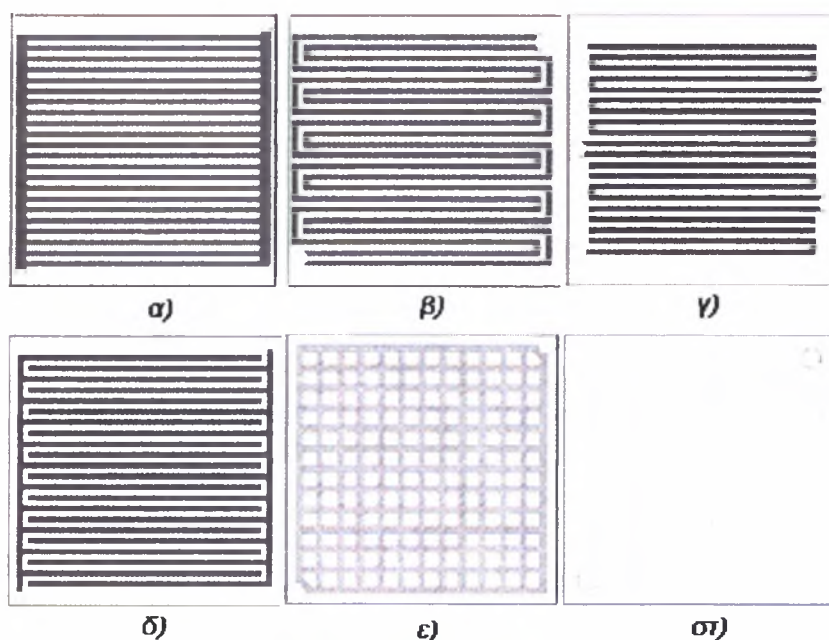
Ο ρόλος των διπολικών δίσκων είναι να συλλέγουν και να άγουν το παραγόμενο ηλεκτρικό ρεύμα από την άνοδο προς την πλευρά της καθόδου, ενώ παράλληλα θα πρέπει να τροφοδοτούν ομοιόμορφα την επιφάνεια της ανόδου με το αέριο καύσιμο και την επιφάνεια της καθόδου με το οξυγόνο /αέρα. Μια ακόμα λειτουργία των διπολικών δίσκων είναι, σε περίπτωση που υπάρχει εξωτερικό κύκλωμα ψύξης, να επιτρέπεται η ροή του ψυκτικού μέσου μέσα στο κελί, ενώ ταυτόχρονα τα αέρια αντιδρώντα θα διαχωρίζονται μεταξύ τους.

Για να είναι δυνατή η ροή των αερίων ή/και του ψυκτικού μέσου μέσα από τους διπολικούς δίσκους, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.5, αυτοί περιέχουν στο εσωτερικό τους μια σειρά από κανάλια. Τα κανάλια αυτά είναι συνήθως λίγο μικρότερα από 1mm σε πλάτος και ύψος και η διάταξή τους έχει ποικίλες γεωμετρίες. Η πιο απλή είναι η παράλληλη διάταξη των καναλιών, η οποία όμως έχει το μειονέκτημα ότι είναι πιθανό να σχηματιστεί κάποιο σταγονίδιο νερού ή κάποιας άλλης ουσίας στο κανάλι με αποτέλεσμα να διακοπεί η ροή. Μια άλλη διάταξη, η ελικοειδής, εξασφαλίζει τη συνεχή ροή, όμως αυξάνεται η συνολική διαδρομή και υπάρχουν συνεχείς στροφές με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται η ροή των αερίων. Μια πιθανή λύση είναι ο συνδυασμός της παράλληλης με την ελικοειδή διάταξη, ωστόσο, αν και υπάρχουν αρκετές διαφορετικές διατάξεις (Σχήμα 3.6), δεν έχει διευκρινισθεί ποια θα μπορούσε να είναι η βέλτιστη.

Για την κατασκευή των διπολικών δίσκων υπάρχει ένα πλήθος τεχνικών και τα υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ποικίλουν επίσης. Οι Ruge

και Büchi [19] αναφέρουν συνοπτικά τις απαιτήσεις για τα υλικά που θα χρησιμοποιηθούν, οι οποίες είναι:

- Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού πρέπει να είναι $>10 \text{ S cm}^{-1}$
- Η θερμική αγωγιμότητα του υλικού πρέπει να είναι $> 20 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ εάν χρησιμοποιείται κάποιο ψυκτικό μέσο, διαφορετικά πρέπει να είναι $> 100 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$
- Χαμηλή διαπερατότητα σε αέρια, συγκεκριμένα $< 10^{-7} \text{ mBar L s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$
- Το υλικό πρέπει να χαρακτηρίζεται από υψηλή αντοχή σε διάβρωση λόγω της επαφής του με όξινο ηλεκτρολύτη, οξυγόνο, υδρογόνο, θερμότητα και υγρασία



Σχήμα 3.6: Διάφοροι σχεδιασμοί των καναλιών ροής σε διπολικούς δίσκους
α) Παράλληλα κανάλια, β) ελικοειδής σχεδιασμός, γ) σχεδιασμός αντικριστής ροής,
(πατέντα της General Motors), δ, ε και στ) άλλοι τύποι καναλιών ροής

- Καλή μηχανική αντοχή, αντοχή σε κάμψη $> 25 \text{ MPa}$
- Χαμηλό κόστος

Αναφορικά με το κόστος, στους διπολικούς δίσκους αναλογεί ένα μεγάλο ποσοστό του συνολικού κόστους του κελιού. Αυτό συμβαίνει επειδή οι διπολικοί δίσκοι καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο όγκο του κελιού, πρακτικά το 80% του συνολικού όγκου, αφού η μεμβράνη των PEFC είναι πολύ λεπτή, ενώ η ποσότητα του λευκόχρυσου που χρησιμοποιείται ως καταλύτη, είναι αρκετά χαμηλή, όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, και δεν συμβάλλει σημαντικά στο συνολικό κόστος.

Τα πιο συνηθισμένα υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των διπολικών δίσκων είναι ο γραφίτης και τα μέταλλα. Τελευταία όμως γίνονται προσπάθειες για ανάπτυξη σύνθετων υλικών.

Οι Ruge και Büchi, αναφέρουν επίσης κάποιες απαιτήσεις σχετικά με τον τρόπο κατασκευής των διπολικών δίσκων. Συγκεκριμένα:

- Οι διπολικοί δίσκοι πρέπει να είναι λεπτοί, ώστε ο συνολικός όγκος του κελιού να είναι μικρός
- Οι διπολικοί δίσκοι πρέπει να είναι ελαφριοί για να περιορίζεται το συνολικό βάρος του κελιού

Υπάρχουν αρκετές τεχνικές για την κατασκευή διπολικών δίσκων αλλά η πιο διαδεδομένη είναι η επεξεργασία ελασμάτων γραφίτη, ένα υλικό που ικανοποιεί τις παραπάνω απαιτήσεις για υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και χαμηλό βάρος και είναι εύκολο να υποστεί μηχανική επεξεργασία. Ωστόσο, παρά την ευκολία στην επεξεργασία, η διαδικασία κοπής του είναι χρονοβόρα, ενώ το γεγονός ότι είναι αρκετά εύθραυστο σαν υλικό απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή κατά την χρήση του. Όσον αφορά στην διαπερατότητα του γραφίτη από αέρια, είναι αναγκαίο οι διπολικοί δίσκοι που θα κατασκευαστούν να έχουν πάχος αρκετών χιλιοστών ώστε να αντισταθμίζεται το γεγονός ότι ο γραφίτης είναι αρκετά πορώδες υλικό. Το γεγονός αυτό έχει επίπτωση στο συνολικό βάρος των δίσκων, παρά την χαμηλή πυκνότητα του υλικού. Ωστόσο, το πορώδες του υλικού είναι αναγκαίο χαρακτηριστικό αφού έτσι επιτρέπεται η αποτελεσματική διάχυση των αερίων αντιδρώντων προς την καταλυτική επιφάνεια της ηλεκτροχημικής συστοιχίας.

Μια άλλη τεχνική που χρησιμοποιείται είναι η διαμόρφωση του γραφίτη μαζί με πολυμερικές ρητίνες μέσω διαδικασιών έγχυσης. Η τεχνική είναι αρκετά οικονομική αλλά τα υλικά που προκύπτουν παρουσιάζουν χαμηλή αγωγιμότητα, επομένως η μέθοδος αυτή έχει περιορισμένες εφαρμογές. Ως εναλλακτική μέθοδος αναφέρεται η διαμόρφωση του γραφίτη με πολυμερικές ρητίνες μέσω μιας διαδικασίας συμπίεσης. Ο γραφίτης, σε μορφή κόκκων, αναμιγνύεται μαζί με κάποιο θερμοπλαστικό πολυμερές και τοποθετείται μέσα σε ένα καλούπι, όπου συμπιέζεται σε υψηλή θερμοκρασία μέχρι να ομογενοποιηθεί το μίγμα και αφού ψυχθεί και στερεοποιηθεί αφαιρείται από το καλούπι. Η αγωγιμότητα του υλικού που επιτυγχάνεται με αυτή τη μέθοδο είναι

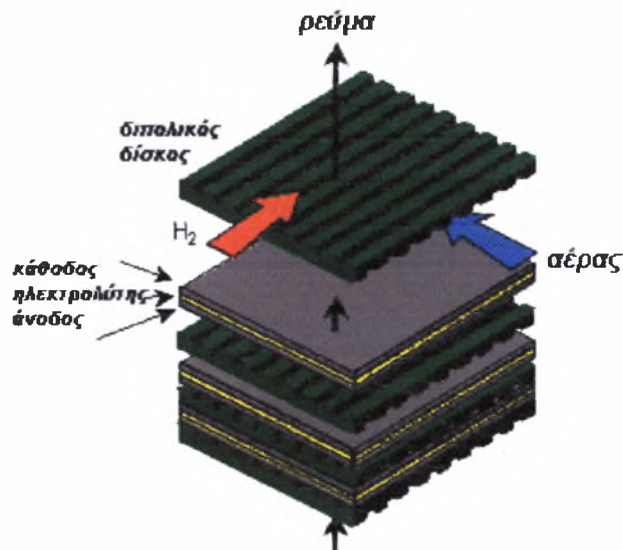
καλύτερη από αυτή που επιτυγχάνεται με τις προηγούμενες μεθόδους, όμως ο χρόνος που απαιτείται για τη συγκεκριμένη διαδικασία είναι αρκετά μεγαλύτερος.

Εκτός από τη χρήση άνθρακα ή άνθρακα σε συνδυασμό με κάποιο πολυμερές, για την κατασκευή διπολικών δίσκων χρησιμοποιούνται και διάφορα μεταλλικά υλικά. Τα υλικά αυτά χαρακτηρίζονται από καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, ενώ δεν είναι πορώδη γεγονός που επιτρέπει τη κατασκευή λεπτότερων διπολικών δίσκων. Τα μειονεκτήματα που παρουσιάζουν είναι η μεγάλη πυκνότητά τους και η μικρή αντοχή σε διάβρωση, λόγω του ιδιαίτερα διαβρωτικού περιβάλλοντος ενός PEFC – όξινη φύση του ηλεκτρολύτη, θερμότητα, υγρασία, οξυγόνο. Η χρήση ανοξειδωτου χάλυβα θα μπορούσε να εξαλείψει το πρόβλημα της διάβρωσης, όμως η δυσκολία στην διαμόρφωσή του, η αύξηση του βάρους και η αύξηση του κόστους κατασκευής των διπολικών δίσκων λειτουργούν αποτρεπτικά. Άλλη μια πιθανή λύση για το πρόβλημα της διάβρωσης θα μπορούσε να είναι η εφαρμογή ενός στρώματος επικάλυψης στο μεταλλικό υλικό όμως η συγκεκριμένη διεργασία είναι αρκετά πολύπλοκη και χρονοβόρα.

Οι διπολικοί δίσκοι, όπως φαίνεται από τα παραπάνω, είναι δυνατό να κατασκευαστούν με πολλές διαφορετικές μεθόδους και από διάφορα υλικά, χωρίς ωστόσο να υπάρχει κάποια τεχνολογία που να υπερέχει έναντι των υπολοίπων. Η έρευνα για την ανάπτυξη νέων μεθόδων και υλικών για την κατασκευή των διπολικών δίσκων συνεχίζεται με στόχο την βελτίωσή τους.

3.2.7 Ηλεκτροχημική Συστοιχία

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



Σχήμα 3.7: Ηλεκτροχημική συστοιχία [http²⁰]

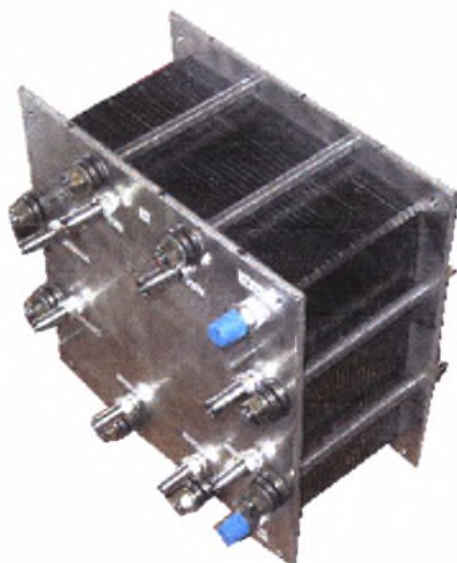
Η ισχύς που αποδίδει ένα PEFC είναι δυνατό να αυξηθεί εάν συνδεθούν σε σειρά περισσότερες από μια διατάξεις MEA, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.7. Μια τέτοια διάταξη πολλαπλών MEA σε σειρά αποτελεί την ηλεκτροχημική συστοιχία. Οι διατάξεις των MEA πρέπει να βρίσκονται σε καλή ηλεκτρική επαφή μεταξύ τους ώστε να είναι δυνατή η επίτευξη πρακτικών επιπέδων δυναμικού.

Επειδή τα PEFC αναπτύσσονται για εφαρμογή σε κινητές και φορητές μονάδες, η ηλεκτροχημική συστοιχία πρέπει να είναι συμπαγής και να μην καταλαμβάνει μεγάλο όγκο. Έτσι, για εφαρμογή σε αυτοκίνητα, όπου για να λαμβάνεται ισχύς 50-65 kW απαιτούνται 150-200 MEA περίπου, ο όγκος που θα καταλαμβάνει η συστοιχία δεν θα πρέπει να ξεπερνά τα 50 λίτρα περίπου, δηλαδή 250-350 cm³ ανά στοιχείο. Για μια κυψελίδα με επιφάνεια 500 cm², αυτό αντιστοιχεί σε πάχος στοιχείου ίσο με 0.5-0.7 cm.

Ο σχεδιασμός της συστοιχίας πρέπει να είναι τέτοιος που να επιτρέπει τόσο την τροφοδοσία των αντιδρώντων, όσο και την απομάκρυνση των προϊόντων της αντίδρασης (θερμότητα και νερό). Στη συστοιχία που προτείνει η εταιρία Ballard, η απομάκρυνση του παραγόμενου νερού πραγματοποιείται με μεγάλη παροχή αέρα στην κάθοδο, μεγαλύτερη από την απαιτούμενη για την αντίδραση. Η ψύξη της συστοιχίας πραγματοποιείται με χρήση ψυκτικού μέσου που ρέει ανάμεσα στους διπολικούς δίσκους της συστοιχίας.

Η χρήση των ηλεκτροχημικών συστοιχιών επιτρέπει την μεγιστοποίηση της απόδοσης ενός απλού κελιού PEFC και λαμβάνονται μεγαλύτερες τιμές

ισχύος. Το γεγονός αυτό διευρύνει το πεδίο εφαρμογών των PEFC και ανάλογα με τις απαιτήσεις σε ισχύ κάθε εφαρμογής χρησιμοποιείται και ο κατάλληλος αριθμός κελιών σε σειρά, από μερικά κελιά ως μερικές δεκάδες ή και εκατοντάδες.



Σχήμα 3.8: Φωτογραφία μιας ηλεκτροχημικής συστοιχίας [http¹⁹]

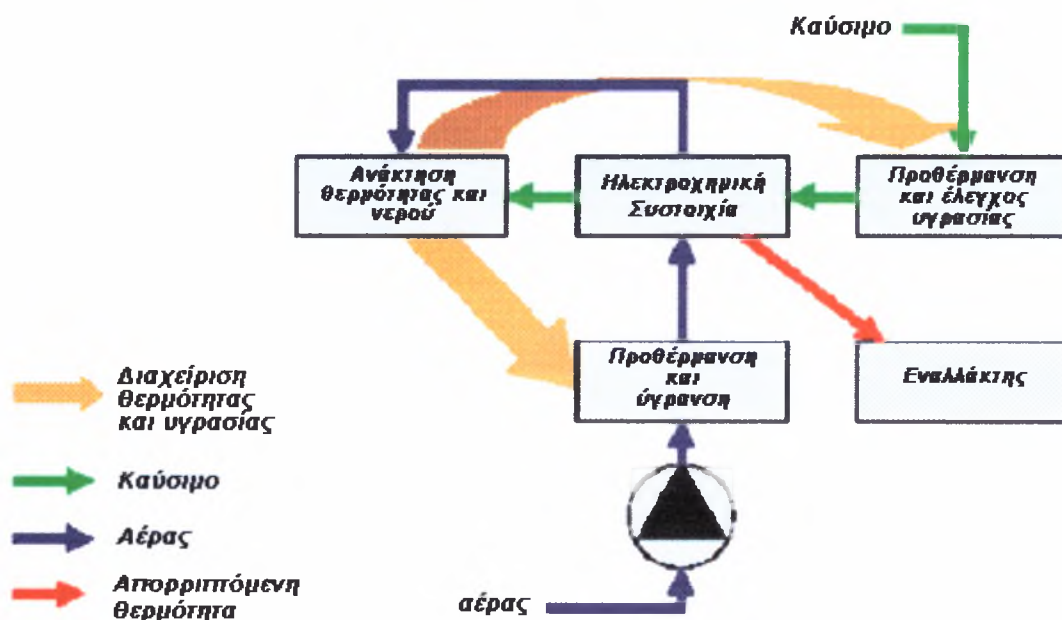
3.3 Συστήματα PEFCs

Η σωστή και διαρκής αποδοτική λειτουργία των ηλεκτροχημικών συστοιχιών που μελετήθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο, απαιτεί αυστηρό έλεγχο της ποιότητας του καυσίμου και του αέρα, του επιπέδου υγρασίας στο κελί και της θερμοκρασίας λειτουργίας. Για να είναι εφικτό αυτό, οι ηλεκτροχημικές συστοιχίες πρέπει να ενσωματωθούν σε εξελιγμένα και πολύπλοκα συστήματα. Όπως είναι φυσικό, ο σχεδιασμός αυτών των συστημάτων, εξαρτάται άμεσα από το είδος του καυσίμου που χρησιμοποιείται, δηλαδή αν είναι υδρογόνο ή κάποιος άλλος υδρογονάνθρακας. Στις επόμενες παραγράφους ακολουθεί περιγραφή των συστημάτων αυτών.

3.3.1 Συστήματα PEFC με άμεση τροφοδοσία υδρογόνου

Τα συστήματα PEFC άμεσης τροφοδοσίας υδρογόνου απαιτούν πολύ καλή διαχείριση νερού και θερμότητας ώστε να εξασφαλίζεται ότι η συστοιχία

λειτουργεί στις επιθυμητές συνθήκες που προβλέπει ο σχεδιασμός (Σχήμα 3.10). Συνεπώς, συσκευές όπως εναλλάκτες θερμότητας, υγραντήρες και συμπυκνωτές είναι ζωτικής σημασίας για το σύστημα. Για να γίνει κατανοητή η δυσκολία του σχεδιασμού ενός τέτοιου συστήματος αρκεί να αντιπαραβάλει κανείς τις συνθήκες λειτουργίας μιας συστοιχίας PEFC (60-80°C και 40-100% RH) με τις αντίστοιχες συνθήκες του περιβάλλοντος στο οποίο θα λειτουργεί η συστοιχία. Για παράδειγμα, τα σχεδιαστικά πρότυπα στην αυτοκινητοβιομηχανία απαιτούν η λειτουργία των αυτοκινήτων να είναι δυνατή σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος μέχρι 60°C. Η πολύ μικρή θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ του PEFC και του περιβάλλοντος σημαίνει ότι δύσκολα θα απάγεται θερμότητα προς το περιβάλλον και θα είναι αναγκαία μεγάλη επιφάνεια εναλλάκτη. Επίσης, αν το περιβάλλον στο οποίο λειτουργεί το PEFC έχει χαμηλή υγρασία, μεγάλες ποσότητες νερού θα χάνονται από το κελί προς το περιβάλλον και θα απαιτείται κάποιο πολύπλοκο σύστημα για την ανάκτηση του νερού, γεγονός που θα περιπλέκει το σχεδιασμό του συστήματος.



Σχήμα 3.9: Τυπικό διάγραμμα ροή ενός συστήματος PEFC και τα κυριότερα συστατικά στοιχεία αυτού.

Ένα σημαντικό ρόλο στο σχεδιασμό των συστημάτων αυτών έχει και η δεξαμενή αποθήκευσης του υδρογόνου. Μελετώνται διάφορες μέθοδοι αποθήκευσης του υδρογόνου, όπως αποθήκευση υπό πίεση, αποθήκευση σε υγρή μορφή, αποθήκευση σε υδρίδια μετάλλου και χημική αποθήκευση. Κάθε

μέθοδος παρουσιάζει κάποια σαφή πλεονεκτήματα, ωστόσο σε κάθε περίπτωση αντιστοιχούν κάποιοι συμβιβασμοί μεταξύ της ενεργειακής πυκνότητας, του βάρους του συστήματος, της επίπτωσης στην ενεργειακή απόδοση και της επίπτωσης στο συνολικό κόστος. Σε κάθε περίπτωση επίσης απαιτείται να ληφθούν υπόψη ζητήματα ασφάλειας, καθώς το υδρογόνο είναι εκρηκτικό και η αποθήκευση και μεταφορά του επικίνδυνη.

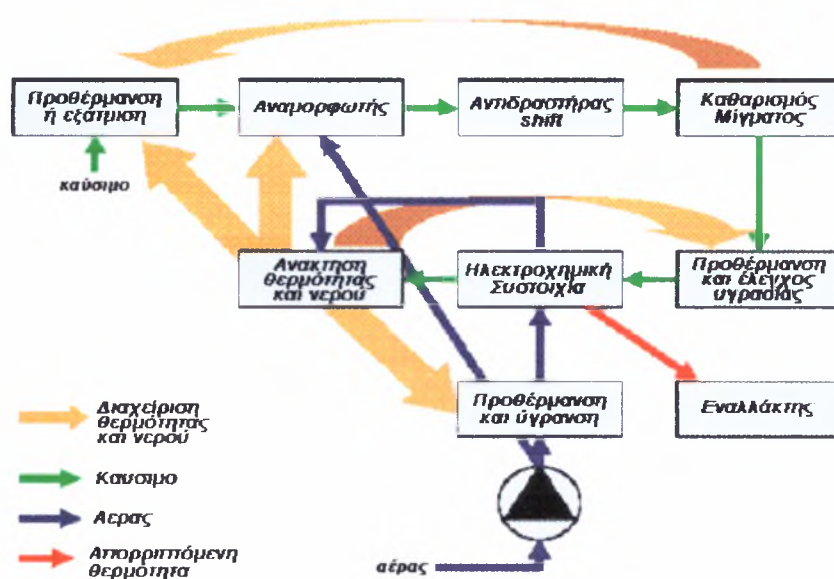
Είναι προφανές ότι το μέγεθος και το βάρος των διαφόρων υποσυστημάτων, επηρεάζει άμεσα το μέγεθος και βάρος του συνολικού συστήματος. Η έρευνα σχετικά με τα συστήματα PEFC στην αυτοκινητοβιομηχανία, έχει επιφέρει σημαντικές βελτιώσεις όσον αφορά στη μείωση του όγκου των συστημάτων. Είναι όμως αναγκαίο να υπάρξει περαιτέρω μείωση για να επιτευχθεί πυκνότητα ισχύος συγκρίσιμη με τις μηχανές εσωτερικής καύσης.

3.3.2 Συστήματα PEFC με αναμόρφωση.

Ο σχεδιασμός των συστημάτων της κατηγορίας αυτής αποφεύγει τις δυσκολίες που έχει η αποθήκευση του υδρογόνου. Τα καύσιμα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι συνηθισμένοι υδρογονάνθρακες ή αλκοόλες, τα οποία όμως απαιτούν μια ορισμένη επεξεργασία πριν την είσοδό τους στο κελί, η οποία ονομάζεται αναμόρφωση. Για την επεξεργασία αυτή τέσσερις επιπρόσθετες λειτουργίες συμπεριλαμβάνονται στον σχεδιασμό του συστήματος (Σχήμα 3.10):

- *Προθέρμανση καυσίμου και εξάτμιση.* Η λειτουργία αυτή είναι απαραίτητη για την προετοιμασία του καυσίμου πριν εισέλθει στον αντιδραστήρα αναμόρφωσης. Συχνά δεν είναι απαραίτητη ξεχωριστή συσκευή για την λειτουργία αυτή η οποία πραγματοποιείται μέσα στον αντιδραστήρα αναμόρφωσης.
- *Αναμόρφωση.* Στον αντιδραστήρα αναμόρφωσης ο υδρογονάνθρακας ή η αλκοόλη που χρησιμοποιείται ως καύσιμο μετατρέπεται χημικά σε αέριο σύνθεσης (μίγμα υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα). Πρακτικά, χρησιμοποιούνται δύο οξειδωτικά μέσα για την αντίδραση αυτή, υδρατμός και αέρας. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται αέρας, η αντίδραση ονομάζεται *αναμόρφωση μερικής οξείδωσης* (partial oxidation, POX), όταν χρησιμοποιείται υδρατμός ονομάζεται *αναμόρφωση με υδρατμό* (steam reforming, SR) και όταν χρησιμοποιείται μίγμα αέρα και

υδρατμού ονομάζεται αντίδραση αυτόθερμης αναμόρφωσης (autothermal reforming). Η επιλογή του τύπου της αναμόρφωσης εξαρτάται από διάφορους παράγοντες. Για παράδειγμα, οι αντιδραστήρες POX είναι μικρότεροι σε μέγεθος, φθηνότεροι και κατάλληλοι για επεξεργασία πολλών καυσίμων. Οι αντιδραστήρες SR χαρακτηρίζονται από υψηλές αποδόσεις. Οι αντιδραστήρες ATR και οι καταλυτικοί POX αντιδραστήρες έχουν χαρακτηριστικά από όλους τους προηγούμενους.



Σχήμα 3.10: Τυπική διάταξη ενός συστήματος παραγωγής ισχύος με κυψελίδα καυσίμου τύπου PEFC και χρήση αναμόρφωσης.

- **Αντίδραση water gas shift.** Η αντίδραση κατά την οποία το μονοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με υδρατμό προς παραγωγή υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα ονομάζεται *water gas shift*. Η διεργασία αυτή είναι απαραίτητο να πραγματοποιηθεί ώστε η μεγαλύτερη ποσότητα του CO να μετατραπεί σε υδρογόνο το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο στο κελί, αντίθετα με το CO που όχι μόνο δεν είναι καύσιμο αλλά είναι γνωστό δηλητήριο για τον καταλύτη του PEFC.

- **Καθαρισμός του μίγματος αναμόρφωσης.** Οι συστοιχίες των PEFC είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες στην παρουσία ακόμα και μικρών ποσοτήτων κάποιων ουσιών, κυρίως CO και θείου. Παρά την μετατροπή του CO σε υδρογόνο, κάποια μικρή ποσότητα παραμένει στην ροή, η οποία είναι αρκετή για να

προκαλέσει προβλήματα στη συστοιχία και πρέπει να μειωθεί σε επίπεδα κάτω από 10 ppm. Αντίστοιχα για το θείο, τα επιτρεπτά επίπεδα είναι ακόμα χαμηλότερα, περίπου 1 ppm. Η συνηθέστερη μέθοδος καθαρισμού του CO είναι η λεγόμενη *εκλεκτική οξειδωση* (preferential oxidation, PROX) και τα επίπεδα του CO περιορίζονται σε < 10 ppm.

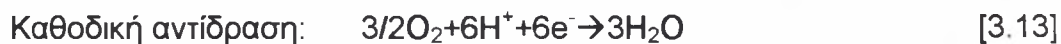
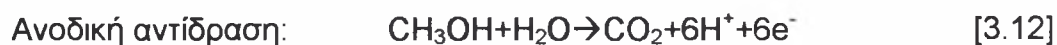
Η επιλογή μεταξύ ενός συστήματος άμεσης τροφοδοσίας υδρογόνου και ενός συστήματος με χρήση αναμόρφωσης εξαρτάται άμεσα από την εφαρμογή στην οποία θα χρησιμοποιηθεί. Για μικρά οχήματα προτιμούνται τα συστήματα με άμεση τροφοδοσία υδρογόνου, καθώς έχουν μικρότερο όγκο και πιο απλό σχεδιασμό. Για εφαρμογές σε μεγαλύτερες ακίνητες μονάδες, προτιμούνται συστήματα με αναμόρφωση που, συνήθως, τροφοδοτούνται με φυσικό αέριο.

3.3.3 Συστήματα άμεσης τροφοδοσίας αλκοόλης (Direct Alcohol Fuel Cells, DAFC)

Μια ενδιάμεση λύση από τις προηγούμενες περιπτώσεις αποτελούν τα συστήματα PEFC που τροφοδοτούνται μεν με κάποιο υδρογονάνθρακα, συγκεκριμένα αλκοόλη, αλλά δεν απαιτείται η διεργασία της αναμόρφωσης. Εκτεταμένη έρευνα έχει γίνει κυρίως σχετικά με τη χρήση της μεθανόλης, αλλά πρόσφατα έχει αρχίσει μελέτη για τη χρήση της αιθανόλης. Το βασικό πλεονέκτημα αυτών των συστημάτων είναι ότι χρησιμοποιούν ένα καύσιμο με σχετικά υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, το οποίο σε συνθήκες περιβάλλοντος βρίσκεται σε υγρή κατάσταση και επομένως είναι εύκολο στο χειρισμό και στην αποθήκευση. Στη συνέχεια γίνεται περιγραφή των συστημάτων αυτών και συγκρίνονται τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα που παρουσιάζει κάθε ένα ξεχωριστά.

Συστήματα PEFC άμεσης τροφοδοσίας μεθανόλης (DMFC).

Η μεθανόλη είναι το καύσιμο που έχει μελετηθεί περισσότερο για χρήση στα συστήματα PEFC άμεσης τροφοδοσίας αλκοόλης. Έχει παρατηρηθεί ότι η αντίδραση ηλεκτροοξειδωσης της μεθανόλης είναι αρκετά αργή, συγκεκριμένα έχει ρυθμό περίπου τρεις με τέσσερις τάξεις μεγέθους μικρότερο από τον αντίστοιχο του υδρογόνου. Η πλήρης οξειδωση της μεθανόλης προς CO₂ περιγράφεται από τις παρακάτω αντιδράσεις:



Τα συστήματα DMFC παρουσιάζουν σχετικά χαμηλές τιμές δυναμικού, συγκεκριμένα το δυναμικό κυμαίνεται μεταξύ 0.25 και 0.4 V, με πυκνότητα ρεύματος στο εύρος 180-250 mA/cm², και πυκνότητα ισχύος 40 ως 100 mW / cm². Το χαμηλό δυναμικό της κυψελίδας στα DMFC οφείλεται κυρίως στο φαινόμενο του *cross-over*, δηλαδή την κίνηση του καυσίμου, της μεθανόλης, από την πλευρά της ανόδου και μέσα από την μεμβράνη προς την πλευρά της καθόδου. Το φαινόμενο αυτό προκαλεί μια σειρά από προβλήματα στα οποία μεταξύ άλλων οφείλεται και η χαμηλή τιμή του δυναμικού:

- Ορισμένα προϊόντα της διάσπασης της μεθανόλης (π.χ. CO) προσροφώνται στην άνοδο με αποτέλεσμα να εμφανίζεται υψηλή ανοδική υπέρταση.
- Ο ηλεκτροκαταλύτης της καθόδου δηλητηριάζεται από την μεθανόλη που έχει διαπεράσει προς την κάθοδο αλλά και από προϊόντα μερικής οξειδωσής της με αποτέλεσμα υψηλή καθοδική υπέρταση.

Για να είναι δυνατή η συγκεκριμένη απόδοση απαιτείται φορτίο καταλύτη λευκόχρυσου που είναι δέκα φορές μεγαλύτερο (περίπου 3-5 mg/cm²) από ότι απαιτείται για τα PEFC άμεσης τροφοδοσίας υδρογόνου υψηλής απόδοσης. Όταν γίνεται τροφοδοσία μεθανόλης υψηλής συγκέντρωσης, η ποσότητα μεθανόλης που διαπερνά την μεμβράνη είναι περίπου 30-50% της αντίστοιχης ποσότητας που οξειδώνεται ηλεκτροχημικά. Αν μειωθεί η συγκέντρωση, μειώνεται αυτό το ποσοστό αλλά ταυτόχρονα μειώνεται και η πυκνότητα ρεύματος λόγω μειωμένης ενεργότητας των αντιδρώντων. Είναι προφανές ότι η ποσότητα μεθανόλης που διαπερνά την μεμβράνη χάνεται, αφού δεν συμμετέχει στην αντίδραση, επηρεάζοντας έτσι την απόδοση και κατά συνέπεια και την παραγωγή θερμότητας. Η έρευνα έχει επικεντρωθεί στην ανάπτυξη νέων ηλεκτρολυτικών υλικών που θα δρουν ανασταλτικά στο φαινόμενο του *cross-over* και στην ανάπτυξη πιο ενεργών ανοδικών καταλυτών ώστε να είναι πιο αποτελεσματική η οξειδωση της μεθανόλης. Τα τελευταία χρόνια έχει σημειωθεί σημαντική πρόοδος και στους δύο

ερευνητικούς τομείς. Μια καλή επισκόπηση των πρόσφατων εξελίξεων στην τεχνολογία των DMFC δίνει ο Gottesfeld [20]. Άλλες ερευνητικές προσπάθειες έχουν εστιάσει την προσοχή τους στην ελαχιστοποίηση του μεγέθους των υποσυστημάτων που ελέγχουν το ισοζύγιο του νερού στο κελί και στην ελαχιστοποίηση της ποσότητας της μεθανόλης που χάνεται καθώς διαπερνά την μεμβράνη προς την κάθοδο.

Ένα άλλο μειονέκτημα είναι ότι μεγάλη ποσότητα νερού διαχέεται διαμέσου της μεμβράνης (υδατικό διάλυμα μεθανόλης από τη μια πλευρά, αέρας από την άλλη). Αυτή η διάχυση είναι δυνατό να περιοριστεί από κάποιο σύστημα ανάκτησης νερού, το οποίο όμως κάνει πιο περίπλοκο το σύστημα, αναιρώντας έτσι το βασικό πλεονέκτημα των DMFC που είναι η απλότητά τους.

Τα παραπάνω μειονεκτήματα των DMFC δεν επιτρέπουν ακόμα την εφαρμογή της συγκεκριμένης τεχνολογίας στην αυτοκινητοβιομηχανία ή σε μικρές σταθερές μονάδες παραγωγής ισχύος, αφού είναι αναγκαίο να μειωθεί το πρόβλημα του cross-over κατά μια τάξη μεγέθους τουλάχιστον. Ωστόσο, το ενδιαφέρον για εφαρμογή των DMFC σε μικρές φορητές μονάδες που αποδίδουν ισχύ από 1W – 1 kW είναι πολύ μεγάλο.

Βελτιωμένες ηλεκτρολυτικές μεμβράνες έχουν επιτρέψει την αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας από 60°C σε πάνω από 100°C, ενώ η ανάπτυξη στον τομέα των ηλεκτροκαταλυτικών υλικών έχει οδηγήσει σε υλικά με μεγαλύτερη ενεργότητα. Συγκεκριμένα, πρόσφατες έρευνες της εταιρίας Johnson Matthey έχουν δείξει ότι ηλεκτροκαταλύτες λευκόχρυσου/ ρουθηνίου, Pt/Ru, παρουσιάζουν σημαντικά καλύτερη ενεργότητα από τους αντίστοιχους με λευκόχρυσο μόνο (*M. Hogarth, G. Hards, 1996*) [22].

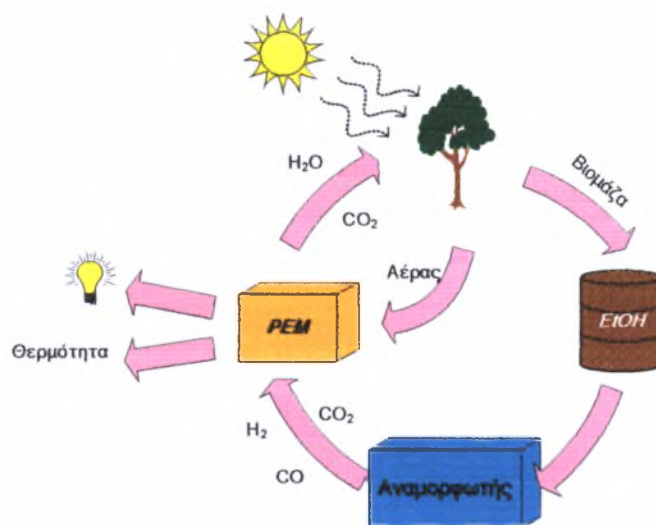
Όλα τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου παρουσιάζουν απώλειες στην κινητική των αντιδράσεων στα ηλεκτρόδια με αποτέλεσμα να υπάρχει απόκλιση από την θεωρητική ιδανική λειτουργία. Αυτό είναι ιδιαίτερα εμφανές στα DMFC. Όμως, η απουσία αναμορφωτή κάνει την τεχνολογία αυτή αρκετά ελκυστική ως εναλλακτική των PEFC με άμεση τροφοδοσία υδρογόνου. Για να γίνει δυνατή η εμπορική χρήση των DMFC έχει τεθεί ως ελάχιστος στόχος λειτουργία με πυκνότητα ισχύος 200mW/cm² σε δυναμικό 0.5-0.6V.

Εταιρίες που αναπτύσσουν DMFC στις ΗΠΑ, στην Ιαπωνία και στην Ευρώπη έχουν παρουσιάσει εντυπωσιακά ολοκληρωμένα συστήματα DMFC.

Παρότι η πυκνότητα ισχύος πρέπει να βελτιωθεί κι άλλο ώστε η τεχνολογία αυτή να είναι ανταγωνιστική των μπαταριών ιόντων λιθίου σε εμπορικές εφαρμογές, έχουν ήδη ανακοινωθεί συστήματα DMFC για εξειδικευμένες ή βιομηχανικές εφαρμογές που τεθούν σε χρήση τα αμέσως επόμενα χρόνια. Η επιτυχημένη εφαρμογή των συστημάτων αυτών θα είναι η πρώτη εμπορική εφαρμογή μετά από τις διαστημικές εφαρμογές.

Συστήματα PEFC άμεσης τροφοδοσίας αιθανόλης (DEFC).

Εκτός από την μεθανόλη, έχουν χρησιμοποιηθεί και άλλα καύσιμα για άμεση τροφοδοσία PEFC, όπως η αιθανόλη, η αιθυλική γλυκόλη και η προπανάλη. Μεταξύ αυτών η αιθανόλη είναι το πλέον κατάλληλο καύσιμο για χρήση σε PEFC άμεσης τροφοδοσία αλκοόλης σε χαμηλές θερμοκρασίες, καθώς χαρακτηρίζεται από υψηλή ενεργειακή πυκνότητα και είναι το πιο ασφαλές καύσιμο.



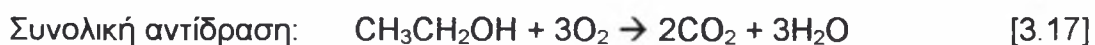
Σχήμα 3.11: Ο κύκλος ζωής της αιθανόλης

Ένα ακόμα πλεονέκτημα της αιθανόλης, είναι ότι είναι ανανεώσιμη, αφού είναι δυνατό να παραχθεί αιθανόλη μέσω μιας διαδικασίας υδρόλυσης ή ζύμωσης βιομάζας με σχετικά χαμηλό κόστος. Όταν μάλιστα η βιομάζα προέρχεται από γεωργικά προϊόντα, πραγματοποιείται ένας κλειστός κύκλος, ο κύκλος ζωής της αιθανόλης (Σχήμα 3.11), όπου το CO₂ που παράγεται κατά την καύση της αιθανόλης χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη, μέσω φωτοσύνθεσης, των γεωργικών καλλιεργειών που θα δώσουν, ως βιομάζα, αιθανόλη κ.ο.κ. Ο κλειστός αυτός κύκλος του άνθρακα, είναι προφανώς

λιγότερο επιβαρυντικός για το περιβάλλον σε αντίθεση με την καύση των ορυκτών καυσίμων. Η ανανεώσιμη φύση της αιθανόλης είναι αυτό που την κάνει ιδιαίτερα ελκυστική ως εναλλακτικό καύσιμο αντί των ορυκτών καυσίμων, όπως αναφέρθηκε και στο 1^ο Κεφάλαιο. Ωστόσο, η αιθανόλη διαθέτει και άλλα χαρακτηριστικά που έχουν προσελκύσει την έρευνα για χρήση της σε συστήματα PEFC άμεσης τροφοδοσίας αλκοόλης.

Η αιθανόλη είναι ένα καύσιμο το οποίο βρίσκεται σε υγρή μορφή επομένως η αποθήκευση και μεταφορά της είναι αρκετά εύκολη. Έχει υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, ενώ σε αντίθεση με τη μεθανόλη, έχει μικρή τοξικότητα, άρα είναι πιο ασφαλές καύσιμο. Ακόμα, επειδή δεν είναι αναγκαία η χρήση υψηλής καθαρότητας αιθανόλης, δεν απαιτείται κάποια διαδικασία απόσταξης μετά την παραγωγή της. Τέλος, παρουσιάζει υψηλή ηλεκτροχημική δραστηριότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Όλα τα παραπάνω χαρακτηριστικά συνεπάγονται ότι η αιθανόλη είναι ιδανικό καύσιμο για χρήση σε συστήματα PEFC.

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



Παρόμοια με τα συστήματα DMFC, το βασικότερο πρόβλημα που εμφανίζεται στα DEFC είναι το φαινόμενο *cross-over*, η μετακίνηση δηλαδή καυσίμου διαμέσου της ηλεκτρολυτικής μεμβράνης από την πλευρά της ανόδου προς την πλευρά της καθόδου. Αν και ο μηχανισμός της μεταφοράς της αιθανόλης μέσα από την μεμβράνη διαφέρει ελάχιστα από τον αντίστοιχο μηχανισμό της μεταφοράς της μεθανόλης, στην περίπτωση της αιθανόλης η απόδοση επηρεάζεται λιγότερο από το φαινόμενο, αν και προκαλούνται άλλα προβλήματα σχετικά με τη δομή του ηλεκτρολύτη [23]. Ωστόσο, για να είναι

δυνατή η περαιτέρω ανάπτυξη των DEFC απαιτείται βελτίωση τόσο της ηλεκτρολυτικής μεμβράνης όσο και των ηλεκτρολυτών που χρησιμοποιούνται στα DEFC και πραγματοποιείται έρευνα στην κατεύθυνση αυτή [24-29].

3.4 Εφαρμογές Συστημάτων PEFC

3.4.1 Μεταφορές

Η έρευνα των PEFC σήμερα εστιάζεται κυρίως στην εφαρμογή της τεχνολογίας στην αυτοκινητοβιομηχανία και κυρίως για επιβατικά αυτοκίνητα ή μικρά φορτηγά. Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία τύπου PEFC είναι ο μόνος τύπος κελιών καυσίμου που αναπτύσσεται για αυτό το σκοπό (σε αντίθεση με εφαρμογές ακίνητων μονάδων παραγωγής ισχύος για τις οποίες μελετώνται και τα SOFC). Ήδη συστήματα PEFC με τροφοδοσία υδρογόνου, μεθανόλης και βενζίνης έχουν χρησιμοποιηθεί σε μικρά οχήματα από τουλάχιστον δώδεκα αυτοκινητοβιομηχανίες, ενώ η Honda και η Toyota έχουν κυκλοφορήσει μικρό αριθμό πρωτότυπων οχημάτων στις ΗΠΑ και την Ιαπωνία. Ωστόσο, δεν αναμένεται να υπάρξει ευρεία εφαρμογή των PEFC στον τομέα των μεταφορών μέχρι την επόμενη δεκαετία για τους ακόλουθους λόγους:

- Ο όγκος και το βάρος των ηλεκτροχημικών συστημάτων πρέπει να μειωθεί περαιτέρω
- Πρέπει να αυξηθεί η διάρκεια ζωής και αξιοπιστία των συστημάτων αυτών
- Τα συστήματα PEFC πρέπει να γίνουν πιο εύρωστα ώστε να είναι δυνατό να λειτουργούν σε όλο το εύρος περιβαλλοντικών συνθηκών που απαιτείται να λειτουργούν τα αυτοκίνητα
- Είναι αναγκαία περαιτέρω ανάπτυξη στην κατεύθυνση της μείωσης του κόστους
- Απαιτείται αναδιαμόρφωση της υποδομής παραγωγής, αποθήκευσης και διανομής καυσίμων και διατύπωση νέων προτύπων ασφάλειας.

3.4.2 Σταθερές μονάδες παραγωγής ισχύος

Αρκετές εταιρίες αναπτύσσουν συστήματα PEFC και για εφαρμογή σε σταθερές μονάδες παραγωγής ισχύος. Αυτές οι προσπάθειες επικεντρώνονται κυρίως σε μικρής κλίμακας παραγωγή ενέργειας (~1-10kW) και ο σχεδιασμός τους εστιάζεται στη χρήση φυσικού αερίου ή προπανίου ως καύσιμο

τροφοδοσίας. Σημαντική πρόοδος έχει επιτευχθεί στον κατάλληλο σχεδιασμό για την αυτόνομη λειτουργία των μονάδων και πολλές πιλοτικές μονάδες έχουν εγκατασταθεί στις ΗΠΑ, την Ιαπωνία και την Ευρώπη. Η απόδοση των συστημάτων αυτών κυμαίνεται μεταξύ 25 και 32% (με βάση την LHV του καυσίμου). Με ανάκτηση της απορριπτόμενης θερμότητας από το νερό που χρησιμοποιείται για την ψύξη του συστήματος, η συνολική θερμική απόδοση του συστήματος μπορεί να φτάσει το 80%, ωστόσο η θερμοκρασία του νερού (περίπου 50 - 70°C) είναι αρκετά χαμηλή για πρακτικά υψηλές αποδόσεις. Τέλος, ο χρόνος ζωής ενός απλού συστήματος με μια συστοιχία PEFC έχει φτάσει τις 8000 ώρες περίπου και υποβάθμιση της απόδοσης κατά 5% κάθε 1000 ώρες λειτουργίας.

Κεφάλαιο 4^ο: Εξέργεια – Περιγραφή Συστήματος

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται το μοντέλο του συστήματος PEFC που μελετήθηκε και αναλύονται οι παράμετροι λειτουργίας του κάθε υποσυστήματος. Προτού όμως γίνει η ανάπτυξη του συγκεκριμένου μοντέλου θα γίνει μια αναφορά στις βασικές έννοιες της μεθόδου εξεργειακής ανάλυσης.

4.1 Εισαγωγή

Εξαιτίας της αυξημένης ανησυχίας για τους περιορισμένους πόρους, εκτός από την προσπάθεια για εξεύρεση νέων πόρων και νέων καυσίμων και την ανάπτυξη αποδοτικότερων συστημάτων για την μετατροπή της ενέργειας, θεωρήθηκε αναγκαίο να περιοριστεί η σπατάλη της ενέργειας. Στην κατεύθυνση αυτή, μελετήθηκαν εκ νέου με μεγαλύτερη λεπτομέρεια τα συστήματα μετατροπής ενέργειας με γνώμονα το δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο, ο οποίος εξετάζει την *ποιότητα* της ενέργειας σε αντίθεση με τον πρώτο θερμοδυναμικό νόμο που ασχολείται με την *ποσότητα* της ενέργειας. Προσδιορίζοντας κανείς την *υποβάθμιση* της ενέργειας που πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας και τις χαμένες ευκαιρίες για παραγωγή έργου είναι δυνατόν με την ελαχιστοποίησή τους να επιτύχει τη βελτίωση της διεργασίας.

4.2 Αντιστρεπτότητες και Αναντιστρεπτότητες

Οι έννοιες της αντιστρεπτότητας και της αναντιστρεπτότητας είναι σημαντικές στην θερμοδυναμική και βασικές για την μέθοδο εξεργειακής ανάλυσης. Η κατανόηση της φύσης των αναντιστρεπτοτήτων είναι απαραίτητη για οποιοδήποτε ασχολείται με την εξεργειακή μέθοδο, ώστε να είναι δυνατό να τις ελαχιστοποιήσει στην πράξη.

Μια αντιστρεπτή διεργασία αποτελεί μια ιδανική περίπτωση, η οποία είναι αδύνατο να πραγματοποιηθεί, ωστόσο είναι εύκολο να διατυπωθεί με μαθηματικούς όρους και αποτελεί ένα πρότυπο τελειότητας με βάση το οποίο μπορούν να συγκριθούν οι πραγματικές διεργασίες.

Μια αναντιστρεπτή διεργασία πραγματοποιείται με ταυτόχρονη αύξηση της εντροπίας του συστήματος. Από μικροσκοπική και στατιστική άποψη, αυτό σημαίνει ότι το σύστημα οδηγείται από μια κατάσταση όπου η ενέργεια βρίσκεται σε τάξη, σε μια άλλη κατάσταση όπου το σύστημα χαρακτηρίζεται από ένα μεγαλύτερο βαθμό τυχαιότητας. Η αύξηση της εντροπίας οφείλεται στις αναντιστρεπτότητες που προκαλούνται λόγω τριβών, ωμικής αντίστασης κτλ.

Μια διεργασία ορίζεται ως αντιστρεπτή όταν:

- Το σύστημα μεταβάλλεται αργά μέσω μιας σειράς καταστάσεων ισορροπίας, δηλαδή η διεργασία πραγματοποιείται ψευδο-στατικά
- Δεν υπάρχουν φαινόμενα σκέδασης στο σύστημα.

4.3 Εξέργεια

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, η εντροπία αποτελεί μέτρο της τάξης ή της τυχαιότητας της ενέργειας που υπάρχει σε μια κατάσταση. Σε πραγματικές διεργασίες, η εντροπία μιας κατάστασης αυξάνεται από την αρχική ως την τελική κατάσταση του συστήματος, συνεπώς αυξάνεται και η τυχαιότητα της ενέργειας κατά την διάρκεια της διεργασίας. Για να είναι δυνατό να καθοριστεί πόσο εύκολο είναι να πραγματοποιηθεί μια πραγματική διεργασία είναι αναγκαίο να καθοριστεί ένα μέτρο της *ποιότητας* της ενέργειας ή ένα μέτρο της *διαθεσιμότητας* που έχει ένα σύστημα να μετατρέψει μια μορφή ενέργειας σε ωφέλιμο έργο. Το ωφέλιμο έργο που προσφέρεται από το σύστημα μεγιστοποιείται όταν δεν υπάρχουν απώλειες, δηλαδή όταν η διεργασία πραγματοποιείται αντιστρεπτά. Ακόμη, μεγιστοποιείται όταν η τελική κατάσταση του συστήματος είναι η *κατάσταση πλήρους εξάντλησης*, δηλαδή όταν το σύστημα βρίσκεται σε θερμική, μηχανική και χημική ισορροπία με το περιβάλλον του. Η διαθεσιμότητα ή το μέγιστο δυνατό ωφέλιμο έργο που παρέχει το σύστημα καθώς μεταβαίνει αντιστρεπτά από την αρχική του κατάσταση σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας με το περιβάλλον του ονομάζεται *εξέργεια*.

Στο σημείο αυτό αξίζει να γίνει σαφές τι είναι το περιβάλλον και πως ορίζεται η κατάσταση του περιβάλλοντος. Ως περιβάλλον ορίζεται ένας αρκετά



μεγάλος όγκος ενός μέσου το οποίο αποτελεί σημείο αναφοράς για τον ορισμό της κατάστασης πλήρους θερμοδυναμικής ισορροπίας. Θεωρείται ότι είναι ένα αμετάβλητο ομοιογενές μέσο, χωρίς μεταβολές στην πίεση, στη θερμοκρασία, στο χημικό δυναμικό και δεν υπάρχει δυνατότητα παραγωγής έργου από την αλληλεπίδραση μεταξύ σημείων του περιβάλλοντος.

Το περιβάλλον είναι δυνατό να αλληλεπιδράσει με ένα σύστημα με τρεις τρόπους:

α) Με θερμική αλληλεπίδραση ως δεξαμενή άντλησης ή απόρριψης θερμικής ενέργειας σε θερμοκρασία T_0 . Λόγω της μεγάλης θερμοχωρητικότητας του περιβάλλοντος είναι δυνατό να ανταλλάξει μεγάλα ποσά θερμότητας με το σύστημα χωρίς να μεταβληθεί η θερμοκρασία του.

β) Με μηχανική αλληλεπίδραση. Αυτή η μορφή αλληλεπίδρασης πραγματοποιείται με συστήματα που υπόκεινται σε μεταβολή του όγκου τους, δηλαδή συνήθως σε κλειστά συστήματα που εκτονώνονται. Σε διεργασίες μόνιμης ροής δεν λαμβάνεται υπόψη.

γ) Με χημική αλληλεπίδραση ως δεξαμενή ουσιών χαμηλού χημικού δυναμικού σε συνθήκες σταθερής ισορροπίας. Αυτού του είδους η αλληλεπίδραση παρατηρείται όταν ένα ανοικτό σύστημα αποβάλλει ποσότητα μάζας προς το περιβάλλον ή απορροφά από αυτό ουσίες χαμηλού χημικού δυναμικού. Θεωρείται ότι το περιβάλλον αποτελείται από τέτοιες ουσίες οι οποίες βρίσκονται σε χημική ισορροπία μεταξύ τους.

Για όλες τις παραπάνω αλληλεπιδράσεις το περιβάλλον αποτελεί σημείο μηδενικής αναφοράς για την πίεση, την θερμοκρασία και το χημικό δυναμικό κατά τον υπολογισμό της εξέργειας.

Οι καταστάσεις ισορροπίας ωστόσο διακρίνονται σε δύο περιπτώσεις, την *περιβαλλοντική κατάσταση* ή *κατάσταση περιορισμένης εξάντλησης* και την *κατάσταση πλήρους εξάντλησης* ή *νεκρή κατάσταση*.

Η κατάσταση περιορισμένης εξάντλησης αντιστοιχεί σε συνθήκες ισορροπίας όπου το σύστημα βρίσκεται σε μηχανική και θερμική ισορροπία με το περιβάλλον, όταν δηλαδή η πίεση και η θερμοκρασία του συστήματος και του περιβάλλοντος είναι ίσες. Ωστόσο, δεν υπάρχει χημική ισορροπία μεταξύ τους καθώς θεωρείται ότι στις συνθήκες αυτές δεν υπάρχει μεταφορά μάζας μεταξύ του συστήματος και του περιβάλλοντος άρα δεν υπάρχει κάποια χημική αλληλεπίδραση.

Στην κατάσταση πλήρους εξάντλησης, εκτός από μηχανική και θερμική ισορροπία υπάρχει και χημική ισορροπία, δηλαδή τα χημικά δυναμικά των ουσιών που υπάρχουν στο σύστημα και το περιβάλλον είναι ίσα. Υπό αυτές τις συνθήκες πλήρους θερμοδυναμικής ισορροπίας, είναι αδύνατο να υπάρξει κάποια αλλαγή της κατάστασης του συστήματος, οποιαδήποτε αλληλεπίδραση κι αν έχει με το περιβάλλον.

Η μέθοδος της εξεργειακής ανάλυσης στηρίζεται στην κατάστρωση εξεργειακών ισοζυγίων. Ένα ισοζύγιο εξέργειας είναι παρόμοιο με ένα ισοζύγιο ενέργειας με τη θεμελιώδη διαφορά ότι ενώ το ισοζύγιο ενέργειας είναι μια έκφραση της αρχής διατήρησης της ενέργειας, το ισοζύγιο εξέργειας αποτελεί μια έκφραση της *υποβάθμισης της ενέργειας*. Αυτή η υποβάθμιση της ενέργειας οφείλεται στις απώλειες εξέργειας λόγω της μη αντιστρεπτής φύσης των πραγματικών διεργασιών.

Στην ανάλυση ενός συστήματος, για την κατάστρωση ενός ισοζυγίου ενέργειας λαμβάνονται υπόψη

1. η μεταφορά ενέργειας που πραγματοποιείται υπό τη μορφή έργου
2. η μεταφορά ενέργειας που πραγματοποιείται υπό τη μορφή θερμότητας
3. η μεταφορά ενέργειας που σχετίζεται με τη μεταφορά μάζας.

Στην μέθοδο εξεργειακής ανάλυσης οι όροι μεταφοράς εξέργειας ενός εξεργειακού ισοζυγίου είναι αντίστοιχοι με τους παραπάνω.

Εξέργεια που σχετίζεται με τη μεταφορά έργου: Εξ ορισμού, το ισοδύναμο έργο μιας ποσότητας ενέργειας ισούται με την εξέργειά της. Επομένως, η μεταφορά εξέργειας υπό τη μορφή έργου ισούται με τη μεταφορά του έργου στο οποίο αντιστοιχεί και συμβολίζεται όπως το έργο, W , ενώ και ο ρυθμός μεταφοράς εξέργειας θα είναι ίσος με την αποδιδόμενη ισχύ.

Εξέργεια που σχετίζεται με τη μεταφορά θερμότητας: Η εξέργεια λόγω μεταφοράς θερμότητας μέσω μιας επιφάνειας ελέγχου καθορίζεται από το μέγιστο έργο που λαμβάνεται όταν το περιβάλλον θεωρείται ως δεξαμενή μηδενικής θερμικής ενέργειας. Συνεπώς, όταν θερμότητα μεταφέρεται με ρυθμό \dot{Q}_r και η θερμοκρασία της επιφάνειας ελέγχου είναι T_r , ο μέγιστος ρυθμός μετατροπής της θερμικής ενέργειας σε έργο είναι

$$\dot{W}_{MAX} = \dot{E}^Q = \dot{Q}_r(1 - T_0 / T_r) \quad (4.1)$$

και ο όρος \dot{E}_Q ονομάζεται ροή θερμικής εξέργειας.

Εξέργεια που σχετίζεται με τη μεταφορά μάζας: Η εξέργεια λόγω μεταφοράς μάζας ισούται με το μέγιστο ωφέλιμο έργο που λαμβάνεται καθώς η μάζα υπόκειται σε μεταβολή από μια αρχική κατάσταση στην κατάσταση πλήρους εξάντλησης, εξαρτάται επομένως από την κατάσταση του περιβάλλοντος. Όπως και με την ενέργεια, η εξέργεια μιας ποσότητας μάζας διακρίνεται στην κινητική εξέργεια \dot{E}_K , στη δυναμική εξέργεια \dot{E}_P , στη φυσική εξέργεια \dot{E}_{ph} και στη χημική εξέργεια \dot{E}_{ch} , συγκεκριμένα

$$\dot{E} = \dot{E}_K + \dot{E}_P + \dot{E}_{ph} + \dot{E}_{ch} \quad (4.2)$$

ή εισάγοντας την ειδική εξέργεια $e = \dot{E} / \dot{m}$,

$$e = e^K + e^P + e^{ph} + e^{ch} \quad (4.3)$$

Οι όροι της κινητικής και δυναμικής εξέργειας έχουν σημασία μόνο όταν υπάρχει άμεση αλληλεπίδραση της ποσότητας μάζας που μελετάται με το περιβάλλον, για παράδειγμα κατά τον υπολογισμό της εξέργειας των καυσαερίων στην έξοδο ενός αεριοστρόβιλου. Στις περισσότερες περιπτώσεις, όπως και στην παρούσα εργασία, οι όροι αυτοί θεωρούνται αμελητέοι και λαμβάνονται υπόψη μόνο οι όροι φυσικής και χημικής εξέργειας, οι οποίοι θα αναλυθούν στη συνέχεια.

4.3.1 Φυσική εξέργεια

Η φυσική εξέργεια ισούται με το μέγιστο έργο που είναι δυνατό να παραχθεί μιας ουσία υπόκειται σε μεταβολή από την αρχική της κατάσταση στην κατάσταση του περιβάλλοντος (το οποίο ορίζεται από τις συνθήκες P_0 και T_0) μέσω μιας σειράς φυσικών διεργασιών που περιλαμβάνουν μόνο θερμικές αλληλεπιδράσεις με το περιβάλλον.

Ορίζοντας την θερμοκρασία T_0 και πίεση P_0 του περιβάλλοντος, η φυσική εξέργεια e_i^{PH} μιας ουσίας i σε θερμοκρασία T και πίεση P δίνεται από τη σχέση

$$e_i^{PH} = (h - h_0)_i - T_0(s - s_0)_i \quad (4.4)$$

όπου h_0 και s_0 είναι η ενθαλπία και η εντροπία σε κανονικές συνθήκες αντίστοιχα.

4.3.2 Χημική εξέργεια

Στον ορισμό της φυσικής εξέργειας μιας ουσίας, η τελική κατάσταση αναφερόταν στις συνθήκες του περιβάλλοντος, όπου η ουσία βρισκόταν σε θερμική και μηχανική ισορροπία με το περιβάλλον. Αυτή η κατάσταση θα είναι η αρχική για τον ορισμό της χημικής εξέργειας και η τελική κατάσταση θα είναι η νεκρή κατάσταση ή κατάσταση πλήρους εξάντλησης. Η χημική εξέργεια ορίζεται ως εξής:

Η χημική εξέργεια μιας ποσότητας μάζας ισούται με το μέγιστο έργο που είναι δυνατό να ληφθεί όταν η ουσία αυτή μεταβάλλεται από την κατάσταση περιορισμένης εξάντλησης στην κατάσταση πλήρους εξάντλησης μέσω διεργασιών που περιλαμβάνουν μόνο μεταφορά θερμότητας και μεταφορά μάζας με το περιβάλλον.

Η χημική εξέργεια ενός συστατικού i δίνεται από τη σχέση

$$e_i^{CH} = -RT_0 \ln \chi_i^e \quad (4.5)$$

όπου χ_i είναι το γραμμομοριακό κλάσμα της ουσίας i στο πρότυπο περιβάλλον αναφοράς.

Τελικά, η εξέργεια που σχετίζεται με τη μεταφορά μάζας θα είναι το άθροισμα της φυσικής και της χημικής εξέργειας, δηλαδή

$$e = e^{PH} + e^{CH} \quad (4.6)$$

4.3.3 Ισοζύγια εξέργειας

Το σύστημα που μελετάται στην παρούσα εργασία θεωρείται ότι βρίσκεται σε μόνιμες συνθήκες. Για αυτό το λόγο η κατάστρωση των ισοζυγίων εξέργειας θα περιοριστεί σε ισοζύγια εξέργειας για ανοικτά συστήματα σε μόνιμες συνθήκες.

Ανάλογα με ένα ισοζύγιο ενέργειας, για ένα όγκο ελέγχου σε μόνιμες συνθήκες το εξεργειακό ισοζύγιο δίνεται από τη σχέση

$$\dot{E}_i + \dot{E}_e^Q = \dot{E}_e + \dot{W}_x + \dot{I} \quad (4.7)$$

όπου:

$$\dot{E}_i = \sum_{IN} \dot{m} e \quad (4.8)$$

$$\dot{E}_e = \sum_{OUT} \dot{m}e \quad (4.9)$$

$$\dot{E}^Q = \sum_r [\dot{Q}_r (1 - T_0 / T_r)] \quad (4.10)$$

ενώ, αγνοώντας την επίδραση της κινητικής και δυναμικής εξέργειας, θα είναι

$$e = e^{PH} + e^{CH} = (h - h_0) - T_0(s - s_0) + e^{CH} \quad (4.11)$$

Η χημική εξέργεια e^{CH} υπολογίζεται είτε από τη σχέση (4.5), αν πρόκειται για ουσία του πρότυπου περιβάλλοντος είτε λαμβάνεται από πίνακες.

Η εξίσωση (4.7) αποτελεί τη μαθηματική διατύπωση του νόμου υποβάθμισης της ενέργειας ο οποίος δηλώνει ότι:

Η ροή εξέργειας που εισέρχεται σε έναν όγκο ελέγχου είναι πάντα μεγαλύτερη από την ροή εξέργειας που εξέρχεται από αυτόν. Η διαφορά μεταξύ τους, δηλαδή ο ρυθμός με τον οποίο χάνεται εξέργεια, ονομάζεται ρυθμός αναντιστρεπτότητας ή ρυθμός καταστροφής της εξέργειας.

Σύμφωνα με το θεώρημα Gouy – Stodola, ο ρυθμός καταστροφής εξέργειας είναι το γινόμενο της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος επί τον ρυθμό παραγωγής εντροπίας στο σύστημα, συγκεκριμένα

$$\dot{I} = T_0 \left[\sum_{OUT} \dot{m}_e s_e - \sum_{IN} \dot{m}_i s_i - \sum_r \frac{\dot{Q}_r}{T_r} \right] \quad (4.12)$$

Ορισμένα συστήματα είναι δυνατό να χωριστούν σε διακριτά υποσυστήματα για καλύτερη ανάλυση. Στις περιπτώσεις αυτές, ο συνολικός ρυθμός καταστροφής εξέργειας ισούται με το άθροισμα των ρυθμών καταστροφής εξέργειας σε κάθε υποσύστημα i ,

$$\dot{I} = \sum_i \dot{I}_i \quad (4.13)$$

Σε κάθε περίπτωση θα ισχύει ότι η εξέργεια που προσφέρεται στο σύστημα θα ισούται με την εξέργεια που φεύγει από αυτό συν την εξέργεια που καταστρέφεται στο σύστημα, δηλαδή

$$\sum \Delta \dot{E}_{IN} = \sum \Delta \dot{E}_{OUT} + \dot{I} \quad (4.14)$$

και επειδή από το δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο ισχύει

$$\dot{I} \geq 0 \quad (4.15)$$

θα είναι

$$\frac{\sum \dot{\Delta E}_{OUT}}{\sum \dot{\Delta E}_{IN}} \leq 1 \quad (4.16)$$

Η θερμοδυναμική τελειότητα μιας διεργασίας ή ενός συστήματος καθορίζεται από το πόσο μεγάλος είναι ο λόγος της εξέργειας που εξέρχεται από το σύστημα προς την εξέργεια που εισέρχεται σε αυτό. Η ισότητα στην προηγούμενη ανίσωση αντιστοιχεί σε συνθήκες πλήρως αντιστρεπτής διεργασίας. Ο λόγος αυτός ονομάζεται *εξεργειακή απόδοση* και συμβολίζεται με ψ :

$$\psi = \frac{\sum \dot{\Delta E}_{OUT}}{\sum \dot{\Delta E}_{IN}} \quad (4.17)$$

4.3.4 Εγγενής και αποφεύξιμη καταστροφή εξέργειας

Ο ρυθμός καταστροφής εξέργειας είναι πολύ σημαντικός στη μέθοδο εξεργειακής ανάλυσης. Με τον υπολογισμό του ρυθμού καταστροφής εξέργειας σε ένα σύστημα ή στα υποσυστήματά του, είναι δυνατό να ποσοτικοποιηθούν οι απώλειες στο σύστημα ή στα υποσυστήματα ξεχωριστά και συγκρίνοντας τα υποσυστήματα ως προς τις απώλειες που έχουν είναι δυνατό να εντοπιστεί πού υπάρχουν μεγαλύτερες απώλειες στο σύστημα ή ποιο σύστημα έχει την μεγαλύτερη επίπτωση στην μείωση της συνολικής απόδοσης του συστήματος.

Ωστόσο, ο υπολογισμός των ρυθμών καταστροφής εξέργειας στα υποσυστήματα δεν παρέχει σαφείς ενδείξεις ως προς το ποιο σύστημα έχει τη μέγιστη *δυνατότητα βελτίωσης* στην απόδοσή του. Η δυνατότητα βελτίωσης ενός συστήματος καθορίζεται από τον ρυθμό καταστροφής εξέργειας που παρουσιάζει υπό ορισμένες συνθήκες σε σύγκριση με τον ελάχιστο ρυθμό καταστροφής εξέργειας που είναι δυνατό να επιτευχθεί χωρίς να παραβιάζονται φυσικοί, τεχνολογικοί, οικονομικοί ή άλλης φύσεως περιορισμοί. Αυτή η ελάχιστη δυνατή καταστροφή εξέργειας ονομάζεται *εγγενής ρυθμός καταστροφής εξέργειας*. Η διαφορά του πραγματικού και του εγγενούς ρυθμού καταστροφής εξέργειας ονομάζεται *αποφεύξιμος ρυθμός καταστροφής εξέργειας*. Επομένως, θα ισχύει

$$\dot{I} = \dot{I}_{εγγενής} + \dot{I}_{αποφεύξιμος} \quad (4.18)$$

4.4 Περιγραφή συστήματος

4.4.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα εργασία εξετάζεται ένα ολοκληρωμένο σύστημα παραγωγής ισχύος με κυψελίδα καυσίμου πολυμερικού ηλεκτρολύτη (PEFC) που τροφοδοτείται με αιθανόλη. Το σύστημα σχεδιάστηκε για να χρησιμοποιηθεί σε κινητές εφαρμογές και αποτελείται από έναν εξατμιστήρα / αναμικτήρα, έναν αντιδραστήρα αναμόρφωσης με υδρατμό, έναν αντιδραστήρα για την αντίδραση μετατόπισης (shift reaction) του CO, έναν αντιδραστήρα απομάκρυνσης του CO, μια κυψελίδα καυσίμου τύπου PEFC και έναν καυστήρα.

4.4.2 Επιλογή καυσίμου

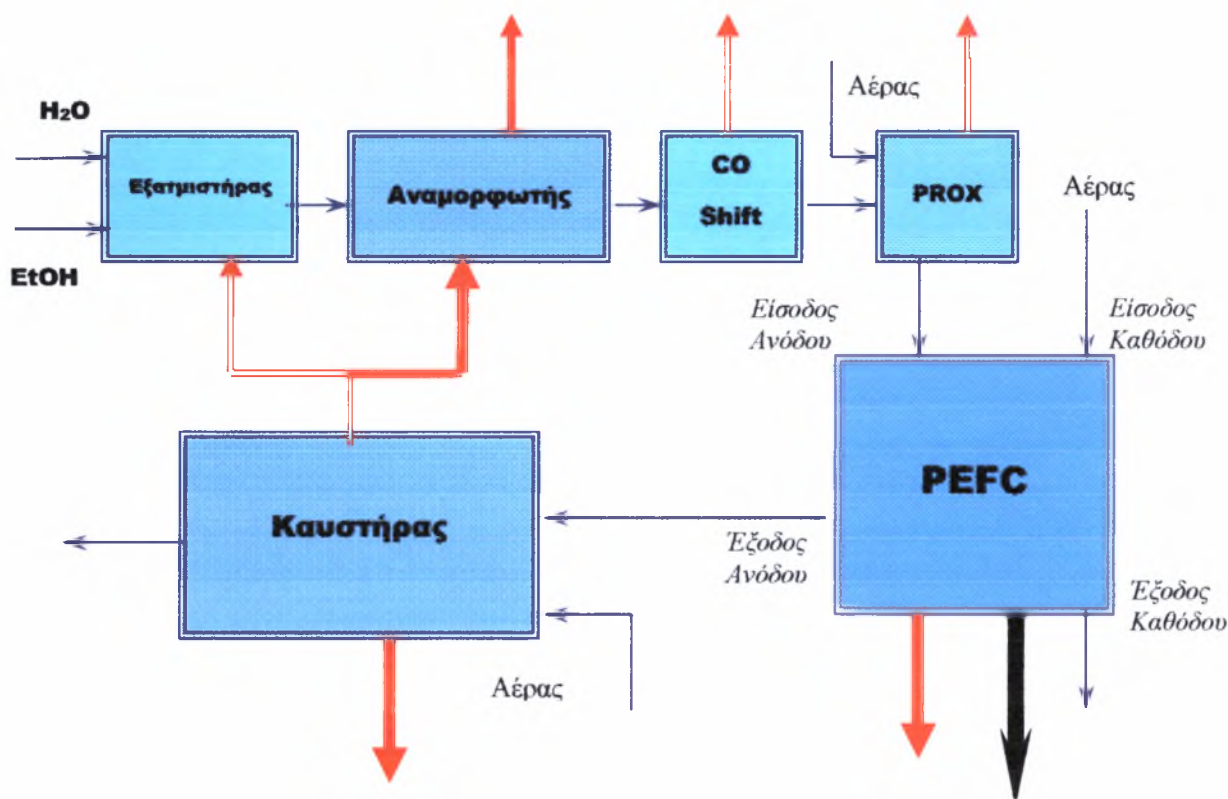
Την τελευταία δεκαετία, η βιομηχανία αυτοκινήτων υιοθέτησε την τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης ως την πλέον κατάλληλη για την παραγωγή ισχύος. Το χαρακτηριστικό των PEFC να λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες, σε αντίθεση με άλλους τύπους κυψελίδων καυσίμου, είναι αυτό που τα καθιστά ελκυστικά για χρήση στην αυτοκινητοβιομηχανία [59,60]. Ωστόσο, τα PEFC δεν είναι σε θέση να χειριστούν την απευθείας τροφοδοσία οργανικών καυσίμων με αποτέλεσμα, να είναι δυνατή η τροφοδοσία τους μόνο με υδρογόνο. Το υδρογόνο θεωρείται το ιδανικό καύσιμο για τα PEFC εφόσον είναι το μοναδικό καύσιμο που μπορεί να οξειδώνεται στον ηλεκτροκαταλύτη της ανόδου στις θερμοκρασίες λειτουργίας και αντοχής της κυψελίδας (350K-373K).

Αυτός ο περιορισμός, μαζί με ένα ακόμη πλήθος προβλημάτων που σχετίζονται με την παραγωγή και την αποθήκευση του καθαρού υδρογόνου, είναι οι βασικοί παράγοντες που ώθησαν την σύγχρονη αυτοκινητοβιομηχανία στον εναλλακτικό σχεδιασμό διεργασιών παραγωγής υδρογόνου από οργανικά καύσιμα. Το γεγονός αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της πολυπλοκότητας του συστήματος ισχύος, εξαιτίας της ανάγκης που παρουσιάζεται για την ύπαρξη υποσυστημάτων για την κατάλληλη προεπεξεργασία του καυσίμου ώστε ενώ το σύστημα τροφοδοτείται με κάποιο οργανικό καύσιμο, στην κυψελίδα να οδηγείται μίγμα πλούσιο σε καθαρό υδρογόνο. Η μέθοδος της εξεργειακής ανάλυσης έχει εφαρμοστεί στο παρελθόν για συστήματα PEFC τα οποία τροφοδοτούνται με καύσιμα, όπως καθαρό υδρογόνο ή μεθανόλη [64-67].

Το σύστημα που μελετάται στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε να τροφοδοτείται με αιθανόλη. Ο λόγος που επιλέχθηκε το συγκεκριμένο καύσιμο είναι ότι διαθέτει αρκετά πλεονεκτήματα έναντι άλλων οργανικών καυσίμων, όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενα κεφάλαια (υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, ασφαλές, ανανεώσιμο). Αν και στην προηγούμενη αναφορά γινόταν λόγος για απευθείας τροφοδοσία της κυψελίδας με αιθανόλη, εδώ προτιμήθηκε να γίνεται προεπεξεργασία του καυσίμου καθώς ο μηχανισμός της αντίδρασης στην περίπτωση της άμεσης τροφοδοσίας της κυψελίδας με αιθανόλη δεν έχει μελετηθεί ακόμα εκτενώς, ενώ αντίθετα η αναμόρφωση της αιθανόλης για τροφοδοσία σε κυψελίδες καυσίμου που θεωρείται στο παρόν σύστημα έχει αποτελέσει αντικείμενο μελέτης πολλών εργασιών [38-42].

4.4.3 Υποσυστήματα

Όπως αναφέρθηκε συνοπτικά στην προηγούμενη παράγραφο, το σύστημα που μελετάται θα πρέπει να αποτελείται από κάποια διακριτά υποσυστήματα, στα οποία θα πραγματοποιούνται τα διάφορα απαραίτητα στάδια για την προεπεξεργασία του καυσίμου. Συγκεκριμένα, θα πρέπει να υπάρχει ένας αντιδραστήρας αναμόρφωσης της αιθανόλης και ένας αντιδραστήρας για την αντίδραση μετατόπισης του μονοξειδίου του άνθρακα (water-gas shift), ώστε το αρχικό ρεύμα τροφοδοσίας του PEFC να είναι πλούσιο σε υδρογόνο. Έπειτα, εξαιτίας της αδυναμίας των καταλυτών που χρησιμοποιούνται στα PEFC να αντέχουν σε δηλητηρίαση από το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) που υπάρχει στα προϊόντα της αναμόρφωσης, καθίσταται επιτακτική η προσθήκη ενός ακόμα αντιδραστήρα που θα πραγματοποιεί την επιλεκτική οξειδωση του μονοξειδίου του άνθρακα, λίγο πριν την είσοδο του μίγματος στην κυψελίδα (συνήθως αναφέρεται ως αντιδραστήρας PROX). Επίσης, είναι αναγκαία η προσθήκη μιας δευτερεύουσας ενεργειακής πηγής, ενός αντιδραστήρα παραγωγής θερμότητας (καυστήρας), ο οποίος θα παράγει την απαιτούμενη θερμότητα για να πραγματοποιείται η ενδόθερμη αντίδραση της αναμόρφωσης του καυσίμου. Στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζεται το σύστημα που μελετάται και φαίνονται τα διάφορα υποσυστήματα που χρειάζονται για την σωστή λειτουργία του.



Σχήμα 4.1: Το σύστημα παραγωγής ισχύος και τα υποσυστήματά του

Εξατμιστήρας – Αναμίκτης: Το σύστημα τροφοδοτείται με αιθανόλη και νερό με κατάλληλη μοριακή αναλογία (συντελεστής αναμόρφωσης, reforming factor – RF) η οποία είναι ίση ή μεγαλύτερη από το στοιχειομετρικό λόγο που απαιτείται για την αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης στη συνέχεια. Η υγρή αιθανόλη και το νερό αναμιγνύονται και θερμαίνονται στους 100°C. Η απαιτούμενη ποσότητα θερμότητας για αυτή τη διεργασία παρέχεται από τον καυστήρα. Στη συνέχεια το μίγμα ατμού και αέριας αιθανόλης οδηγείται στον αντιδραστήρα αναμόρφωσης.

Αντιδραστήρας αναμόρφωσης της αιθανόλης: Στον αντιδραστήρα αναμόρφωσης πραγματοποιείται η αναμόρφωση της αιθανόλης προς υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται συνήθως σε υψηλές θερμοκρασίες (>600K) αλλά έχει αναφερθεί ότι με κατάλληλο καταλύτη είναι δυνατή η διάσπαση της αιθανόλης προς μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο σε θερμοκρασία 573 K [43]. Για το σύστημα που μελετάται εδώ, θεωρείται ότι η αντίδραση της αναμόρφωσης πραγματοποιείται

σε θερμοκρασία 600K. Επειδή η αντίδραση είναι ενδόθερμη, η απαιτούμενη θερμότητα για να συντηρηθεί η αντίδραση παρέχεται από τον καυστήρα.

Αντιδραστήρας μετατόπισης CO (water gas shift): Μετά τον αναμορφωτή, τα προϊόντα της αναμόρφωσης εισέρχονται στον αντιδραστήρα water-gas shift, όπου πραγματοποιείται η αντίδραση μετατόπισης του μονοξειδίου του άνθρακα. Η αντίδραση πρέπει να γίνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες ώστε να επιτυγχάνεται η επιθυμητή σύσταση ισορροπίας, όμως η κινητική της αντίδρασης σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι αρκετά αργή. Ωστόσο το πρόβλημα αυτό μπορεί να ξεπεραστεί με κατάλληλο φορτίο καταλύτη [44]. Στο σύστημα θεωρείται αρχικά ότι η θερμοκρασία λειτουργίας του συγκεκριμένου αντιδραστήρα είναι 400K.

Αντιδραστήρας επιλεκτικής οξειδωσης μονοξειδίου του άνθρακα – PROX: Μετά την αντίδραση shift, η ποσότητα του μονοξειδίου του άνθρακα στο ρεύμα έχει μεν μειωθεί αρκετά, ωστόσο, λόγω της μεγάλης ευαισθησίας του PEFC στην ύπαρξη ακόμα και μικρής ποσότητας CO, υπάρχει η ανάγκη μείωσης της περιεκτικότητας CO στο ρεύμα σε επίπεδα χαμηλότερα από 10ppm. Αυτό πραγματοποιείται με την αντίδραση επιλεκτικής οξειδωσης του CO. Για την αντίδραση αυτή απαιτείται ποσότητα οξυγόνου η οποία παρέχεται στο ρεύμα από εξωτερική παροχή αέρα.

PEFC: Ύστερα από όλες τις προηγούμενες διεργασίες, το ρεύμα είναι πλούσιο σε υδρογόνο και καθαρό από CO και οδηγείται στην άνοδο της κυψελίδας καυσίμου PEFC όπου το υδρογόνο οξειδώνεται ηλεκτροχημικά και διασπάται σε κατιόντα H^+ . Τα κατιόντα μεταφέρονται μέσω της μεμβράνης στην κάθοδο όπου πραγματοποιείται η ηλεκτροχημική αναγωγή του οξυγόνου, το οποίο τροφοδοτείται εξωτερικά στην κάθοδο. Τα προϊόντα της ημιαντίδρασης στην κάθοδο οδηγούνται στο περιβάλλον, ενώ τα προϊόντα της ημιαντίδρασης στην άνοδο, μεταξύ των οποίων και μια ποσότητα υδρογόνου που δεν αντέδρασε στο κελί, οδηγούνται στη συνέχεια στον καυστήρα. Η ποσότητα υδρογόνου που αντιδρά στο κελί καθορίζεται από τον παράγοντα χρήσης υδρογόνου, U.

Καυστήρας: Το υδρογόνο που δεν αντέδρασε στο PEFC, καίγεται στον καυστήρα και η θερμότητα που παράγεται είναι αυτή που συντηρεί τις ενδόθερμες αντιδράσεις της προεπεξεργασίας του καυσίμου. Θεωρούνται δύο

σενάρια για τον καυστήρα, α) οι απώλειες θερμότητας προς το περιβάλλον είναι μηδενικές, β) κάποιο ποσοστό θερμότητας χάνεται προς το περιβάλλον. Το ποσοστό των απωλειών δίνεται από τον συντελεστή I (%) και εκφράζεται ως προς την χαμηλή θερμογόνο δύναμη του καυσίμου (LHV).

4.4.4 Χημικές και ηλεκτροχημικές διεργασίες

Η θεωρούμενη μονάδα (Σχήμα 4.1) αποτελείται από εξαμιστήρα/αναμικτήρα, αναμορφωτή, αντιδραστήρα μετατόπισης του CO, συσκευή απομάκρυνσης CO (PROX αντιδραστήρας), κυψελίδα καυσίμου πρωτονιακού ηλεκτρολύτη (PEFC) και καυστήρα. Αφού ρυθμιστούν τα αέρια ρεύματα της αιθανόλης και του υδρατμού (με λόγο υδρατμού/αιθανόλη ίσο ή μεγαλύτερο από το στοιχειομετρικό για την αναμόρφωση της αιθανόλης), οδηγούνται στον αναμορφωτή, όπου η σύσταση ισορροπίας για τις ακόλουθες ταυτόχρονες αντιδράσεις:



αποκαθίσταται στη θερμοκρασία των 600K. Και οι δύο παραπάνω αντιδράσεις είναι ενδόθερμες και πραγματοποιούνται με την προσφορά θερμότητας από τον καυστήρα. Επιπλέον, η αντίδραση μετατόπισης του CO:

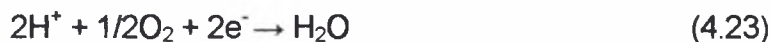


θεωρείται ότι φτάνει σε ισορροπία στους 400K. Η αντίδραση (4.21) είναι ελαφρώς εξώθερμη και ο ρόλος της είναι να καταναλώνει ένα σημαντικό ποσό από το CO που περιέχεται στο μίγμα αναμόρφωσης παράγοντας ταυτόχρονα υδρογόνο. Δεδομένου ότι το CO είναι εξαιρετικά δηλητηριώδες για τους καταλύτες των PEFC, η αναλογία στο ρεύμα τροφοδοσίας της κυψελίδας δεν πρέπει να ξεπερνά τα 10ppm. Για την ικανοποίηση αυτής της απαίτησης το τελικό μίγμα οδηγείται στη συσκευή απομάκρυνσης του CO (PROX), όπου πραγματοποιείται η επιλεκτική οξειδωση του CO σύμφωνα με την εξώθερμη αντίδραση:



Ο αέρας που απαιτείται για την αντίδραση (4.22) σε όλες τις περιπτώσεις θεωρείται στοιχειομετρικός ως προς το ποσό του CO. Τελικά, το CO μειώνεται και από τις παραπάνω αντιδράσεις παράγεται ένα μίγμα πλούσιο σε υδρογόνο που οδηγείται στην άνοδο του PEFC. Τα άτομα του υδρογόνου διασπώνται ηλεκτροχημικά στον καταλύτη της ανόδου σε κατιόντα H^+ , τα οποία μεταφέρονται

διαμέσου της μεμβράνης στον καταλύτη της καθόδου, όπου πραγματοποιείται η ακόλουθη ηλεκτροχημική αντίδραση:



Η αντίδραση της καθόδου (4.23) είναι εξώθερμη και οδηγεί στη ροή ηλεκτρονίων που σχετίζεται με την επιθυμητή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από τη μονάδα. Η θερμοκρασία λειτουργίας πρέπει να είναι αρκετά χαμηλή (κάτω των 400K), έτσι ώστε η ηλεκτρολυτική μεμβράνη να παραμένει ενυδατωμένη και να διευκολύνεται ο μηχανισμός μεταφοράς των πρωτονίων. Γι' αυτό το λόγο θεωρήθηκε κατάλληλη η προσαρμογή ενός συστήματος ψύξης για την επιτυχή αποβολή της θερμότητας από την αντίδραση (4.23). Το PEFC θεωρήθηκε ότι λειτουργεί με ισχύ εξόδου W και συνολικό δυναμικό V και ακολουθώντας τις ακόλουθες σχέσεις υπολογίστηκαν οι ρυθμοί ροής της μάζας του υδρογόνου που καταναλώνεται, του απαιτούμενου οξυγόνου και του σχηματιζόμενου υδρατμού:

$$m_{\text{H}_2} = 1.05 \times 10^{-8} (W/V) \quad (4.24)$$

$$m_{\text{O}_2} = 4.12 \times 10^{-7} (\lambda W/V) \quad (4.25)$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 9.45 \times 10^{-8} (W/V) \quad (4.26)$$

Οι εξισώσεις (4.24)-(4.26) αποτελούν διορθωμένες μορφές των εξισώσεων που δίνονται από τους Larminie και Dicks [10] προκειμένου να ληφθεί υπόψη η ακριβής χημική σύσταση του ατμοσφαιρικού αέρα που θεωρήθηκε στη συγκεκριμένη εξεργειακή ανάλυση. Επιπλέον, το λ στην εξίσωση (4.25) συμβολίζει το στοιχειομετρικό συντελεστή του αέρα που εφαρμόζεται στο PEFC.

Σε αρκετές περιπτώσεις, ανάλογα με την θερμοκρασία λειτουργίας του αντιδραστήρα αναμόρφωσης και τον επιλεγμένο συντελεστή αναμόρφωσης, η ποσότητα της αιθανόλης που δεν έχει αναμορφωθεί δεν είναι αρκετή ώστε με την καύση της στο καυστήρα να καλύπτονται όλες οι θερμικές απαιτήσεις του συστήματος. Για αυτό το λόγο, θεωρείται ότι ένα ποσοστό του υδρογόνου που εισέρχεται στην κυψελίδα δε συμμετέχει στην ηλεκτροχημική αντίδραση αλλά εισέρχεται στον καυστήρα και καίγεται στοιχειομετρικά. Το ποσοστό αυτό εκφράζεται από τον παράγοντα χρήσης του υδρογόνου, U .

4.4.5 Έκταση των αντιδράσεων και μεταφορά θερμότητας

Η εξάτμιση του νερού και της αιθανόλης πραγματοποιείται στον εξατμιστή/αναμικτήρα σε θερμοκρασία 373.15K και πίεση 1.013bar. Η λανθάνουσα θερμότητα του υδρατμού υπολογίστηκε ίση με 2676100 Joules/kg (48169.8 J/mol υδρατμού). Δεδομένου ότι η εξάτμιση της αιθανόλης πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες κάτω από τους 373.15K, για τον υπολογισμό της ενθαλπίας της αέριας αιθανόλης στους 373.15 K ακολουθείται μια πρότυπη μέθοδος συσχετισμού, σύμφωνα με τους Majer και Svodoba [68]:

$$\Delta H^{\text{vap}} = 50.43 \exp(0.4475 T_r)(1-T_r)^{0.4989} \text{ kJ/mol} \quad (4.27)$$

όπου $T_r = T/T_{cr}$ είναι η ανηγμένη θερμοκρασία με $T_{cr} = 513.9\text{K}$.

Ο αριθμός x των moles της αιθανόλης που συμμετέχουν στην αντίδραση (4.19) υπολογίστηκε με μια επαναληπτική μέθοδο που βασίστηκε στη σχέση:

$$K_1 = 186624 x^8 (b-3x)^{-3}(a-x)^{-1}(a + b + 4x)^{-4} \quad (4.28)$$

όπου τα a και b αναφέρονται στον αριθμό των moles της αιθανόλης και του νερού στο αρχικό αναμιγνυόμενο σύστημα και με K_1 συμβολίζεται η σταθερά ισορροπίας για την αντίδραση (4.19), η οποία μπορεί να υπολογιστεί για κάθε θερμοκρασία μεταξύ 300 και 1100K από τη σχέση:

$$\ln K_1 = -23111T_{ref}^{-1} + 49.155 \quad (4.29)$$

Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζεται η έκταση (%) της αντίδρασης (4.19) σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας του αναμορφωτή και του επιλεγμένου συντελεστή αναμόρφωσης.

Η έκταση $y/2x$ της αντίδρασης (4.20) υπολογίστηκε κατευθείαν από τη σχέση:

$$y = (-b + 3x - 8K_2 x + (48(1-K_2)K_2 x^2 + (b-3x+8K_2 x)^2)^{0.5})/2(1-K_2) \quad (4.30)$$

όπου η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης (4.20) μπορεί να ληφθεί με ακρίβεια για θερμοκρασίες από 300 έως 1100K από τη σχέση:

$$\ln K_2 = -4653.1T_{ref}^{-1} + 4.3614 \quad (4.31)$$

Για την αντίδραση μετατόπισης του CO η σταθερά ισορροπίας είναι:

$$\ln K_3 = 4653.1T_{shift}^{-1} - 4.3614 \quad (4.32)$$

και ο αριθμός z των moles που αντιδρούν υπολογίζεται από τη σχέση:

$$z = (-c-d-fK_3-gK_3 + ((c+d+fK_3+gK_3)^2 - 4(1-K_3)(cd-fgK_3))^{0.5})/2(1-K_3) \quad (4.33)$$

όπου c, d, f και g χρησιμοποιούνται για να συμβολίσουν τον αριθμό των αρχικών moles των CO₂, H₂, H₂O και CO, αντίστοιχα, για την αντίδραση μετατόπισης.

Πίνακας 4.1 Η έκταση (%) της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό ως συνάρτηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης και του επιλεγμένου συντελεστή αναμόρφωσης

Θερμοκρασία Αναμόρφωσης (K)	Σταθερά Ισορροπίας K ₁	RF=3 (στοιχειομετρικός)	RF=4	RF=5
300	7.78x10 ⁻¹³	3.40	3.45	3.52
350	4.68x10 ⁻⁸	8.00	9.96	11.85
400	0.00018	21.99	27.30	32.37
450	0.110496	44.92	55.56	65.05
500	18.7839	69.08	84.14	93.73
550	1255.14	85.03	98.25	99.81
600	41633.8	92.86	99.93	99.99
650	805820	96.40	99.99	99.99
700	1.021x10 ⁷	98.04	99.99	100.00
750	9.227x10 ⁷	98.85	100.00	100.00
800	6.331x10 ⁸	99.28	100.00	100.00

Γνωρίζοντας τον αριθμό των moles x και y στις αντιδράσεις (4.19)-(4.20), η απαιτούμενη θερμότητα για τον αναμορφωτή υπολογίστηκε από τη σχέση:

$$\Delta H^{ref} = 173356x + 41166y \text{ Joules} \quad (4.34)$$

Η απαιτούμενη θερμότητα για την αντίδραση (4.21) υπολογίστηκε από τη σχέση:

$$\Delta H^{shift} = -41166z \text{ Joules} \quad (4.35)$$

Ο υπολογισμός της θερμότητας που παράγεται στον αντιδραστήρα απομάκρυνσης του CO υπολογίστηκε κατευθείαν από τη γνώση των moles του CO που καίγονται επιλεκτικά και τη διαφορά της ενθαλπίας για την οξειδωση του CO που είναι ίση με ΔH^{CO}=-282964 J/mol. Όμοια έγινε ο υπολογισμός και για τις αντιδράσεις στο PEFC και στον καυστήρα όπου η θερμότητα οξειδωσης του υδρογόνου είναι ίση με ΔH^{H2}=-248818 J/mol.

Για τη μεταφορά θερμότητας μεταξύ των συσκευών του συστήματος θεωρήθηκε

ότι η απόδοση h της διεργασίας μεταφοράς θερμότητας από τον καυστήρα προς τις άλλες συσκευές είναι ίση με 80%, ενώ η απόδοση της μεταφοράς θερμότητας από όλες τις άλλες συσκευές προς το περιβάλλον είναι 100%.

4.4.6 Υπολογισμοί εξέργειας

Η εξέργεια μπορεί να θεωρηθεί το άθροισμα δυο συστατικών, της φυσικής και της χημικής εξέργειας [31,61,62]. Η φυσική εξέργεια είναι το χρήσιμο έργο που μπορεί να παράγει ένα συστατικό καθώς μεταβαίνει αντιστρεπτά από την κατάσταση του στην “κατάσταση περιορισμένης εξάντλησης”, σε μια κατάσταση που βρίσκεται σε θερμική και μηχανική ισορροπία με το περιβάλλον. Αυτή η διατύπωση δείχνει ξεκάθαρα ότι η εξέργεια είναι μια ιδιότητα που εξαρτάται από την κατάσταση του συστατικού και του περιβάλλοντος. Καθορίζοντας τη θερμοκρασία και την πίεση του περιβάλλοντος $T_0=298.15$ K και $p_0=1.013$ bar η φυσική εξέργεια e_i^{PH} ενός συστατικού i σε θερμοκρασία T και πίεση p δίνεται από τη σχέση

$$e_i^{PH} = (h - h_0)_i - T_0(s - s_0)_i \quad (4.36)$$

όπου h_0 και s_0 είναι η ειδική ενθαλπία και εντροπία, αντίστοιχα, υπολογισμένες σε πρότυπες συνθήκες. Η χημική εξέργεια είναι το χρήσιμο έργο που παράγεται όταν το συστατικό μεταφέρεται αντιστρεπτά από τη “κατάσταση περιορισμένης εξάντλησης” στην “κατάσταση πλήρους εξάντλησης”, δηλαδή σε μια κατάσταση θερμικής, μηχανικής και χημικής ισορροπίας με το περιβάλλον. Η πρότυπη χημική εξέργεια e_i^{CH} δίνεται από τη σχέση:

$$e_i^{CH} = -RT_0 \ln x_i^e \quad (4.37)$$

όπου x_i^e είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού i στο πρότυπο περιβάλλον αναφοράς. Για τα συστατικά που δεν αποτελούν μέρος της πρότυπης περιβαλλοντικής σύστασης, η χημική εξέργεια εκτιμάται με μια πρότυπη διαδικασία που περιγράφεται σε άλλες εργασίες [61,62,69]. Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζεται η περιβαλλοντική σύσταση και οι τιμές της πρότυπης χημικής εξέργειας για όλα τα συστατικά. Τέλος, για ροή θερμότητας Q_i από μια θερμή πηγή με θερμοκρασία T_H , η εξέργεια ισούται με το αντιστρεπτό έργο που μπορεί να παραχθεί κατά τη λειτουργία ενός ιδανικού κύκλου Carnot που λειτουργεί ανάμεσα στα θερμοκρασιακά όρια T_H και T_0 :

$$e_i^{heat} = Q_i (1 - T_0 T_H^{-1}) \quad (4.38)$$

Πίνακας 4.2: Η περιβαλλοντική σύσταση και η πρότυπη χημική εξέργεια κάθε συστατικού που συναντάται στην παρούσα μελέτη.

Χημική Ένωση	Σύσταση Περιβάλλοντος (% κ.ό.)	Πρότυπη χημική εξέργεια (J/mol)
N ₂	75.60	720
O ₂	20.34	3970
H ₂ O _(g)	3.12	9500
CO ₂	0.03	19870
Ar	0.91	11690
C ₂ H ₆ O		1357700
CO		275100
H ₂		236100
Σύνολο: 100%		

4.5 Εξεργειακή Ανάλυση

Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 4.3.4, η μέθοδος εξεργειακής ανάλυσης έγκειται στον υπολογισμό της διαθέσιμης εξέργειας ενός συστήματος και της εξέργειας που καταστρέφεται στο σύστημα συνολικά και στα επιμέρους υποσυστήματά του. Σκοπός της μεθόδου είναι μέσω του υπολογισμού των καταστροφών εξέργειας σε κάθε υποσύστημα να καθορισθεί που αυτές είναι μεγαλύτερες, ώστε να γίνει σαφές που οφείλεται η μείωση της συνολικής απόδοσης του συστήματος. Παράλληλα, με κατάλληλες ρυθμίσεις στις λειτουργικές παραμέτρους του συστήματος (αποδιδόμενη ισχύς, δυναμικό κυψελίδας) γίνεται προσπάθεια να ελαχιστοποιηθούν οι απώλειες εξέργειας με απώτερο στόχο την μεγιστοποίηση της απόδοσης λειτουργίας της μονάδας.

Στο επόμενο κεφάλαιο παρουσιάζεται μια παραμετρική ανάλυση της λειτουργίας του συστήματος, που προέκυψε ως αποτέλεσμα των υπολογισμών αυτών, ενώ παρουσιάζονται προτάσεις για την αποδοτικότερη λειτουργία της μονάδας.

Κεφάλαιο 5^ο: Αποτελέσματα – Συμπεράσματα

5.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εξεργειακής ανάλυσης του συστήματος που περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Αναλύονται οι επιδράσεις διαφόρων παραμέτρων λειτουργίας στην απόδοση του συστήματος και εντοπίζονται τα υποσυστήματα με τις μεγαλύτερες καταστροφές εξέργειας αλλά και τη μεγαλύτερη δυνατότητα να αποφευχθεί η καταστροφή εξέργειας. Τέλος, παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που εξήχθησαν από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων και γίνονται προτάσεις για την περαιτέρω μελέτη ενός τέτοιου συστήματος ώστε να υπάρξει βελτίωση της συγκεκριμένης μεθόδου.

5.2 Αποτελέσματα

5.2.1 Αντιδράσεις

Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στο σύστημα είναι οι ακόλουθες:

Στον αντιδραστήρα αναμόρφωσης:



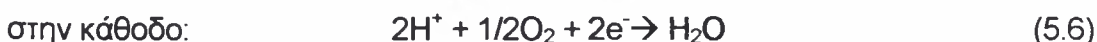
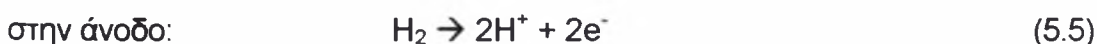
στον αντιδραστήρα μετατόπισης του CO:



στον αντιδραστήρα PROX:



ενώ, τέλος, στην κυψελίδα:



Οι εκτάσεις των αντιδράσεων για διαφορετικούς συντελεστές αναμόρφωσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1: Η έκταση (%) της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό ως συνάρτηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης και του επιλεγμένου συντελεστή αναμόρφωσης

Θερμοκρασία Αναμόρφωσης (K)	Σταθερά Ισορροπίας, K_1	RF=3 (στοιχειομετρικός)	RF=4	RF=5
300	7.78×10^{-13}	3.40	3.45	3.52
350	4.68×10^{-8}	8.00	9.96	11.85
400	0.00018	21.99	27.30	32.37
450	0.110496	44.92	55.56	65.05
500	18.7839	69.08	84.14	93.73
550	1255.14	85.03	98.25	99.81
600	41633.8	92.86	99.93	99.99
650	805820	96.40	99.99	99.99
700	1.021×10^7	98.04	99.99	100.00
750	9.227×10^7	98.85	100.00	100.00
800	6.331×10^8	99.28	100.00	100.00

5.2.2 Αποφεύξιμη καταστροφή εξέργειας στο PEFC εξαπίας ρύθμισης δυναμικού

Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζονται οι συνθήκες λειτουργίας του συστήματος και οι ροές εξέργειας σε κάθε ρεύμα τροφοδοσίας και οι ροές εξέργειας λόγω μεταφοράς θερμότητας. Οι αρχικές συνθήκες λειτουργίας που επιλέχθηκαν είναι $T_{ref} = 600$ K, $T_{shift} = 400$ K, $T_{cell} = 400$ K, RF=3, $\lambda=3$, $U=70\%$ και $V=0.5$ V. Οι εκτάσεις των αντιδράσεων (5.1) και (5.2) που πραγματοποιούνται στον αναμορφωτή, όπως και της αντίδρασης μετατόπισης του CO υπολογίστηκαν ότι είναι 92.86, 18.85 και 92.86%, αντίστοιχα. Η γραμμομοριακή σύσταση κάθε ρεύματος τροφοδοσίας στο σύστημα του Σχήματος 5.1 δίνεται στον Πίνακα 5.2.

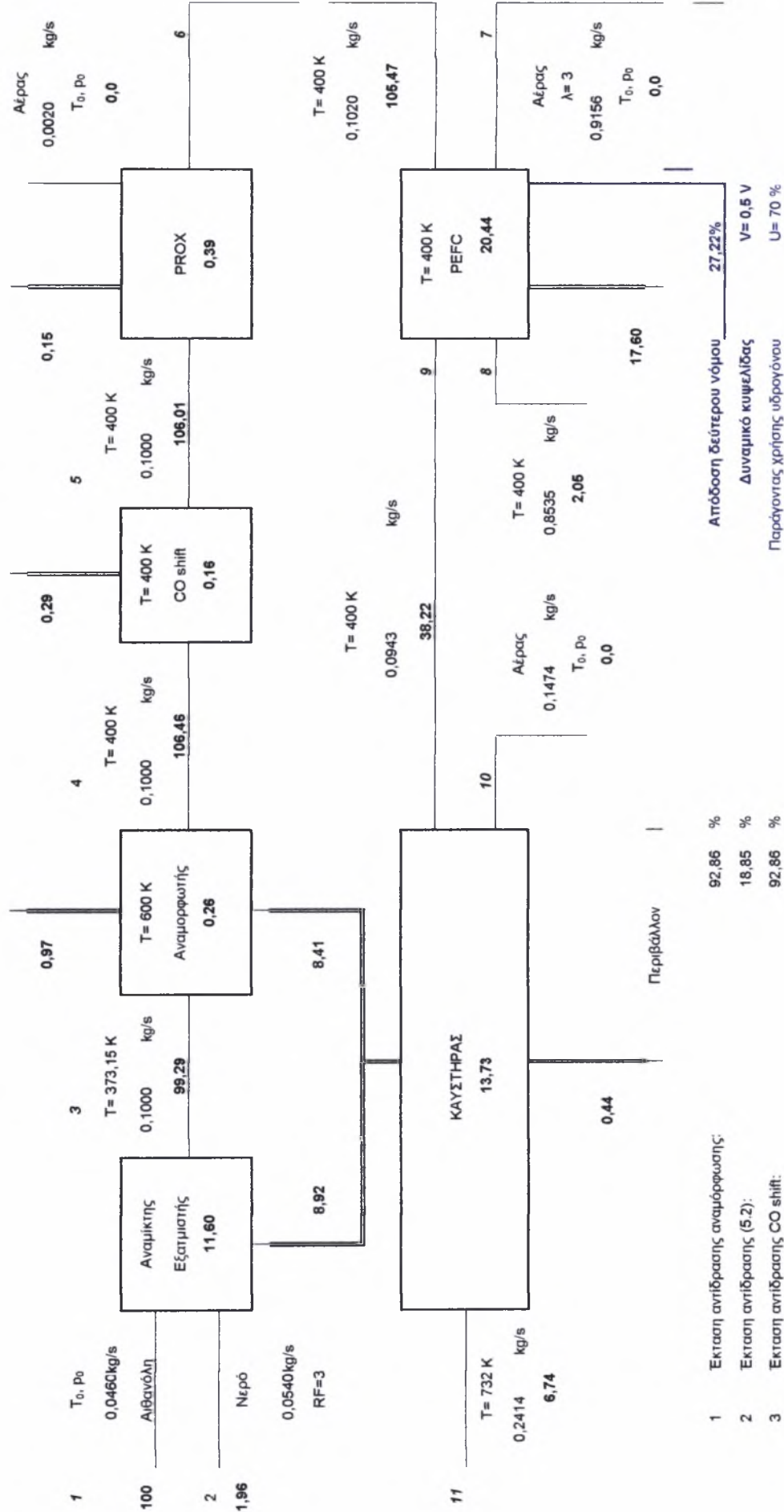
Πίνακας 5.2: Οι συστάσεις των ρευμάτων στο σύστημα του Σχήματος 5.1 σε γραμμομοριακά κλάσματα (%)

Ρεύμα	Αιθανόλη	H ₂ O	CO ₂	H ₂	CO	O ₂	N ₂	Ar	Σύνολο
1	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
2	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
3	25,00	75,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
4	0,93	8,04	18,81	66,96	5,26	0,00	0,00	0,00	100,00
5	0,93	3,15	23,70	71,85	0,38	0,00	0,00	0,00	100,00
6	0,92	3,16	23,90	71,32	0,00	0,00	0,69	0,01	100,00
7	0,00	3,12	0,03	0,00	0,00	20,34	75,60	0,91	100,00
8	0,00	15,96	0,02	0,00	0,00	11,33	72,17	0,53	100,00
9	1,83	6,31	47,73	42,73	0,00	0,00	1,38	0,02	100,00
10	0,00	3,12	0,03	0,00	0,00	20,34	75,60	0,91	100,00
11	0,00	27,60	24,20	0,00	0,00	0,00	47,63	0,57	100,00

Σε κάθε συσκευή της μονάδας, υπολογίζεται από το εξεργειακό ισοζύγιο μια ποσότητα εξέργειας που καταστρέφεται, η οποία για όλες τις πραγματικές διεργασίες, όπως έχει αναφερθεί, θα πρέπει να έχει θετική τιμή. Αρνητική καταστροφή εξέργειας σε ένα ή περισσότερα υποσυστήματα της μονάδας συνεπάγεται παραβίαση του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου και ένα εύρος λειτουργίας που είναι ανέφικτο στην πράξη.

Στις συνθήκες λειτουργίας που παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.1, η καταστροφή εξέργειας που υπολογίστηκε στον αναμίκτη / εξατμιστήρα είναι ίση με το 11.60% της χημικής εξέργειας της αιθανόλης. Αυτή η τιμή αναμένεται να παραμείνει αμετάβλητη όταν η μονάδα λειτουργεί με σταθερές τιμές παροχής αιθανόλης (σε kg/s), συντελεστή αναμόρφωσης RF, και θερμοκρασία εξατίμισης του μίγματος αιθανόλης νερού. Πράγματι, αυτή η τιμή είναι η καταστροφή εξέργειας που σχετίζεται με την αλλαγή φάσης της αιθανόλης και του νερού (από T₀ σε T=373.15 K) και με την ανάμιξη των αέριων συστατικών του μίγματος. Στο εξεργειακό ισοζύγιο για τη συσκευή αυτή, συμπεριλαμβάνονται η εξέργεια του ρεύματος εισόδου (η υγρή αιθανόλη και το υγρό νερό έχουν μόνο χημική εξέργεια δεδομένου ότι βρίσκονται στην νεκρή κατάσταση) και του ρεύματος εξόδου και η εξέργεια της θερμότητας που παρέχεται στον εξατμιστήρα από τον καυστήρα.

Κεφάλαιο 5^ο: Αποτελέσματα – Συμπεράσματα



Σχήμα 5.1: Ανάλυση του συστήματος παραγωγής ισχύος με κυψελίδα τύπου PEFC για $T_{ref} = 600 \text{ K}$, $T_{shift} = 400 \text{ K}$, $U = 70\%$, $V = 0.5 \text{ V}$. Η συνολική καταστροφή εξέργειας στη μονάδα είναι ίση με 46,58% της χημικής εξέργειας της αιθάνης και η απόδοση δευτέρου νόμου είναι ίση με 27,22%.

Παρόμοια, από το εξεργειακό ισοζύγιο στον αντιδραστήρα αναμόρφωσης υπολογίζεται ότι η καταστροφή εξέργειας ισούται με 0.26 και οφείλεται στις χημικές αντιδράσεις (5.1) και (5.2) που λαμβάνουν χώρα στον αντιδραστήρα με τις αντίστοιχες εκτάσεις. Η καταστροφή εξέργειας στον αντιδραστήρα μετατόπισης είναι αρκετά χαμηλή, μόνο 0.16, λόγω της χαμηλής έκτασης της συγκεκριμένης αντίδρασης. Η ποσότητα του CO που φεύγει από τον αντιδραστήρα μετατόπισης καίγεται στοιχειομετρικά στον αντιδραστήρα PROX προκαλώντας μια καταστροφή εξέργειας ίση με 0.39. Στην συνέχεια, το καθαρό από CO μίγμα, με περιεκτικότητα σε υδρογόνο 71.32%, οδηγείται στην άνοδο της κυψελίδας PEFC. Το πολύ μικρό ποσοστό αιθανόλης που παραμένει στο ρεύμα (0.92%), λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας της κυψελίδας, δεν αντιδρά οπότε η μοναδική αντίδραση που πραγματοποιείται στην άνοδο είναι η ηλεκτροχημική οξειδωση του υδρογόνου (5.5), σε ένα ποσοστό που καθορίζεται από τον παράγοντα χρήσης υδρογόνου ($U = 70\%$). Τα προϊόντα της αντίδρασης στην κυψελίδα είναι ατμός (στην κάθοδο), ηλεκτρική ενέργεια (που ισούται με το 27.22% της χημικής εξέργειας της αιθανόλης) και θερμότητα η οποία θεωρείται ότι απορρίπτεται στο ψυκτικό μέσο της κυψελίδας.

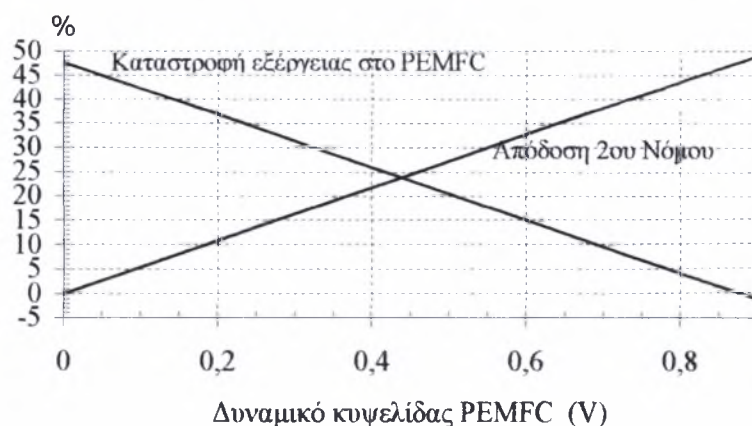
Η συνολική καταστροφή εξέργειας στο PEFC υπολογίζεται από το εξεργειακό ισοζύγιο ότι είναι ίση με 20.44%. Τέλος, η ποσότητα του υδρογόνου που δεν αντέδρασε στο PEFC μαζί με το μικρό ποσοστό αιθανόλης που παραμένει στο ρεύμα, οδηγούνται στον καυστήρα όπου καίγονται στοιχειομετρικά. Η ποσότητα θερμότητας που απελευθερώνεται από την καύση, με κατάλληλο σύστημα, χρησιμοποιείται για την πραγματοποίηση της διεργασίας εξάτμισης και την συντήρηση της ενδόθερμης αντίδρασης αναμόρφωσης. Θεωρείται ότι η απόδοση της διεργασίας μεταφοράς θερμότητας στα όρια του καυστήρα είναι ίση με 80%. Στο Σχήμα 5.1 φαίνεται ότι η καταστροφή εξέργειας που υπολογίστηκε στον καυστήρα είναι ίση με 13.73%. Αυτή η τιμή είναι χαρακτηριστική της αναντιστρεπτότητας της διεργασίας της καύσης και παραμένει αμετάβλητη εκτός και αν μεταβληθούν οι ποσότητες των αντιδρώντων, η θερμοκρασία λειτουργίας του καυστήρα ή η στοιχειομετρία της αντίδρασης της καύσης.

Η συνολική καταστροφή εξέργειας στις συνθήκες λειτουργίας του Σχήματος 5.1 υπολογίστηκε ότι είναι 46.58% και η ηλεκτρική απόδοση της μονάδας είναι 27.22%. Από τις 46.58 μονάδες της συνολικής καταστροφής εξέργειας (ED), το

43.88% οφείλεται στην αναντιστρεπτότητα της κυψελίδας, ένα άλλο ποσοστό 24.9% οφείλεται στην αναντιστρεπτότητα λόγω της αλλαγής φάσης και της ανάμιξης που πραγματοποιούνται στον αναμίκτη / εξατμιστήρα, ενώ ένα ποσοστό 29.47% οφείλεται στην διεργασία της καύσης στον καυστήρα.

Όταν το δυναμικό της κυψελίδας μεταβάλλεται από 0.5V σε 0.6 και 0.7V, μόνο η καταστροφή εξέργειας στο PEFC επηρεάζεται και μειώνεται από 20.44% σε 15.00% και 9.56% αντίστοιχα, ενώ ταυτόχρονα αυξάνεται και η απόδοση του δεύτερου νόμου (εδώ, η απόδοση του δεύτερου νόμου ορίζεται ως ο λόγος του ηλεκτρικού έργου που παράγεται από το PEFC προς την πρότυπη χημική εξέργεια της αιθανόλης στην είσοδο της μονάδας) σε 32.66% και 38.1% αντίστοιχα. Περαιτέρω αύξηση του δυναμικού της κυψελίδας σε 0.8V θα προκαλούσε μείωση της καταστροφής εξέργειας σε 4.11% με την εξεργειακή απόδοση να αυξάνεται σε 43.55%. Η συγκεκριμένη ανάλυση αποδεικνύει ότι η καταστροφή εξέργειας στο PEFC είναι δυνατό να αποφευχθεί με κατάλληλη ρύθμιση του δυναμικού λειτουργίας της κυψελίδας. Ωστόσο, η καταστροφή εξέργειας στον καυστήρα παραμένει σταθερή και εξαρτάται από την συνολική θερμική διαχείριση του συστήματος. Γενικά, ένα σύστημα PEFC για εφαρμογή σε οχήματα είναι προτιμότερο να λειτουργεί σε συνθήκες όπου οι αποφευκτές καταστροφές εξέργειας έχουν μεγάλες τιμές σε συσκευές μακριά από την συσκευή όπου παράγεται το επιθυμητό έργο (ηλεκτρικό έργο).

Η επίδραση του δυναμικού της κυψελίδας στο ρυθμό καταστροφής εξέργειας στο PEFC και η συνολική εξεργειακή απόδοση του συστήματος παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.2 για το εύρος δυναμικών 0 - 0.9V. Όπως φαίνεται, η τιμή δυναμικού 0.875V είναι η μέγιστη δυνατή για τη λειτουργία της κυψελίδας, καθώς πάνω από αυτή την τιμή η καταστροφή εξέργειας στην κυψελίδα παίρνει αρνητικές τιμές. Επιπλέον, σημειώνεται ότι η μέγιστη απόδοση του συστήματος κατά τον δεύτερο νόμο (για τις δεδομένες συνθήκες T_{ref} , T_{shift} , T_{cell} , I και U του Σχήματος 5.1) είναι 47.63%. Αυτή είναι η μέγιστη εφικτή τιμή απόδοσης αλλά στην πράξη το σύστημα είναι καλά ελεγχόμενο όταν ο ρυθμός καταστροφής εξέργειας στο PEFC έχει χαμηλή θετική τιμή, περίπου 1-5%.



Σχήμα 5.2: Η απόδοση δεύτερου νόμου του συστήματος και ο ρυθμός καταστροφής εξέργειας στο PEMFC ως συνάρτηση του δυναμικού της κυψελίδας στις συνθήκες λειτουργίας του Σχήματος 5.1.

5.2.3 Αποφεύξιμη καταστροφή εξέργειας και απώλεια εξέργειας από τον καυστήρα

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι κατά την λειτουργία της μονάδας, εκτός από καταστροφές εξέργειας παρουσιάζονται και απώλειες εξέργειας. Για παράδειγμα, στις συνθήκες λειτουργίας του Σχήματος 5.1, μια σημαντική ποσότητα εξέργειας (6.74%) χάνεται μαζί με τα προϊόντα της καύσης του καυστήρα. Επίσης, σημαντικές απώλειες εξέργειας παρατηρούνται από την απόρριψη θερμότητας από όλες τις συσκευές προς το περιβάλλον (εκτός από τον εξατμιστήρα / αναμίκτη). Στην περίπτωση του συστήματος υπό μελέτη, οι απώλειες εξέργειας λόγω της απορριπτόμενης θερμότητας από τον αναμορφωτή, τον αντιδραστήρα CO-shift, τον αντιδραστήρα PROX και την κυψελίδα PEFC είναι αναπόφευκτες όταν η κυψελίδα λειτουργεί σε μια τυπική θερμοκρασία (περίπου 350-410 K). Ωστόσο, η επιθυμητή θερμική διαχείριση του συστήματος ευθύνεται κυρίως για τις υψηλές απώλειες εξέργειας στα καυσαέρια. Παρ' όλα αυτά, το πόση εξέργεια θα χάνεται από τον καυστήρα προς το περιβάλλον είναι δυνατό να ελεγχθεί με κατάλληλο σχεδιασμό.

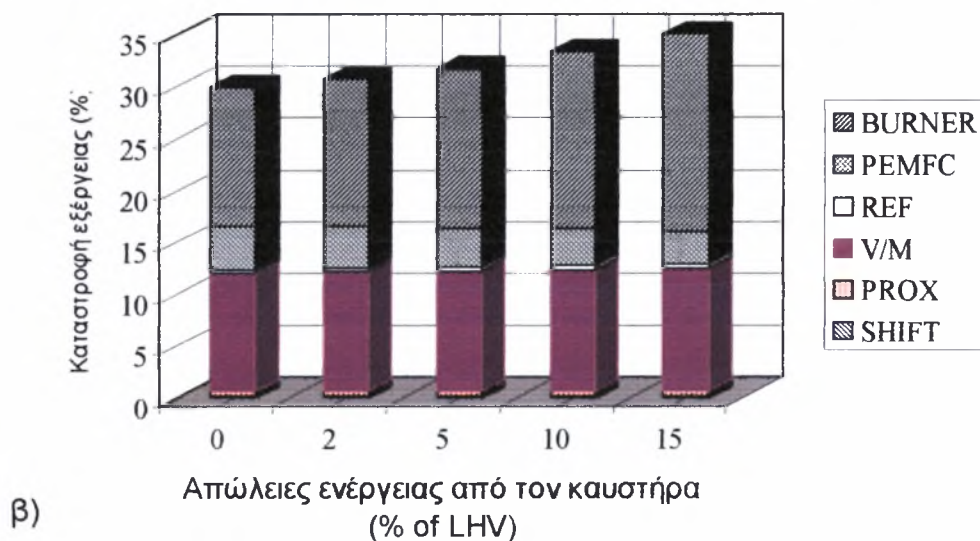
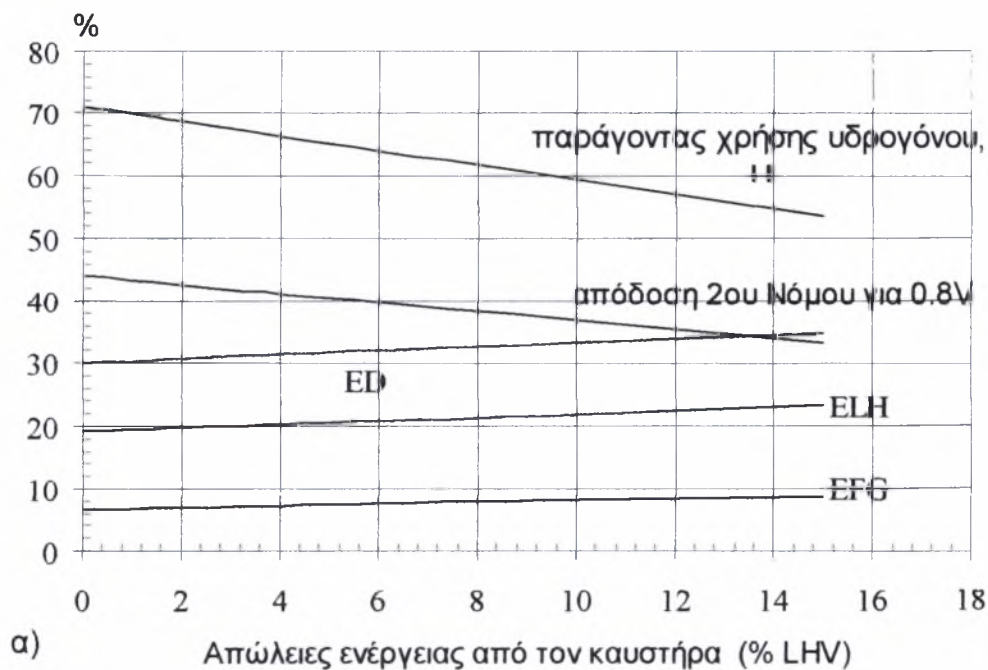
Το ποσό θερμότητας που απελευθερώνεται από τον καυστήρα πρέπει να είναι υψηλότερο από το ποσό θερμότητας που απαιτείται να τροφοδοτεί τον εξατμιστήρα και τον αναμορφωτή. Αυτό ελέγχεται με κατάλληλη ρύθμιση του παράγοντα χρήσης υδρογόνου στην κυψελίδα. Στις περιπτώσεις που εξετάστηκαν προηγουμένως, ο επιλεγμένος παράγοντας χρήσης υδρογόνου ήταν $U=70\%$ ώστε να ελαχιστοποιείται η απώλεια εξέργειας του καυστήρα προς

το περιβάλλον (0.44% σε όλες τις προηγούμενες περιπτώσεις). Μια περαιτέρω αύξηση της τιμής του U θα προκαλούσε αρνητικές τιμές καταστροφής εξέργειας στον καυστήρα, το οποίο θα σήμαινε ότι ο εξατμιστήρας και ο αναμορφωτής θα λειτουργούσαν σε μη προκαθορισμένες συνθήκες. Βέβαια, σε αντίθεση με την περίπτωση καταστροφής εξέργειας λόγω της παραγωγής εντροπίας, οι απώλειες εξέργειας, με τη μορφή θερμότητας, είναι δυνατό να γίνουν εκμεταλλεύσιμες για πρακτικές εφαρμογές, ανάλογα με τις απαιτήσεις σχεδιασμού (π.χ. για τη θέρμανση του οχήματος ή για άλλες απαιτήσεις).

Το ισοζύγιο στον καυστήρα μπορεί να εκφραστεί από την επόμενη γενική σχέση που υπολογίζει τον παράγοντα χρήσης υδρογόνου U (%) ως συνάρτηση του συντελεστή αναμόρφωσης, των εκτάσεων και των θερμοτήτων των αντιδράσεων (5.1)-(5.3), της θερμότητας εξάτμισης της αιθανόλης και του νερού στη θερμοκρασία 373.15K και των απωλειών εξέργειας από τον καυστήρα προς το περιβάλλον (ως ποσοστό της LHV της αιθανόλης στην είσοδο του συστήματος),

$$U = \frac{413,534 (-59792,54 - 12350 I - 48169., RF + 12350 h (1-x) - 173563 x - 41166y + 2418,18 h (6x-y+z))}{10^6 h (6x-y+z)} \quad (5.7)$$

όπου h (%) είναι η απόδοση μεταφοράς θερμότητας του καυστήρα (80% στις προηγούμενες περιπτώσεις) και x , y και z είναι τα moles που αντιδρούν στις αντιδράσεις (5.1), (5.2) και (5.3). Η εξίσωση (5.7) είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τον υπολογισμό του παράγοντα χρήσης του υδρογόνου από το ισοζύγιο στον καυστήρα, όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.3α.



Σχήμα 5.3: α) Επίδραση των απωλειών του καυστήρα σε i) παράγοντας χρήσης υδρογόνου, U , ii) συνολική καταστροφή εξέργειας στις συσκευές της μονάδας, ED, iii) συνολικές απώλειες εξέργειας λόγω απόρριψης θερμότητας προς το περιβάλλον, ELH και vi) απώλειες εξέργειας στα καυσάεργα, EFG. ($V=0.8V$. Όλες οι υπόλοιπες συνθήκες είναι ίδιες με αυτές του Σχήματος 5.1). β) Κατανομή της καταστροφής εξέργειας στις συσκευές του συστήματος για διάφορες τιμές απωλειών του καυστήρα ($V=0.8V$ και οι μεταβολές του U είναι σύμφωνα με το Σχήμα 5.3α. Όλες οι υπόλοιπες συνθήκες είναι ίδιες με αυτές του Σχήματος 5.1).

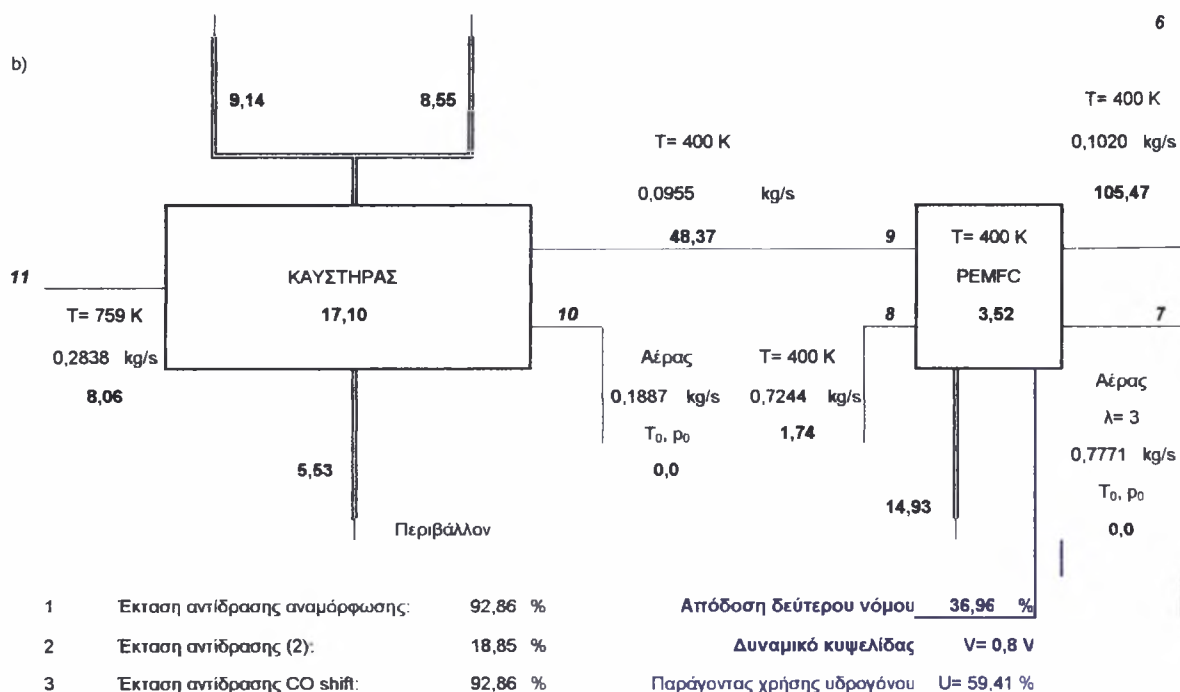
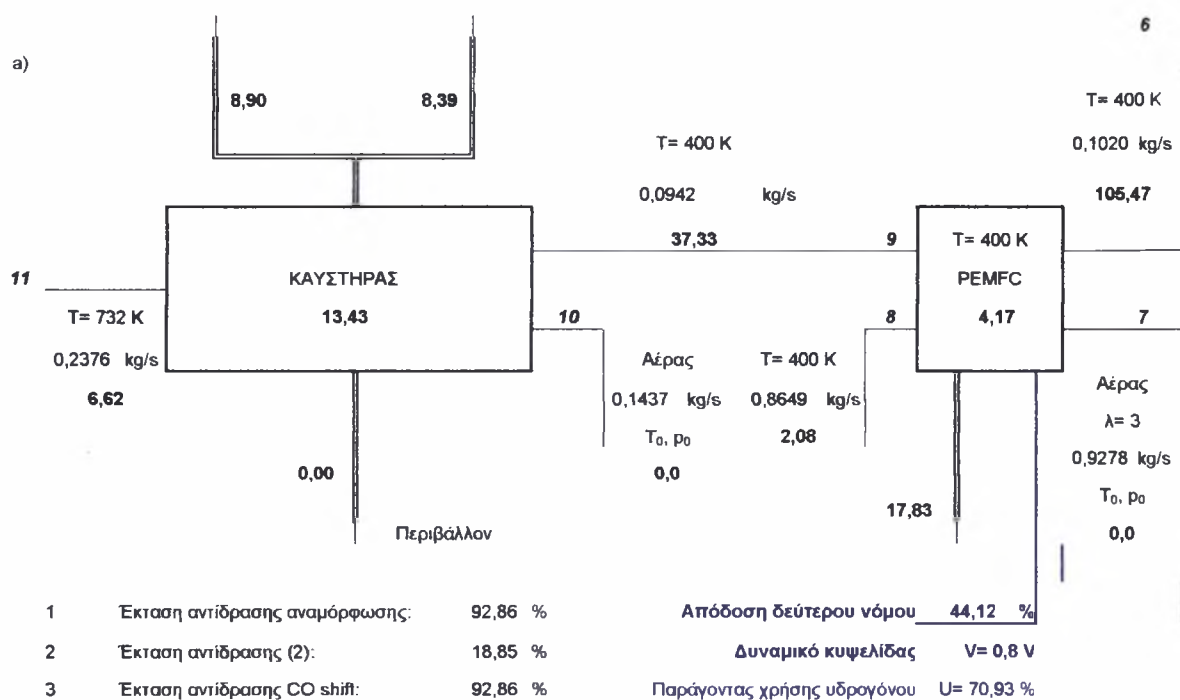
Στο Σχήμα 5.3α παρουσιάζεται η επίδραση των απωλειών εξέργειας από τον καυστήρα στον παράγοντα χρήσης του υδρογόνου, στην απόδοση του δεύτερου νόμου και στις συνολικές απώλειες εξέργειας και καταστροφές εξέργειας του συστήματος. Οι υπόλοιπες συνθήκες λειτουργίας παραμένουν ίδιες με αυτές του Σχήματος 5.1 και το δυναμικό της κυψελίδας είναι $V=0.8V$. Όπως φαίνεται, για συνθήκες μηδενικών απωλειών από τον καυστήρα απαιτείται ο παράγοντας χρήσης υδρογόνου να έχει τιμή 70.93%. Σε αυτή την περίπτωση, η εξεργειακή απόδοση (απόδοση δεύτερου νόμου) του συστήματος (για $V=0.8V$ και $h=80\%$) είναι 44.12%, η συνολική καταστροφή εξέργειας είναι $ED=29.96\%$, οι συνολικές απώλειες εξέργειας λόγω της απορριπτόμενης θερμότητας είναι $ELH=19.24$ και η απώλειες εξέργειας υπό την μορφή φυσικής και χημικής εξέργειας των καυσαερίων είναι $EFG=6.62\%$. Οποιαδήποτε απόκλιση από τις συνθήκες μηδενικών απωλειών θα σήμαινε ότι ο παράγοντας χρήσης υδρογόνου θα έπρεπε να είναι χαμηλότερος. Για παράδειγμα, όταν οι απώλειες εξέργειας από τον καυστήρα είναι $I=10\%$ της LHV της αιθανόλης (δηλαδή 123500 J) θα είναι $U=59.41\%$. Σε αυτές τις συνθήκες η απόδοση δεύτερου νόμου είναι μόνο 36.96% τη στιγμή που τόσο η συνολική καταστροφή εξέργειας όσο και οι απώλειες αυξάνουν. Στο Σχήμα 5.3α φαίνεται ότι η παρατεταμένη απόκλιση από τις συνθήκες μηδενικών απωλειών από τον καυστήρα, προκαλεί επιπλέον καταστροφή εξέργειας και απώλειες, γεγονός που πρέπει να αποφευχθεί στον πραγματικό σχεδιασμό. Όσο υψηλότερες είναι οι απώλειες θερμότητας από τον καυστήρα, τόσο πιο μικρή θα είναι η απόδοση του συστήματος, ενώ υψηλότερη θα είναι και η συνολική καταστροφή εξέργειας και μεγαλύτερες οι απώλειες εξέργειας.

Η επίδραση που περιγράφεται παραπάνω, είναι εμφανής στο Σχήμα 5.3β όπου παρουσιάζεται η κατανομή της καταστροφής εξέργειας στις διάφορες συσκευές της μονάδας για ορισμένες περιπτώσεις λειτουργίας του καυστήρα. Όπως φαίνεται, για μηδενικές απώλειες από τον καυστήρα, η συνολική καταστροφή εξέργειας είναι 29.96%. Αυτή κατανέμεται στον εξατμιστήρα (11.57%), στον αναμορφωτή (0.25%), στον αντιδραστήρα μετατόπισης (0.16%), στον αντιδραστήρα PROX (0.39%), στην κυψελίδα PEFC (4.17%) και στον καυστήρα (13.43%). Αύξηση των ενεργειακών απωλειών από τον καυστήρα προκαλεί αύξηση στην καταστροφή εξέργειας στον εξατμιστήρα από 11.57%

στην περίπτωση των μηδενικών απωλειών σε 11.91% για απώλειες 15%. Για την ίδια τιμή απωλειών, στον αναμορφωτή προκαλείται αύξηση της καταστροφής εξέργειας από 0.25% σε 0.48%, στους αντιδραστήρες μετατόπισης και PROX η καταστροφή εξέργειας παραμένει σταθερή και τέλος στην κυψελίδα PEFC η καταστροφή εξέργειας μειώνεται από 4.17 σε 3.19%. Ωστόσο, όλες οι παραπάνω μεταβολές είναι πολύ μικρές συγκριτικά με την αύξηση της καταστροφής εξέργειας στον καυστήρα. Αλλάζοντας τις συνθήκες λειτουργίας του καυστήρα από μηδενικές απώλειες σε 15% απώλειες, η καταστροφή εξέργειας αυξάνεται από 13.43% σε 18.85%. Σε αυτή τη μεταβολή οφείλεται κυρίως και η αύξηση της συνολικής καταστροφής εξέργειας του συστήματος. Η επίδραση φαίνεται με μεγαλύτερη λεπτομέρεια στο Σχήμα 5.4 όπου γίνεται μια σύγκριση μεταξύ των δύο διαφορετικών διαμορφώσεων της λειτουργίας του συστήματος, για 0% και 10% απώλειες.

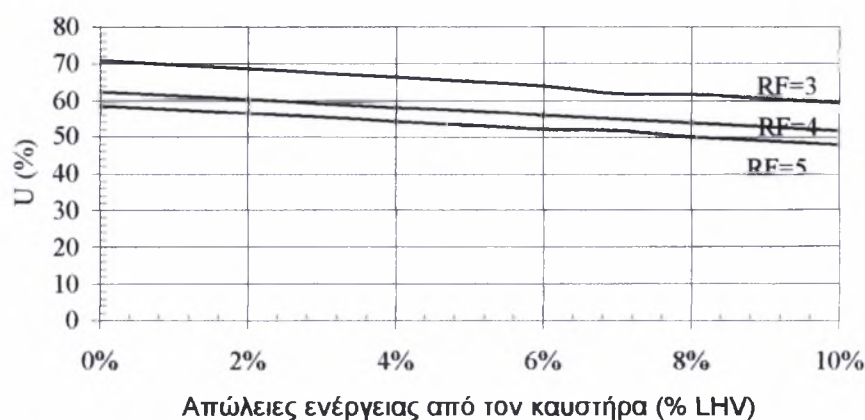
5.2.4 Αποφεύξιμη καταστροφή εξέργειας λόγω εξάτμισης

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 5.1, η έκταση της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης ευνοείται από μεγάλους συντελεστές αναμόρφωσης. Σε θερμοκρασία $T_{ref}=600K$, για παράδειγμα, η έκταση της αντίδρασης (5.1) για $RF=3$ είναι 92.86% και για $RF=5$ είναι 99.99%. Επιπλέον, με την υπόθεση ότι οι αντιδράσεις (5.2) - (5.3) πραγματοποιούνται σε θερμοκρασία $T_{shift}=400K$, ο αριθμός των mole H_2 που εισέρχονται στην κυψελίδα PEFC στην πρώτη περίπτωση είναι 5.54 και στην δεύτερη είναι 5.99 (στην περίπτωση που η αρχική παροχή της αιθανόλης είναι 1 mol/s). Με βάση αυτή την παρατήρηση, θα μπορούσε κανείς να υποθέσει ότι η αύξηση του συντελεστή αναμόρφωσης είναι ικανή να προκαλέσει βελτίωση στην απόδοση της κυψελίδας, όμως αυτό δεν ισχύει. Η αύξηση του συντελεστή αναμόρφωσης προκαλεί μεγαλύτερη απαίτηση παροχής θερμότητας στον εξατμιστήρα από τον καυστήρα. Αυτό σημαίνει ότι παρά το γεγονός ότι περισσότερα μόρια υδρογόνου καταλήγουν στην κυψελίδα για κάθε μόριο αιθανόλης που τροφοδοτείται στο σύστημα, η κυψελίδα αναγκάζεται να λειτουργεί σε μικρότερες τιμές του παράγοντα χρήσης υδρογόνου, όπως προκύπτει από την εξίσωση (5.7).



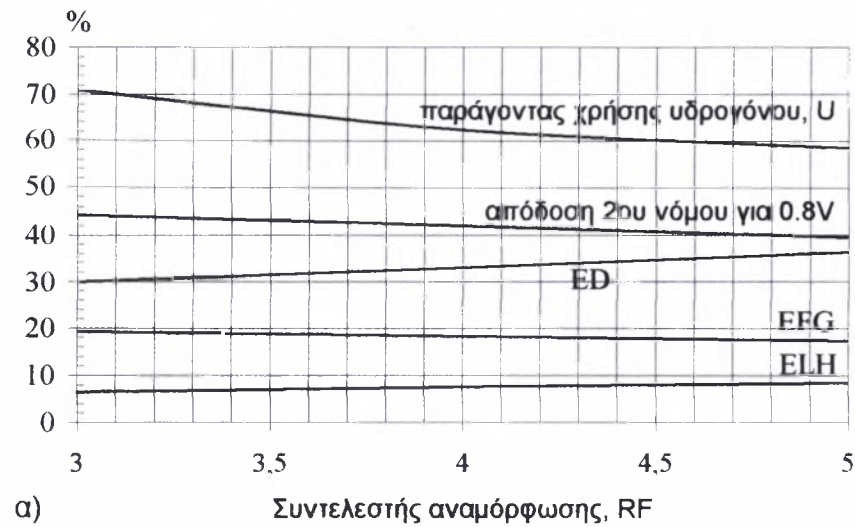
Σχήμα 5.4: Σύγκριση δύο περιπτώσεων λειτουργίας α) για 0% και β) για 10% απώλειες ενέργειας από τον καυστήρα προς το περιβάλλον,

Πράγματι, από το Σχήμα 5.5 προκύπτει πως η επιλογή περίσσειας ατμού έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του παράγοντα χρήσης υδρογόνου κατά τον ίδιο τρόπο που αυτός μειώνεται με την αύξηση των απωλειών από τον καυστήρα. Ωστόσο, όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς, η απόσταση μεταξύ των καμπυλών του U για RF=3 και RF=4 είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη μεταξύ των καμπυλών για RF=4 και RF=5. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι για διαφορετικό συντελεστή RF, ο παράγοντας χρήσης υδρογόνου εκφράζει ποσοστό διαφορετικών ποσοτήτων υδρογόνου που εισέρχονται στο PEFC.

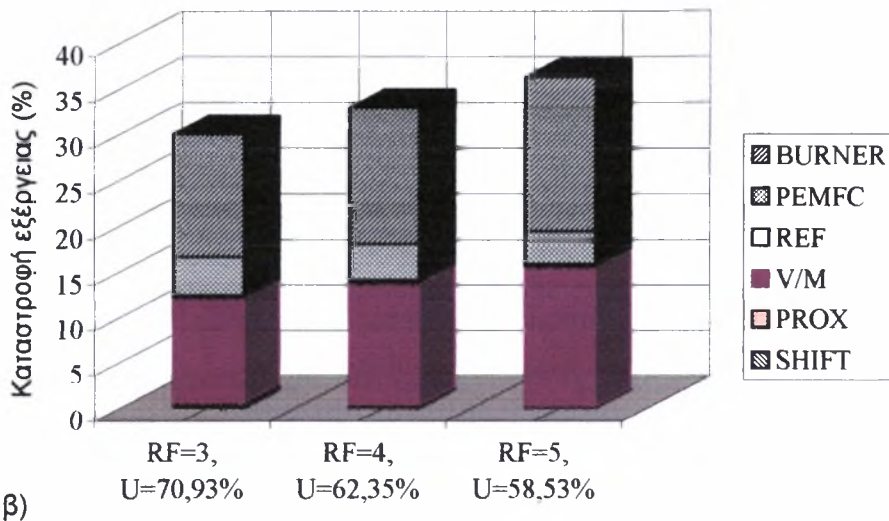


Σχήμα 5.5: Επίδραση των απωλειών στον καυστήρα και του συντελεστή αναμόρφωσης στην τιμή του παράγοντα χρήσης υδρογόνου, U.

Στο Σχήμα 5.6α παρουσιάζεται η επίδραση του συντελεστή αναμόρφωσης στον παράγοντα χρήσης υδρογόνου, στην απόδοση δεύτερου νόμου, στη συνολική καταστροφή εξέργειας και στις απώλειες εξέργειας ED, ELH και EFG για δυναμικό κυψελίδας $V=0.8V$ και υπό συνθήκες μηδενικών απωλειών από τον καυστήρα. Είναι εμφανές πως η αύξηση του συντελεστή αναμόρφωσης προκαλεί μείωση του συντελεστή U και μειώνει την συνολική εξεργειακή απόδοση του συστήματος από 44.12% για RF=3 σε 39.38% για RF=5. Σε όρους εξέργειας, η χρήση περίσσειας ατμού προκαλεί μια μικρή μείωση της τιμής του EFG αλλά, κυρίως, έχει δραματική επίπτωση στην αύξηση της συνολικής καταστροφής εξέργειας του συστήματος (από ED=29.96% για RF=3 σε 36.24% για RF=5). Με τις ίδιες συνθήκες και για τιμές του συντελεστή αναμόρφωσης RF=3, 4 και 5 αντίστοιχα, η κατανομή της καταστροφής εξέργειας στα υποσυστήματα της μονάδας παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.6β.



α) Συντελεστής αναμόρφωσης, RF



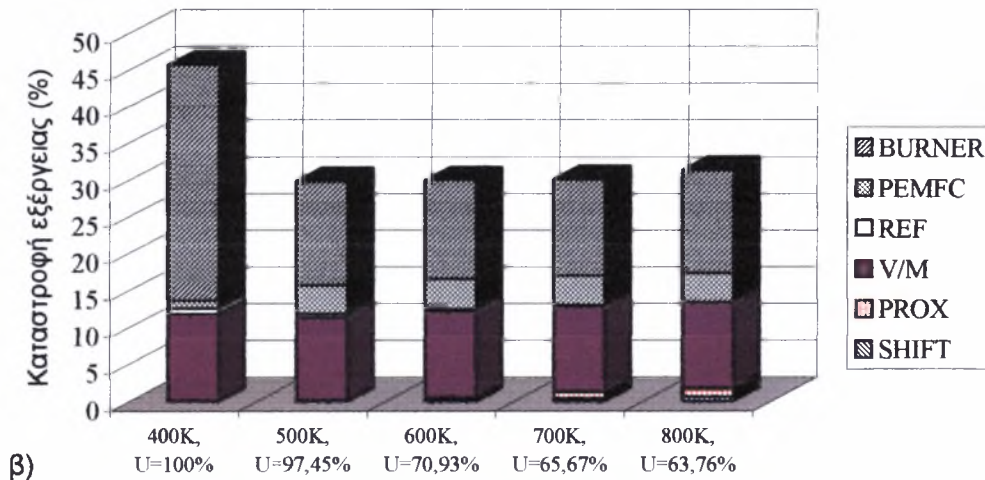
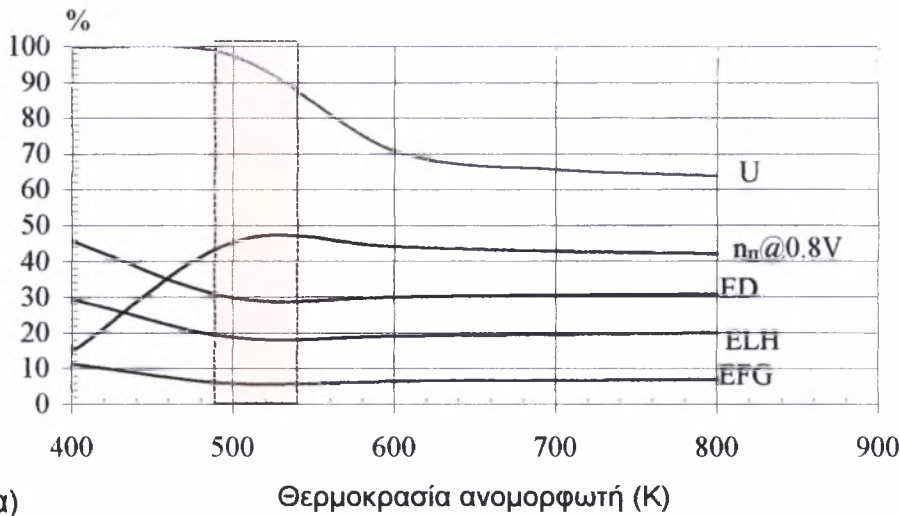
β)

Σχήμα 5.6: α) Επίδραση του συντελεστή αναμόρφωσης σε i) παράγοντα χρήσης υδρογόνου, U, ii) συνολική καταστροφή εξέργειας στις συσκευές της μονάδας, ED, iii) συνολικές απώλειες εξέργειας λόγω απόρριψης θερμότητας προς το περιβάλλον, ELH και vi) απώλειες εξέργειας λόγω των καυσαερίων, EFG. ($V=0.8\text{ V}$. Όλες οι περιπτώσεις αντιστοιχούν σε συνθήκες μηδενικών απωλειών από τον καυστήρα και οι υπόλοιπες ανεξάρτητες μεταβλητές είναι ίδιες με αυτές του Σχήματος 5.1). β) Κατανομή της καταστροφής εξέργειας στις συσκευές του συστήματος για διαφορετικές τιμές του συντελεστή αναμόρφωσης ($V=0.8\text{V}$ και οι μεταβολές του παράγοντα U είναι σύμφωνα με το Σχήμα 5.6α. Όλες οι περιπτώσεις αντιστοιχούν σε συνθήκες μηδενικών απωλειών από τον καυστήρα και οι υπόλοιπες ανεξάρτητες μεταβλητές είναι ίδιες με αυτές του Σχήματος 5.1).

Η χρήση περίσσειας ατμού προκαλεί μείωση στην καταστροφή εξέργειας στην κυψελίδα PEFC (από 4.17% για RF=3 σε 3.59% για RF=5), στον αντιδραστήρα μετατόπισης (από 0.16% για RF=3 σε 0.08% για RF=5) και στον αντιδραστήρα PROX (από 0.39% για RF=3 σε 0.06% για RF=5). Όμως, η αύξηση της καταστροφής εξέργειας στα άλλα υποσυστήματα είναι αρκετά μεγαλύτερη. Στον εξατμιστήρα αυξάνεται από 11.57% για RF=3 σε 15.36% για RF=5, ενώ για την ίδια μεταβολή του συντελεστή αναμόρφωσης, στον καυστήρα η καταστροφή εξέργειας αυξάνεται από 13.43% σε 16.83%. Γενικά, η χρήση περίσσειας ατμού βρέθηκε ότι έχει αρνητική επίδραση καθώς συντελεί στην αύξηση της αποφεύξιμης καταστροφής εξέργειας κατά τρεις μονάδες για κάθε μονάδα αύξησης του συντελεστή RF. Είναι σημαντικό αυτή η αποφεύξιμη καταστροφή εξέργειας να ελαχιστοποιηθεί για πρακτικές εφαρμογές, με επιλογή τιμών του συντελεστή RF κοντά στην στοιχειομετρική τιμή RF=3. Από την άλλη μεριά, συνηθίζεται στην πράξη να χρησιμοποιείται περίσσεια ατμού στην αντίδραση αναμόρφωσης ώστε να είναι δυνατό να γίνεται πλήρης αντίδραση και για να αποφεύγονται τεχνικά προβλήματα όπως ο σχηματισμός στερεού άνθρακα στον αναμορφωτή. Ο σχεδιασμός πρέπει να γίνεται λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω ώστε να γίνεται ένας συμβιβασμός μεταξύ της αποδοτικής και της ασφαλούς λειτουργίας της μονάδας.

5.2.5 Επίδραση της θερμοκρασίας αναμόρφωσης

Η θερμοκρασία του αναμορφωτή είναι μια κρίσιμη παράμετρος στο σχεδιασμό της μονάδας παραγωγής ισχύος αφού επιδρά άμεσα στην έκταση των αντιδράσεων (5.1) και (5.2) που παρέχουν το υδρογόνο που τροφοδοτεί την κυψελίδα. Η επίδραση της θερμοκρασίας αναμόρφωσης φαίνεται στο Σχήμα 5.7α σε πεδίο θερμοκρασιών 400-800K θεωρώντας ότι η αντίδραση μετατόπισης πραγματοποιείται σταθερά στους 400K και ο συντελεστής αναμόρφωσης είναι RF=3. Για δεδομένη θερμοκρασία αναμόρφωσης υπολογίζονται οι εκτάσεις των αντιδράσεων (5.1) και (5.2) και η εξίσωση (5.7) χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του συντελεστή χρήσης του υδρογόνου σε μηδενικές απώλειες του καυστήρα. (δηλαδή $I=0$).



Σχήμα 5.7: α) Επίδραση της θερμοκρασίας αναμόρφωσης στον παράγοντα χρήσης υδρογόνου U , στην απόδοση δεύτερου νόμου της μονάδας και στις τιμές των EXD, ELH και EFG για συνθήκες λειτουργίας της μονάδας $V = 0.8V$ και $RF=3$. (Η θερμοκρασίας της αντίδρασης μετατόπισης παραμένει σταθερή σε $400K$ και όλες οι υπόλοιπες συνθήκες μηδενικών απωλειών από τον καυστήρα. Η διαγραμμισμένη περιοχή είναι η καταλληλότερη για τη λειτουργία της μονάδας.). β) Κατανομή της καταστροφής εξέργειας στις συσκευές της μονάδας για διάφορες τιμές της θερμοκρασίας αναμόρφωσης. (Οι μεταβολές του παράγοντα χρήσης υδρογόνου U είναι σύμφωνα με το Σχήμα 5.7α, και το δυναμικό είναι $V = 0.8 V$. Όλες οι περιπτώσεις αντιστοιχούν σε συνθήκες μηδενικών απωλειών από τον καυστήρα εκτός από την περίπτωση $T_{ref} = 400K$ που αντιστοιχεί σε απώλειες θερμότητας από τον καυστήρα ίσες με 42.7% της LHV της αιθανόλης. Η θερμοκρασία της αντίδρασης μετατόπισης διατηρείται σταθερή σε $400 K$).

Για $T_{ref}=400K$, το ισοζύγιο της εξίσωσης (5.7) προβλέπει έναν παράγοντα χρήσης υδρογόνου άνω του 100%, γεγονός που υποδεικνύει ότι σε αυτές τις συνθήκες η υπόθεση μηδενικών απωλειών από τον καυστήρα είναι αδύνατο να πραγματοποιηθεί. Πράγματι, σε αυτές τις συνθήκες η έκταση της αντίδρασης (5.1) είναι μόνο 21.99% (βλέπε Πίνακα 5.1) και ακόμα και η χρήση του υδρογόνου κατά 100% στην κυψελίδα PEFC προκαλεί πάρα πολύ μεγάλη απώλεια της LHV της αιθανόλης στην είσοδο του συστήματος, συγκεκριμένα το 42.7%, που υπό την μορφή θερμότητας απορρίπτεται από τον καυστήρα στο περιβάλλον. Επομένως, η καταστροφή εξέργειας στον καυστήρα, οι απώλειες εξέργειας λόγω της απορριπτόμενης θερμότητας και η συνολική καταστροφή εξέργειας παίρνουν πολύ μεγάλες τιμές (32.05%, 29.57% και 45.66%, αντίστοιχα) και η εξεργειακή απόδοση του συστήματος έχει την απαράδεκτα χαμηλή τιμή 14.81%. Σε θερμοκρασία $T_{ref}=500 K$, η έκταση της αντίδρασης αναμόρφωσης αυξάνει και έχει την τιμή 69.08% ενώ πλέον είναι εφικτή η υπόθεση μηδενικών απωλειών στον καυστήρα για $U=97.45\%$. Σε αυτές τις συνθήκες, οι τιμές των ED, ELH και EFG εμφανίζουν ελάχιστο (29.81%, 18.81% και 6.00%, αντίστοιχα) και η τιμή της εξεργειακής απόδοσης του συστήματος μεγιστοποιείται σε 45.29%. Επιπλέον αύξηση της θερμοκρασίας αναμόρφωσης πάνω από 500K αυξάνει τις τιμές των ED, ELH και EFG με συνέπεια την μείωση της εξεργειακής απόδοσης του συστήματος από 45.29% σε θερμοκρασία 500K σε 42.07% για θερμοκρασία 800K (με το δυναμικό της κυψελίδας να διατηρείται σταθερό σε 0.8V).

Ο τρόπος που κατανέμεται η καταστροφή της εξέργειας στις συσκευές της μονάδας δίνεται στο Σχήμα 5.7β για πέντε διαφορετικά σενάρια θερμοκρασίας αναμόρφωσης στο εύρος 400-800K. Στη χειρότερη περίπτωση όπου $T_{ref}=T_{shift}=400 K$, ο αντιδραστήρας μετατόπισης δε χρησιμεύει καθόλου και έχει μηδενική καταστροφή εξέργειας, ενώ περίπου 71% της συνολικής καταστροφής εξέργειας ED εμφανίζεται στον καυστήρα. Σε αυτή την περίπτωση το ηλεκτρικό ρεύμα που παράγεται στην κυψελίδα είναι πολύ μικρό και το σύστημα στην ουσία λειτουργεί ως απλώς καυστήρας που τροφοδοτείται με αιθανόλη. Σε θερμοκρασία $T_{ref}=500K$ η καταστροφή εξέργειας στις συσκευές του συστήματος έχει την ακόλουθη κατανομή: εξατμιστήρας 11.24%, αναμορφωτής 0.47%, αντιδραστήρας μετατόπισης 0.01%, αντιδραστήρας PROX 0.06%, κυψελίδα PEFC 3.94% και καυστήρας 14.09%. Τέλος, σε υψηλότερες θερμοκρασίες

αναμόρφωσης, η καταστροφή εξέργειας σε όλες τις συσκευές, εκτός από τον εξατμιστήρα, τείνει να αυξηθεί σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές για θερμοκρασία 500K. Αυτή η ανάλυση δείχνει πως η επιλογή της θερμοκρασίας αναμόρφωσης $T_{ref}=500K$ είναι η βέλτιστη λύση μεταξύ των σεναρίων που εξετάστηκαν.

5.2.6 Επίδραση της θερμοκρασίας της αντίδρασης μετατόπισης (shift)

Θεωρώντας ότι η θερμοκρασία αναμόρφωσης είναι σταθερή και το σύστημα λειτουργεί με $RF=3$ και $h=80\%$, σε μια τυπική περιοχή λειτουργίας του καυστήρα (για παράδειγμα για $I=0$), είναι χρήσιμο να εξεταστεί η επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας του αντιδραστήρα μετατόπισης στη λειτουργία του συστήματος, με δεδομένο ότι πρόκειται για μια ακόμα ανεξάρτητη μεταβλητή η επιλογή της οποίας γίνεται *a priori* από τον σχεδιαστή του συστήματος. Καθώς η αντίδραση μετατόπισης (5.3) είναι ακριβώς η αντίθετη της αντίδρασης (5.2) που πραγματοποιείται στον αναμορφωτή, είναι σαφές ότι η θερμοκρασία του αντιδραστήρα μετατόπισης πρέπει να είναι πάντα χαμηλότερη από αυτή του αναμορφωτή. Συνεπώς, θεωρώντας $T_{ref}=600K$ και $T_{shift}=400K$, η διαμόρφωση του συστήματος είναι αυτή του Σχήματος 5.1 και το μέγιστο δυναμικό που μπορεί να υπάρξει (Σχήμα 5.2) είναι 0.875V (απόδοση δεύτερου νόμου 48.26% σε συνθήκες μηδενικών απωλειών από καυστήρα).

Η αντίδραση μετατόπισης είναι ελαφρώς εξώθερμη και επομένως ευνοείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Έτσι, αναμένεται ότι η μείωση της θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα μετατόπισης θα είναι ωφέλιμη για την απόδοση του συστήματος. Πράγματι, στην χαμηλότερη δυνατή θερμοκρασία $T_{shift}=373.15 K$ (κάτω από την οποία εμφανίζονται προβλήματα λόγω συμπύκνωσης του ατμού) η έκταση της αντίδρασης μετατόπισης είναι μεγαλύτερη από αυτή του Σχήματος 5.1 και η εξίσωση (5.7) προβλέπει ότι ο παράγοντας χρήσης υδρογόνου θα είναι $U=71.01\%$ για $I=0$. Σε αυτή την περίπτωση μια ανάλυση ανάλογη με αυτή του Σχήματος 5.2 θα δείξει ότι στο PEFC εισέρχεται μεγαλύτερη ποσότητα εξέργειας και επομένως μπορεί να λειτουργήσει σε υψηλότερο δυναμικό, συγκεκριμένα μέχρι και $V=0.95V$, παρέχοντας έτσι μια εξεργειακή απόδοση 52.6%.

Η ελαφρά μείωση της θερμοκρασίας της αντίδρασης μετατόπισης από 400K σε 373.15K έχει ως σημαντικότερο αποτέλεσμα την καλύτερη θερμική διαχείριση του συστήματος και την μείωση των εξεργειακών απωλειών μέσω απόρριψης

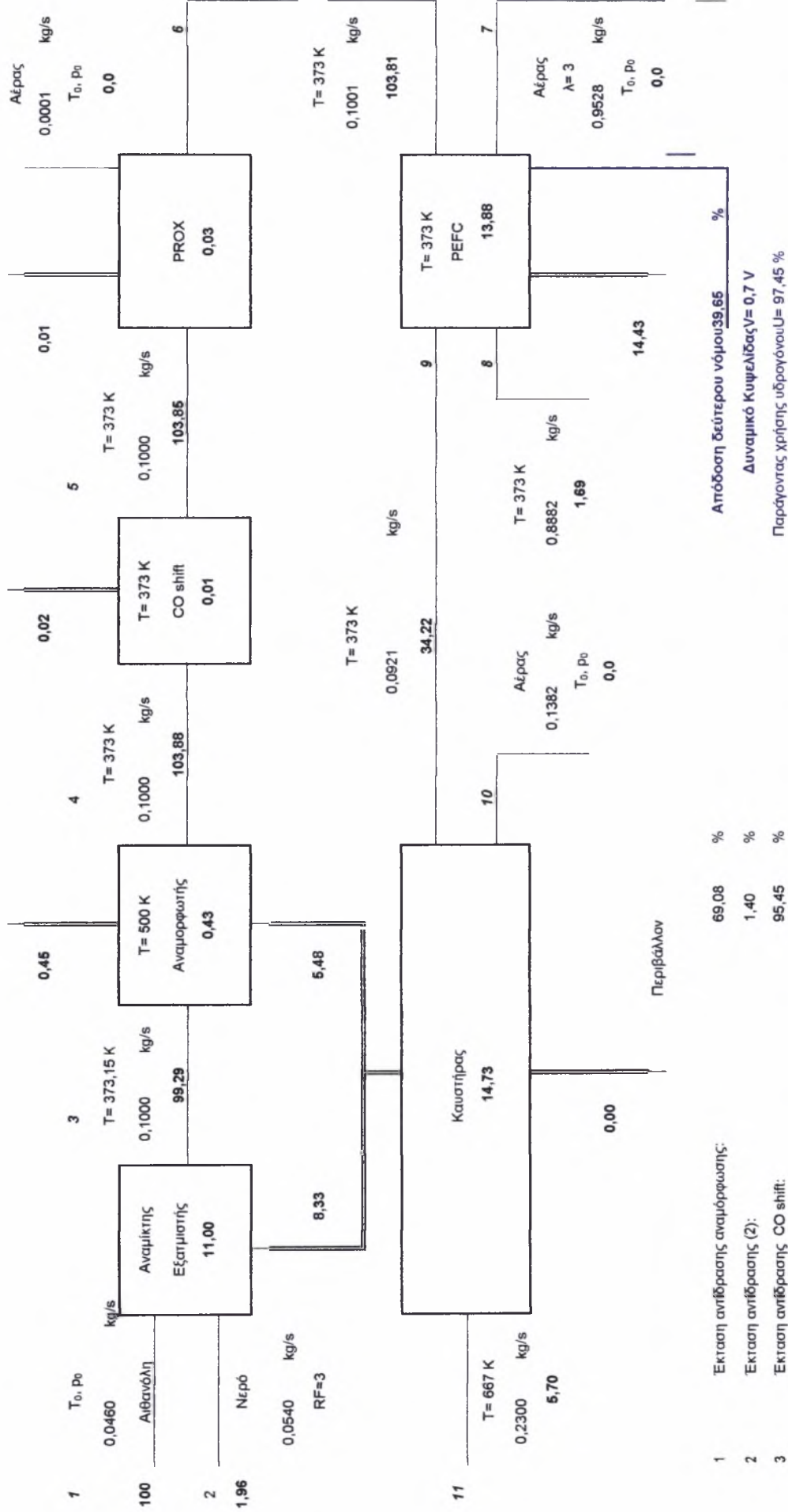
θερμότητας προς το περιβάλλον. Συγκρίνοντας τις δύο μονάδες στο μέγιστο δυναμικό τους και με $RF=3$, $h=80\%$, $I=0$ και $T_{ref}=600K$, η μονάδα με θερμοκρασία $T_{shift}=400K$ εμφανίζει τιμές $ED=21.82$, $ELH=19.24$, $EFG=6.63$ ενώ οι αντίστοιχες τιμές για την μονάδα με θερμοκρασία $T_{shift}=373.15K$ είναι $ED=26.21$, $ELH=15.27$ και $EFG=6.30$. Επιπλέον, υπενθυμίζοντας την ανάλυση της προηγούμενης παραγράφου και τα συμπεράσματα για την επίδραση της θερμοκρασίας αναμόρφωσης, μειώνοντας της T_{ref} σε $500K$ όταν $T_{shift}=373.15K$ αναμένεται ότι θα βελτιώσει περαιτέρω την λειτουργία του συστήματος.

Συγκεκριμένα, σε αυτές τις συνθήκες, από την εξίσωση (5.7) υπολογίζεται ο παράγοντας χρήσης υδρογόνου $U=97.45\%$ για $I=0$ και η νέα απόδοση είναι ακόμα υψηλότερη. Για την συνηθισμένη στην πράξη τιμή δυναμικού $0.7V$ η απόδοση του δεύτερου νόμου είναι περίπου 39.65% . Η διαμόρφωση του συστήματος σε αυτή την περίπτωση δίνεται από το Σχήμα 5.8 και οι συστάσεις σε κάθε ρεύμα τροφοδοσίας αυτού του συστήματος δίνονται από τον Πίνακα 5.3.

Πίνακας 5.3: Οι συστάσεις των ρευμάτων στο σύστημα του Σχήματος 5.8 σε γραμμομοριακά κλάσματα (%)

Ρεύμα	Αιθανόλη	H ₂ O	CO ₂	H ₂	CO	O ₂	N ₂	Ar	Σύνολο
1	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
2	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
3	25,00	75,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
4	4,57	14,31	19,83	60,69	0,60	0,00	0,00	0,00	100,00
5	4,57	13,74	20,40	61,26	0,03	0,00	0,00	0,00	100,00
6	4,57	13,74	20,42	61,22	0,00	0,00	0,05	0,00	100,00
7	0,00	3,12	0,03	0,00	0,00	20,34	75,60	0,91	100,00
8	0,00	15,96	0,02	0,00	0,00	11,33	72,17	0,53	100,00
9	11,33	34,06	50,62	3,87	0,00	0,00	0,13	0,00	100,00
10	0,00	3,12	0,03	0,00	0,00	20,34	75,60	0,91	100,00
11	0,00	27,07	25,64	0,00	0,00	0,00	46,73	0,56	100,00

Κεφάλαιο 5^ο: Αποτελέσματα – Συμπεράσματα



Σχήμα 5.8. Ανάλυση του συστήματος παραγωγής ισχύος με κυψελίδα καυσίμου τύπου PEMFC για $T_{ref} = 500K$, $T_{shift} = 373.15K$, $\lambda = 3$, $\mu = 97.45\%$, $V = 0.7V$. Η απόδοση κατά τον δεύτερο νόμο είναι 39.65%. Σε υψηλότερες πιέσεις δυναμικού είναι δυνατές ακόμα μεγαλύτερες αποδόσεις αφού η καταστροφή εξέργειας στο PEFC είναι αρκετά υψηλή.

5.4 Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στην παρούσα εργασία παρέχουν μια συστηματική ανάλυση ενός συστήματος παραγωγής ισχύος τύπου PEFC για κινητές εφαρμογές κάνοντας χρήση θεωρήσεων του πρώτου και κυρίως του δεύτερου νόμου της θερμοδυναμικής. Στο σύστημα που μελετήθηκε, ένα τυπικό σύστημα PEFC με τροφοδοσία αιθανόλης, αναμόρφωση του καυσίμου και τα απαραίτητα βοηθητικά υποσυστήματα, εφαρμόστηκε η μέθοδος εξεργειακής ανάλυσης με σκοπό να αποσαφηνιστεί ο ρόλος του κάθε υποσυστήματος στην λειτουργία της μονάδας και να εξαχθούν κάποιες σχεδιαστικές οδηγίες για τις πιο κρίσιμες παραμέτρους λειτουργίας της μονάδας, όπως ο συντελεστής αναμόρφωσης, το δυναμικό λειτουργίας της κυψελίδας, το ισοζύγιο στον καυστήρα και οι θερμοκρασίες του αντιδραστήρα αναμόρφωσης και του αντιδραστήρα μετατόπισης. Στόχος ήταν η κατάλληλη ρύθμιση των παραμέτρων λειτουργίας ώστε να αποφευχθεί η άσκοπη καταστροφή εξέργειας στα διάφορα υποσυστήματα ή η ανώφελη απώλεια εξέργειας. Τέλος, παρουσιάστηκαν λεπτομερώς οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφόρων υποσυστημάτων κατά τη ρύθμιση των παραμέτρων αυτών. Τα κύρια συμπεράσματα που εξήχθησαν από την συγκεκριμένη εργασία είναι τα εξής:

- Η καταστροφή εξέργειας στο PEFC είναι η κρισιμότερη παράμετρος που πρέπει να περιοριστεί. Για οποιαδήποτε περιοχή λειτουργίας, το δυναμικό της κυψελίδας πρέπει να ρυθμιστεί κατάλληλα ώστε να αξιοποιείται πλήρως η ποσότητα εξέργειας που παραμένει στο υποσύστημα του PEFC. Σε κάθε περίπτωση, η μεγιστοποίηση της απόδοσης της μονάδας αντιστοιχεί σε συνθήκες μέγιστου δυναμικού κυψελίδας – ελάχιστης καταστροφής εξέργειας στην κυψελίδα.
- Η μεγιστοποίηση του συντελεστή χρήσης του υδρογόνου για την παραγωγή ηλεκτρισμού απαιτεί άμεσα μια ελαχιστοποίηση της απώλειας εξέργειας από τον καυστήρα, την δευτερεύουσα μονάδα παραγωγής ενέργειας στο σύστημα. Για να είναι δυνατοί οι κατάλληλοι υπολογισμοί εξάχθηκε η σχέση που περιγράφει το γενικό ισοζύγιο της μονάδας του καυστήρα (Σχέση 5.7). Όπως αναφέρθηκε, το ισοζύγιο στον καυστήρα είναι το πλέον σημαντικό σημείο για τον έλεγχο της συνολικής

καταστροφής εξέργειας και των συνολικών απωλειών εξέργειας, επιτρέποντας την προσέγγιση ενός βέλτιστου σχεδιασμού (ισοζύγιο ενέργειας στον καυστήρα με μηδενικές απώλειες).

- Η αποφεύξιμη καταστροφή εξέργειας λόγω εξάτμισης κατανεμήθηκε στο σύστημα αναδεικνύοντας έτσι την επίδραση του συντελεστή αναμόρφωσης στην απόδοση του συστήματος. Αποδείχθηκε ότι η χρήση περίσσειας ατμού προκαλεί αύξηση στην συνολική καταστροφή εξέργειας στο σύστημα και επομένως μείωση της συνολικής απόδοσης του συστήματος. Ωστόσο, για να αποφευχθεί η πιθανότητα σχηματισμού άνθρακα στην κυψελίδα είναι απαραίτητο η τιμή του συντελεστή αναμόρφωσης να είναι σχετικά υψηλή, γεγονός που προκαλεί μια μικρή μείωση στην συνολική απόδοση. Επομένως, κρίνεται ως καταλληλότερη η επιλογή συντελεστή αναμόρφωσης λίγο μεγαλύτερου από το στοιχειομετρικό λόγο αναμόρφωσης της αιθανόλης.
- Διευκρινίστηκε η συνολική επίδραση της θερμοκρασίας της αντίδρασης αναμόρφωσης επιτρέποντας έτσι τον προσδιορισμό της κατάλληλης περιοχής λειτουργίας του αντίστοιχου αντιδραστήρα. Συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι όταν η αντίδραση αναμόρφωσης πραγματοποιείται σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία (~500K) η απόδοση του συστήματος μεγιστοποιείται. Αντίστοιχα, παρουσιάστηκε το θεωρητικό υπόβαθρο που απαιτείται για την επιλογή της θερμοκρασίας της αντίδρασης μετατόπισης του CO και τονίστηκε η συνδυαστική επίδραση των δύο αυτών θερμοκρασιών στην συνολική λειτουργία της μονάδας. Τέλος, συζητήθηκε η επίδραση των δύο αυτών παραμέτρων στην ροή της εξέργειας στο σύστημα.

Ολοκληρώνοντας, θα ήταν χρήσιμο να αναφερθεί ότι η συγκεκριμένη ανάλυση έγινε με την παραδοχή ότι το ρεύμα παραμένει σταθερό σε οποιοσδήποτε συνθήκες δυναμικού της κυψελίδας. Η ανάλυση του ίδιου συστήματος για διαφορετικές περιπτώσεις έντασης ρεύματος – δυναμικού κυψελίδας αξίζει να μελετηθεί.

Επεξήγηση συμβόλων

- a αριθμός moles αιθανόλης στο αρχικό μίγμα με ατμό
b αριθμός moles ατμού στο αρχικό μίγμα με αιθανόλη
c αριθμός moles CO₂ στο μίγμα αντιδρώντων του αντιδραστήρα μετατόπισης
d αριθμός moles H₂ στο μίγμα αντιδρώντων του αντιδραστήρα μετατόπισης
e εξέργεια (J)
f αριθμός moles H₂O στο μίγμα αντιδρώντων του αντιδραστήρα μετατόπισης
g αριθμός moles CO στο μίγμα αντιδρώντων του αντιδραστήρα μετατόπισης
h ειδική ενθαλπία (J/mol)
h απόδοση μεταφοράς θερμότητας από τον καυστήρα (%)
l απώλειες ενέργειας από τον καυστήρα προς το περιβάλλον ως ποσοστό της LHV της αιθανόλης (%)
m παροχή μάζας (kg/s)
ρ πίεση (bar)
Q θερμότητα (J)
R παγκόσμια σταθερά αερίων (= 8.314 J/mol K)
s ειδική εντροπία (J/mol K)
T απόλυτη θερμοκρασία (K)
V δυναμικό κυψελίδας PEFC (V)
W ισχύς κυψελίδας PEFC (kW)
x αριθμός moles αιθανόλης που αντιδρούν στον αναμορφωτή
x γραμμομοριακό κλάσμα
y αριθμός moles H₂ που αντιδρούν στον αναμορφωτή
z αριθμός moles CO που αντιδρούν στον αναμορφωτή

Ελληνικά Σύμβολα

- ΔH διαφορά ενθαλπίας (J/mol)
λ στοιχειομετρικός συντελεστής αέρα στο PEFC

Εκθέτες

- ^{CH} ενδεικτικό του όρου της χημικής εξέργειας
^{CO} ενδεικτικό της αντίδρασης οξειδωσης του CO

e	ενδεικτικό μιας ουσίας της χημικής σύστασης του περιβάλλοντος
H ₂	ενδεικτικό της αντίδρασης οξειδωσης του H ₂
heat	ενδεικτικό της ροής εξέργειας λόγω μεταφοράς θερμότητας
PH	ενδεικτικό του όρου φυσικής εξέργειας
ref	ενδεικτικό των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται στον αναμορφωτή
shift	ενδεικτικό της αντίδρασης μετατόπισης
vap	ενδεικτικό της εξάτμισης

Δείκτες

0	δείκτης των πρότυπων συνθηκών θερμοκρασίας 298K και πίεσης 1.013bar
1	δείκτης της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης
2	δείκτης της αντίδρασης του H ₂ στον αναμορφωτή
3	δείκτης της αντίδρασης μετατόπισης
cr	κρίσιμη ποσότητα
H	ενδεικτικό της θερμικής δεξαμενής υψηλής θερμοκρασίας
H ₂	δείκτης της εισερχόμενης ποσότητας H ₂ στην κυψελίδα PEFC
H ₂ O	δείκτης της παραγόμενης ποσότητας ατμού στην κυψελίδα PEFC
i	δείκτης χημικής ουσίας i ή ροής θερμότητας i
o ₂	δείκτης της εισερχόμενης ποσότητας O ₂ στην κυψελίδα PEFC από τον αέρα
r	ανηγμένη ποσότητα

Συντομογραφίες

DEFC	Κυψελίδα καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας αιθανόλης
ED	συνολική καταστροφή εξέργειας σε όλα τα υποσυστήματα της μονάδας
ELH	συνολική καταστροφή εξέργειας λόγω απόρριψης θερμότητας από το σύστημα προς το περιβάλλον
EFG	συνολική καταστροφή εξέργειας λόγω καυσαερίων
PEFC	Κυψελίδα καυσίμου πολυμερικού ηλεκτρολύτη
LHV	Χαμηλή θερμογόνος δύναμη της αιθανόλης (= 1235000 J)

Βιβλιογραφία

1. T. Fleischer, D. Oertel, *Impact and Consequences of fuel cells technology on sustainable development*, Institute for Prospective Technological Studies, JRC, 2003.
2. P. Christidis, I. Hidalgo, A. Soria, *Trends in Vehicle and Fuel Technologies: Scenarios for Future Trends*, Institute for Prospective Technological Studies, JRC, 2003.
3. F. Di Mario, A. Iacobazzi, R. Infusino, A. Mattucci, *Socio-economic aspects of the hydrogen economy*, Institute for Prospective Technological Studies, JRC, 2003.
4. M. Enguídanos, A. Soria, B. Kavalov, P. Jensen, *Techno-economic analysis of Bio-alcohol production in the EU: a short summary for decision-makers*, Institute for Prospective Technological Studies, JRC, 2002.
5. Á. Sigfússon, *Iceland: Pioneering the Hydrogen Economy*, διαθέσιμο στο διαδίκτυο στην τοποθεσία www.afsa.org.
6. Ethanol Blended Fuels, διαθέσιμο στο διαδίκτυο στην τοποθεσία www.ethanol.org
7. S. Kim, B.E. Dale, *Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues*, Biomass and Bioenergy 26 (2004) 361 – 375
8. I. Dincer, M. A. Rosen, *Thermodynamic aspects of renewables and sustainable development*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 9 (2005) 169–189
9. G. Hoogers, *Fuel Cell Technology Handbook*, CRC Press, August 2002
10. J. Larminie and A. Dicks, *Fuel cell systems explained*, John Wiley & Sons Inc., (2001).
11. EG&G Technical Services, Inc., *Fuel Cell Handbook (7th Edition)*, for the U.S. Department of Energy, Contract No. DE-AM26-99FT40575, November 2004.
12. Danish Power Systems, *Danish breakthrough for the next generation of PEM fuel cells*, Press release 29 July 2003.
13. Yu Seung Kim, Feng Wang, Michael Hickner, Thomas A. Zawodzinski, James E. McGrath, *Fabrication and characterization of heteropolyacid*

- (H3PW12O40)/directly polymerized sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer composite membranes for higher temperature fuel cell applications, *Journal of Membrane Science* 212 (2003) 263–282
14. V. Ramani., H.R. Kunz, J.M. Fenton, *Investigation of Nafion®/HPA composite membranes for high temperature/low relative humidity PEMFC operation*, *Journal of Membrane Science* 232 (2004) 31–44
15. Zhi-Gang Shao, Prabhuram Joghee, I-Ming Hsing. *Preparation and characterization of hybrid Nafion–silica membrane doped with phosphotungstic acid for high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells*, *Journal of Membrane Science* 229 (2004) 43–51
16. N. Giordano, et al., in *Proceedings 26th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, August 4-9, 1991, Volume 3, Conversion Technologies/Electrochemical Conversion, American Nuclear Society, La Grange, Illinois, p. 624, 1991
17. T.A. Zawodzinski, et al., *Journal of Electrochemical Society*, p. 140, 1042, 1993
18. E. Peled, T. Duvdevani, A. Aharon, et al., *Electrochem. Solid State Lett.* (4), 4 (2001) A38
19. Ruge M., Büchi F. N., *Bipolar Elements for PEFC stacks based on the mould to size process of carbon polymer mixtures*, *Proceedings of the 1st European PEFC Forum (EFCF)*, pp. 269-276, 2001
20. S. Gottesfeld, T.A. Zawodinski, "Polymer Electrolyte Fuel Cells," *Advances in Electrochemical Science and Engineering, Volume 5*, edited by R.C. Alkire et al., Wiley –VCH, 1998.
21. S. Gottesfeld, "The Polymer Electrolyte Fuel Cell: Materials Issues in a Hydrogen Fueled Power Source," LANL, undated
22. M. Hogarth, G. Hards, "Direct Methanol Fuel Cells: Technological Advances and Further Requirements", *Platinum Metals Review*, 40, pp. 150-159, 1996
23. Shuqin Song, Weijiang Zhou, Zhenxing Liang, Rui Cai, Gongquan Sun, Qin Xin, Vaios Stergiopoulos, Panagiotis Tsiakaras, *The effect of methanol and ethanol cross-over on the performance of PtRu/C-based anode DAFCs*, *Applied Catalysis B: Environmental* 55 (2005) 65–72
24. S. Song, G. Wang, W. Zhou, X. Zhao, G. Sun, Q. Xin, S. Kontou, P.

- Tsiakaras, *The effect of the MEA preparation procedure on both ethanol crossover and DEFC performance*, Journal of Power Sources 140 (2005) 103–110
25. W.J. Zhou S.Q. Song, W.Z. Li, G.Q. Sun, Q. Xin, S. Kontou, K. Poulianitis, P. Tsiakaras, *Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells*, Solid State Ionics 175 (2004) 797–803
26. W.J. Zhou, W.Z. Li, S.Q. Song, Z.H. Zhou, L.H. Jiang, G.Q. Sun, Q. Xin, K. Poulianitis, S. Kontou, P. Tsiakaras, *Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells*, Journal of Power Sources 131 (2004) 217–223
27. W.J. Zhou, S.Q. Song, W.Z. Li, Z.H. Zhou, G.Q. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides, 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) 50–58
28. W.J. Zhou, B. Zhou, W.Z. Li, Z.H. Zhou, S.Q. Song, G.Q. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides, M. Goula, P. Tsiakaras, *Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts*, Journal of Power Sources 126 (2004) 16–22
29. Weijiang Zhou et al., *Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells*, Applied Catalysis B: Environmental 46 (2003) 273–285
30. Y. A. Cengel, M. A. Boles, *Θερμοδυναμική για Μηχανικούς*, 3^η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη
31. G. Wall, *Exergy: A Useful Concept*, PhD Thesis, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden, διαθέσιμο στο διαδίκτυο στην τοποθεσία www.exergy.se/goran/thesis/index.html
32. G. Wall, *Exergetics*, Mölndal, Sweden, 1998, διαθέσιμο στο διαδίκτυο στην τοποθεσία www.exergy.se/goran/pdf.html
33. S.E. Wright, *Comparison of the theoretical performance potential of fuel cells and heat engines*, Renewable Energy, 29, (2004), 179–195.
34. L. F. Brown, *A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel cell powered automobiles*, International Journal of Hydrogen Energy 26 (2001) 381–397.

35. T. Semelsberger, R. Borup, *Fuel effects on start-up energy and efficiency for automotive PEM fuel cell systems*, International Journal of Hydrogen Energy 30 (2005) 425 – 435
36. A. P. Hinderink, F. P. J. M. Kerkhof, A. B. K. Lie, J. De Swaan Arons and H. J. Van Der Kooi, *Exergy analysis with a flowsheeting simulator— I. Theory; calculating exergies of material streams*, Chemical Engineering Science, Vol. 51, No. 20, pp. 4693–4700, 1996
37. Ibrahim Dincer, *Technical, environmental and exergetic aspects of hydrogen energy systems*, International Journal of Hydrogen Energy 27 (2002) 265–285
38. M. A. Goula, S. K. Kontou, P. E. Tsiakaras, *Hydrogen production by ethanol steam reforming over a commercial Pd/_-Al₂O₃ catalyst*, Applied Catalysis B: Environmental 49 (2004) 135–144
39. D. K. Liguras, D. I. Kondarides, X. E. Verykios, *Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts*, Applied Catalysis B: Environmental 43 (2003) 345–354
40. A. N. Fatsikostas, D. I. Kondarides, X. E. Verykios, *Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol*, Catalysis Today 75 (2002) 145–155
41. Jie Sun, Xin-Ping Qiu, Feng Wu, Wen-Tao Zhu, *H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts for fuel-cell application*, International Journal of Hydrogen Energy 30 (2005) 437 – 445
42. Jie Sun, Xin-Ping Qiu, Feng Wu, Wen-Tao Zhu, Wendong Wang, Shaojun Hao, *Hydrogen from steam reforming of ethanol in low and middle temperature range for fuel cell application*, International Journal of Hydrogen Energy 29 (2004) 1075– 1081
43. J. Comas, F. Mariño, M. Laborde, N. Amadeo *Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst*, Chemical Engineering Journal 98 (2004) 61–68
44. E.C. Wanat, K. Venkataraman, L.D. Schmidt, *Steam reforming and water–gas shift of ethanol on Rh and Rh–Ce catalysts in a catalytic wall reactor*, Applied Catalysis A: General 276 (2004) 155–162

45. Wolfgang Ruettinger, Oleg Ilinich, Robert J. Farrauto, *A new generation of water gas shift catalysts for fuel cell applications*, *Journal of Power Sources* 118 (2003) 61–65
46. Rajesh K. Ahluwalia, Qizhi Zhang, Donald J. Chmielewski, Kevin C. Lauzze, Michael A. Inbody, *Performance of CO preferential oxidation reactor with noble-metal catalyst coated on ceramic monolith for on-board fuel processing applications*, *Catalysis Today*, In Press
47. Attila Woosch, Claude Descorme, Daniel Duprez, *Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over ceria–zirconia and alumina-supported Pt catalysts*, *Journal of Catalysis* 225 (2004) 259–266
48. Fernando Marino, Claude Descorme, Daniel Duprez, *Supported base metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of excess hydrogen (PROX)*, *Applied Catalysis B: Environmental* 58 (2005) 175–183
49. Yongtaek Choi, Harvey G. Stenger, *Kinetics, simulation and insights for CO selective oxidation in fuel cell applications*, *Journal of Power Sources* 129 (2004) 246–254
50. V. Recupero, L. Pino, M. Cordaro, A. Vita, F. Cipitý, M. Lagana, *CO clean-up transient device integrated to a preferential oxidation reactor for PEFC electric vehicles*, *Fuel Processing Technology* 85 (2004) 1445–1452
51. M. K. Evans, *The economic impact of the demand for ethanol, prepared for the Midwestern Governor's Conference, Lombard Illinois, USA, (1997)*.
52. J. Ramírez-Salgado and A. Estrada-Martínez, *Journal of Power Sources*, 129(2), (2004) 255.
53. L. B. Lave, W. M. Griffin, H. L. MacLean, *Issues Sci. Technol.*, 18(2), (2002) 73.
54. A. E. Comyns, *Focus on Catalysts*, 2004(4), (2004) 1.
55. G. A. Deluga, J. R. Salge, L. D. Schmidt, and X. E. Verykios, *Science*, 303, (2004) 993.
56. J. Sun, X. Qiu, F. Wu, W. Zhu, W. Wang and S. Hao, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(10), (2004) 1075.

57. H. L. MacLean and L. B. Lave, Progress in Energy and Combustion Science, 29(1), (2003) 1.
58. V. Klouz, V. Fierro, P. Denton, H. Katz, J. P. Lisse, S. Bouvot-Mauduit and C. Mirodatos, Journal of Power Sources, 105(1), (2002) 26.
59. F. R. Kalhammer, Status and prospects of fuel cells as automobile engines, Fuel Cell Technical Advisory Panel, Sacramento-California, USA, (1998).
60. K. Kordesch and G. Simader, Fuel cells and their applications, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim-Germany, (1997).
61. T. J. Kotas, The exergy method of thermal plant analysis, Butterworths, London, (1985).
62. A. Bejan, G. Tsatsaronis and M. Moran, Thermal design and optimization, John Wiley & Sons Inc., (1996).
63. M. A. Rosen, Intern. J. Energy Res., 23(5), (1999) 415.
64. P. F van der Oosterkamp, A. A. Goorse and L. J. Blomen, J. Power Sources, 41, (1993) 239.
65. R. Cownden, M. Nahon and M. A. Rosen., Exergy Int. J., 1(2), (2001) 112.
66. A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya and K. Ota., J. Power Sources, 126, (2004) 34.
67. A. Kazim, Energy Conversion & Management, 45, (2004) 1949.
68. V. Majer and V. Svodoba, Enthalpies of vaporization of organic compounds: a critical review and data compilation, Blackwell Scientific Publications, Oxford, (1985).
69. J. Szargut, D. R. Morris and F. R. Steward, Exergy analysis of thermal, chemical and metallurgical processes, Hemisphere, New-York, (1988) 297-309.

Πηγές από το Διαδίκτυο:

http¹: www.eia.doe.gov

http²: www.benwiens.com

http³: www.doe.gov

http⁴: www.hydrogen.org

http⁵: www.hydrogennow.org

http⁶: www.ethanol.org

http⁷: www.epa.gov

http⁸: www.nfcrc.uci.edu

Βιβλιογραφία

- http⁹: cdiac.esd.ornl.gov
http¹⁰: chem.ch.huji.ac.il/~eugeniik/history/grove.htm
http¹¹: www.corrosion-doctors.org/Biographies/
http¹²: www.fuelcellstoday.com
http¹³: www.toshiba.co.jp
http¹⁴: www.electrochem.org
http¹⁵: <http://www.fuelcells.org/>
http¹⁶: www.hrw.com
http¹⁷: www.dafc.dicp.ac.cn
http¹⁸: www.schunk-group.com/s_group/english/fuelcells.php
http¹⁹: www.dcht.com
http²⁰: www.ecn.nl
http²¹: www.electrochem.org



ΣΥΓΓΡΑΦΕΑΣ	
ΤΙΤΛΟΣ	
ΛΗΞΗ	ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ ΔΑΝΕΙΖΟΜΕΝΟΥ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
 ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ
 Τηλ.: 24210 - 06300 - 1



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
 ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000074515

