



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**Συστήματα Ηλεκτρόλυσης του Νερού για Παραγωγή Υδρογόνου και
Χρήση αυτού σε Κυψελίδες Καυσίμου Πολυμερικής Μembrάνης
(PEMFCs):**

Τρέχουσα Κατάσταση, Προκλήσεις και Προοπτικές

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ιωάννης Χ. Ευθυμίου

Επιβλέπων: Παναγιώτης Τσιακάρας

Αν. Καθηγητής Π.Θ.

Βόλος, Μάρτιος 2011

.....
Ιωάννης Χ. Ευθυμίου

Διπλωματούχος Μηχανολόγος Μηχανικός Π.Θ.

Copyright © Ιωάννης Χ. Ευθυμίου 2011

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.

Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

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

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

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

Στην παρούσα εργασία το συμβατικό ενεργειακό σύστημα τίθεται υπό διερεύνηση. Οι τεράστιες απώλειες σε ενέργεια κατά τη διάρκεια της παραγωγής, διανομής και κατανάλωσης της ηλεκτρικής ισχύος, καθιστούν αναγκαία την αντικατάσταση του τρέχοντος συστήματος με ένα νέο, περισσότερο αποδοτικό και με επίγνωση της κρισιμότητας που έχει περιέλθει το περιβάλλον. Σε αυτή την κατεύθυνση, το υδρογόνο είναι ένας πολλά υποσχόμενος φορέας ενέργειας που υπόσχεται να αντικαταστήσει τα ορυκτά καύσιμα, όπου αυτό είναι εφικτό. Όμως η παραγωγή του υδρογόνου με χρήση ορυκτών καυσίμων ή πυρηνικής ενέργειας αποτελεί ένα φαύλο κύκλο, στον οποίο τα προβλήματα που σχετίζονται με την χρήση των ορυκτών καυσίμων παραμένουν. Η μόνη εναλλακτική λύση που έχουμε στη φαρέτρα μας είναι οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Η ηλεκτρόλυση του νερού είναι μια παλιά μέθοδος για την παραγωγή υδρογόνου, που χρησιμοποιεί το ηλεκτρικό ρεύμα για το διαχωρισμό του μορίου του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο. Αυτή η διεργασία είναι καθαρή, ήσυχη και με την χρήση της ηλεκτρικής ισχύος που προέρχεται από την ηλιακή ή την αιολική ενέργεια θα είναι και περισσότερο αποδοτική. Σε αυτό το εναλλακτικό σύστημα, το υδρογόνο μπορεί να τροφοδοτηθεί σε συστοιχίες κυψελίδων καυσίμου, που είναι τα πιο ελπιδοφόρα εναλλακτικά συστήματα μετατροπής ενέργειας, για την παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος με υψηλή αντοχή, αξιοπιστία και σταθερότητα, κάτω από ένα μεγάλο εύρος συνθηκών λειτουργίας. Φυσικά το σύστημα αυτό είναι φιλικό προς το περιβάλλον, πολύ πιο αποδοτικό από τα συμβατικά συστήματα, αξιοποιεί τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και μπορεί να παράγει ηλεκτρική ισχύ κάθε ώρα της ημέρας, ακόμα και όταν η αιολική ή ηλιακή ενέργεια δεν επαρκεί για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών μιας περιοχής ή μιας κατοικίας (π.χ. κατά τη διάρκεια της νύχτας ή νέφωσης).

Στο δεύτερο σκέλος αυτής της εργασίας αξιολογούνται τα περισσότερο υποσχόμενα συστήματα ηλεκτρόλυσης του νερού. Αρχικά, μελετώνται οι βασικές αρχές λειτουργίας της ηλεκτρόλυσης του νερού, τόσο από θερμοδυναμικής όσο και από κινητικής σκοπιάς. Στη συνέχεια, γίνεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση της πρόσφατης προόδου στα συστήματα ηλεκτρόλυσης του νερού, όσον αφορά τα δομικά τους στοιχεία. Σε αυτό το σημείο, εξετάζονται τα 3 κυριότερα συστήματα ηλεκτρόλυσης του νερού, λόγω της υψηλότερης απόδοσης τους, της μεγαλύτερης παραγωγικότητάς τους και της υψηλότερης αντοχής τους. Τα συστήματα που

παρουσιάζονται σε αυτή την ενότητα είναι ονομαστικά οι συσκευές αλκαλικής ηλεκτρόλυσης του νερού, οι συσκευές ηλεκτρόλυσης που χρησιμοποιούν ηλεκτρολύτη πολυμερικής μεμβράνης και οι συσκευές ηλεκτρόλυσης ατμού με ηλεκτρολύτη στερεών οξειδίων. Τέλος, μελετώνται 3 διαφορετικοί τρόποι που έχουν προταθεί για τον υπολογισμό της απόδοσης των παραπάνω συστημάτων.

Το τρίτο κεφάλαιο περιλαμβάνει την τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου με ηλεκτρολύτη πολυμερικής μεμβράνης (PEMFC). Παρουσιάζονται τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της τεχνολογίας αυτής σε συνδυασμό με τις κύριες προκλήσεις που αντιμετωπίζει, έτσι ώστε να γίνει εμπορικά αποδεκτή. Τα κύρια προβλήματα που μελετώνται στην ενότητα αυτή σχετίζονται με την αντοχή και την επιμόλυνση των εξαρτημάτων της κυψελίδας. Πιο συγκεκριμένα, γίνεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση των κύριων μηχανισμών υποβάθμισης, αλλά και των στρατηγικών που έχουν αναπτυχθεί για τον μετριασμό τους. Επιπλέον, μελετώνται οι επιπτώσεις, οι μηχανισμοί και οι μέθοδοι μείωσης της επιμόλυνσης της κυψελίδας καυσίμου. Τέλος, δίνονται τα διαγνωστικά εργαλεία που έχουν αναπτυχθεί για τη μελέτη των κυψελίδων καυσίμου τύπου PEM. Τα εργαλεία αυτά χωρίζονται στις ηλεκτροχημικές τεχνικές και τις φυσικές και χημικές μεθόδους.

Στο τελευταίο κεφάλαιο της παρούσας εργασίας μελετώνται οι ηλεκτροκαταλύτες που έχουν αναπτυχθεί από την παγκόσμια επιστημονική κοινότητα με στόχο την όσο το δυνατόν μεγαλύτερη μείωση του φορτίου της πλατίνας, αλλά και των ηλεκτροκαταλυτών με μηδενική περιεκτικότητα σε πλατίνα και άλλα πολύτιμα μέταλλα, με στόχο την επίτευξη του αντικειμενικού στόχου, που είναι η μείωση του κόστους παρασκευής. Η μείωση αυτή όμως δεν θα ήταν εφικτή αν δεν είχαν αναπτυχθεί και οι κατάλληλες μέθοδοι παρασκευής των ηλεκτροκαταλυτών αυτών που θα εγγυώνται αυτή τη μείωση, χωρίς να μειώνεται η συνολική απόδοση και αντοχή των κυψελίδων καυσίμου με ηλεκτρολύτη πολυμερικής μεμβράνης. Οι μέθοδοι αυτοί και οι τελευταίες εξελίξεις στον τομέα αυτό συνοψίζονται στο τέλος αυτής της εργασίας.

Ο κύριος στόχος αυτής της εργασίας είναι να οικοδομηθεί ένα στερεό υπόβαθρο, στο οποίο αυτές οι ιδιαίτερα αναπτυγμένες τεχνολογίες, δομούνται και λειτουργούν.

ABSTRACT

In the present work the conventional energy system is under investigation. The huge energy losses during the production, distribution and consumption of the electrical power make it necessary to replace the current system with a new, more efficient and aware of the criticality of the environment. In this direction, hydrogen is a promising energy carrier that promises to replace the fossil fuels, where this is possible. But hydrogen production through utilization of fossil fuels or nuclear power is a vicious circle in which the problems associated with the use of fossil fuels remain. The only alternative we have in our quiver is the renewable energy sources. Water electrolysis is an old method for hydrogen production that uses electricity in order to split the water molecule into hydrogen and oxygen. This process is clean, quiet, and with the use of the electrical power which is coming from solar or wind energy, it will be efficient too. In this alternative system, hydrogen can be used in fuel cells which are the most promising alternative energy conversion systems, for electricity generation with high reliability, durability and stability under different operating conditions. Of course this system is environmentally friendly, much more efficient than the conventional, takes advantage of the renewable sources and it can produce electrical power every time of the day even when the wind or the sun is not able to cover our energy needs (e.g. during the night or during nebulosity).

In the second part of this work, the most promising water electrolysis systems are evaluated. Firstly, the main principles of water electrolysis are examined, in terms of thermodynamics and kinetics of the process. Furthermore, the recent progress in water electrolysis systems is reviewed, concerning the main structural components of these systems. In this part the main three water electrolysis systems are discussed, due to their higher efficiency, productivity and durability. The systems that are presented in this section are the alkaline water electrolyzers, the proton exchange membrane electrolyte water electrolyzers and the solid oxide electrolyte steam electrolyzers. All of them have different use, which is combined with many advantages under the needs they are asked to cover. Finally, the efficiency of these systems and the different ways we have to calculate it, is studied.

The third part covers the Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) technology. The advantages and the disadvantages of this technology are presented, in combination with the main challenges that this technology is facing, in order to be

commercially accepted. The main problems studied in this section are related to the durability and the contamination of the fuel cell components. Specifically, the degradation mechanisms and the mitigation strategies are reviewed. Moreover, the impacts, the mechanisms and the mitigation methods of the fuel cell contamination are also examined. Lastly, the diagnostic tools in PEM fuel cell research are given in order to evaluate the fuel cell performance. These tools are divided into electrochemical techniques and physical/chemical methods.

In the last chapter of this thesis, the development of low and non platinum and other precious metals electrocatalysts is studied, in order to achieve our main objective, which is to reduce the manufacturing cost. However, this reduction would not have been possible if the adequate preparation methods and techniques had not been developed, ensuring the successful reduction of the platinum load, without compromising the overall performance and durability of the PEM fuel cells. Thus, these methods and the latest developments in this area are summarized at the end of this thesis.

The main target of this work is to build a solid background, in which these highly developed technologies and hybrid energy systems are structured and working.

Keywords

Hydrogen, Water Electrolysis, Electrolyzers, PEM fuel cells, PEMFCs Diagnostic tools, PEMFCs degradation mechanisms and mitigation strategies, Low and non platinum electrocatalysts, Electrocatalysts preparation methods and techniques.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

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

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συνεργάτες τους Εργαστηρίου των Εναλλακτικών Συστημάτων Μετατροπής Ενέργειας για την άψογη συνεργασία μας καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας εργασίας. Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω τους γονείς μου και την αδερφή μου για τη κατανόηση, υπομονή, ηθική υποστήριξη και αγάπη τους όλα αυτά τα χρόνια, που χωρίς αυτά τίποτα δεν θα ήταν εφικτό.

Ευθυμίου Ιωάννης

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

1. Εισαγωγή.....	1
1.1 Παγκόσμια παροχή και κατανάλωση ενέργειας.....	2
1.2 Διαδικασία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας	4
1.2.1 Ηλεκτρισμός από ορυκτά καύσιμα.....	6
1.2.2 Ηλεκτρισμός από πυρηνική ενέργεια	8
1.2.3 Ηλεκτρισμός από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.....	9
1.2.4 Πληθυσμός χωρίς τη δυνατότητα παροχής ηλεκτρικού ρεύματος.....	10
1.3 Το δίκτυο του ηλεκτρικού ρεύματος	12
1.3.1 Προοπτικές βελτίωσης του υπάρχοντος δικτύου	12
1.3.2 Καθημερινές απώλειες ενέργειας	13
1.4 Παραγωγή υδρογόνου	15
1.4.1 Υδρογόνο και οι νόμοι της φυσικής.....	15
1.4.2 Παραγωγή υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα.....	17
1.4.3 Παραγωγή υδρογόνου με χρήση πυρηνικής ενέργειας	18
1.4.4 Παραγωγή υδρογόνου με χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας....	18
1.4.4.1 Παραγωγή υδρογόνου με χρήση ηλεκτρικού ρεύματος.....	19
1.4.4.2 Παραγωγή υδρογόνου χωρίς τη χρήση ηλεκτρικού ρεύματος.....	20
1.5 Χρήση του υδρογόνου.....	22
1.6 Συμπεράσματα.....	25
Βιβλιογραφία	26
 2. Παραγωγή Υδρογόνου μέσω Ηλεκτρόλυσης του Νερού.....	28
2.1 Εισαγωγή.....	29
2.2 Θερμοδυναμική μελέτη της ηλεκτρόλυσης.....	29
2.3 Κινητική μελέτη της ηλεκτρόλυσης.....	33
2.4 Συσκευή ηλεκτρόλυσης.....	37

2.5	Πρόσφατες εξελίξεις στην αλκαλική ηλεκτρόλυση του νερού	41
2.5.1	Ηλεκτρόδια	41
2.5.2	Ηλεκτροκαταλυτικά Υλικά	42
2.5.3	Ηλεκτρολύτης και πρόσθετα	44
2.5.4	Διαχείριση των φυσαλίδων	44
2.6	Άλλα συστήματα ηλεκτρόλυσης του νερού	45
2.6.1	Συσκευή ηλεκτρόλυσης με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) ..	46
2.6.2	Συσκευή στερεών οξειδίων ηλεκτρόλυσης ατμού (SOSE)	48
2.7	Απόδοση ενός συστήματος ηλεκτρόλυσης	52
	Βιβλιογραφία	55
3.	Κυψελίδες καυσίμου PEM.....	60
3.1	Εισαγωγή.....	62
3.2	PEMFCs: Λειτουργικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα.....	63
3.3	Εφαρμογές των PEMFCs	65
3.3.1	Μέσα μεταφοράς	65
3.3.2	Αποκεντρωμένη παραγωγή ισχύος.....	66
3.3.3	Φορητές εφαρμογές	68
3.4	Οι κύριες προκλήσεις που αντιμετωπίζει τη τεχνολογία των PEMFCs.....	79
3.5	Μηχανισμοί υποβάθμισης των PEMFCs και στρατηγικές μείωσης τους.....	70
3.5.1	Δοκιμές υπό σταθερές συνθήκες και επιταχυνόμενες δοκιμές	71
3.5.2	Πολυμερική Μεμβράνη.....	73
3.5.2.1	Μηχανισμοί υποβάθμισης της πολυμερικής μεμβράνης.....	74
3.5.2.2	Στρατηγικές μείωσης της υποβάθμισης της μεμβράνης	77
3.5.3	Ηλεκτροκαταλυτικό Στρώμα.....	79
3.5.3.1	Μηχανισμοί υποβάθμισης του καταλυτικού στρώματος	79
3.5.3.2	Μείωση της υποβάθμισης του καταλυτικού στρώματος.....	82
3.5.4	Στρώμα Διάχυσης των Αερίων.....	84

3.5.4.1	Μηχανισμοί υποβάθμισης του στρώματος διάχυσης των αερίων.....	84
3.5.4.2	Μείωση της υποβάθμισης του στρώματος διάχυσης των αερίων	85
3.5.5	Διπολικοί Δίσκοι	86
3.5.5.1	Μηχανισμοί υποβάθμισης των διπολικών δίσκων	86
3.5.5.2	Στρατηγικές μείωσης της υποβάθμισης των διπολικών δίσκων	87
3.6	Επιμόλυνση των PEMFCs.....	90
3.6.1	Πηγές των μολυσματικών παραγόντων	90
3.6.2	Επιπτώσεις της επιμόλυνσης	92
3.6.3	Μέθοδοι μείωσης της επιμόλυνσης.....	95
3.7	Διαγνωστικά εργαλεία για την λειτουργία των PEMFCs.....	96
3.7.1	Ηλεκτροχημικές Τεχνικές	97
3.7.1.1	Καμπύλη ρεύματος-δυναμικού	97
3.7.1.2	Μέθοδος διακοπτόμενου ρεύματος.....	99
3.7.1.3	Ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης.....	100
3.7.1.4	Κυκλική βολταμετρία.....	103
3.7.1.5	Βολταμετρία απογύμνωσης του μονοξειδίου του άνθρακα	104
3.7.1.6	Βολταμετρία γραμμικής σάρωσης	106
3.7.2	Φυσικές και Χημικές Μέθοδοι.....	108
3.7.2.1	Μέτρηση της πτώσης πίεσης.....	108
3.7.2.2	Χρωματογραφία αερίων	108
3.7.2.3	Απεικόνιση νετρονίων.....	109
3.7.2.4	Μαγνητική τομογραφία.....	111
3.7.2.5	Οπτικά διαφανείς κυψελίδες καυσίμου.....	112
3.7.2.6	Χαρτογράφηση της θερμοκρασίας με υπέρυθρη ακτινοβολία.....	113
3.8	Συμπεράσματα.....	114
	Βιβλιογραφία.....	115

4. Καταλυτικά στρώματα χωρίς πλατίνα ή με χαμηλή περιεκτικότητα σε πλατίνα και μέθοδοι παρασκευής τους.....	129
4.1 Εισαγωγή.....	130
4.2 Ανοδικοί Καταλύτες.....	131
4.2.1 Καταλύτες με χαμηλή περιεκτικότητα σε πλατίνα	131
4.2.2 Καταλύτες χωρίς πλατίνα.....	135
4.3 Καθοδικοί καταλύτες	136
4.3.1 Καταλύτες με χαμηλή περιεκτικότητα σε πλατίνα	137
4.3.1.1 Κράματα από πλατίνα.....	137
4.3.1.2 Καταλύτες πυρήνα-κελύφους.....	139
4.3.2 Καταλύτες χωρίς πλατίνα.....	140
4.3.2.1 Μακροκυκλικές ενώσεις μετάλλων μετάπτωσης με βάση τις πορφυρίνες.....	140
4.3.2.2 Καρβίδια, νιτρίδια και οξείδια των μετάλλων μετάπτωσης.....	141
4.3.2.3 Χαλκογεννίτες μετάλλων μετάπτωσης.....	142
4.5 Πρόσφατες μέθοδοι παρασκευής των ηλεκτροκαταλυτών	143
4.5.1 Τροποποιημένες μέθοδοι λεπτού στρώματος.....	144
4.5.2 Μέθοδος ηλεκτρικής εναπόθεσης	146
4.5.3 Εναπόθεση καθοδικού διασκορπισμού	147
4.5.4 Εναπόθεση διπλής υποβοηθούμενης δέσμης ιόντων	150
4.5.5 Ηλεκτρολυτική εναπόθεση.....	151
4.5.6 Μέθοδος ηλεκτρικού ψεκασμού	153
4.5.7 Ηλεκτροφορητική εναπόθεση	154
4.5.8 Χημική εναπόθεση διαλύματος πλατίνας ή Sol-Gel Pt Application.....	155
4.5.9 Νανοδομημένοι ηλεκτροκαταλύτες	155
4.6 Συμπεράσματα.....	159
Βιβλιογραφία	161
Τελικά Συμπεράσματα και Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα.....	171

Κεφάλαιο 1^ο

Σχήμα 1.1 Παγκόσμιο ισοζύγιο ενέργειας για το 2007.....	2
Σχήμα 1.2 Η διαδικασία παραγωγής του ηλεκτρικού ρεύματος.....	5
Σχήμα 1.3 Παγκόσμια παραγωγή ηλεκτρισμού το 1973 και το 2008.....	7
Σχήμα 1.4 Καθημερινές απώλειες ενέργειας στους μετατροπείς AC/DC.....	14
Σχήμα 1.5 Αυτοκίνητο υδρογόνου που βασίζεται στη τεχνολογία των κυψελίδων καύσιμου.....	22
Σχήμα 1.6 Υβριδικό σύστημα παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος.....	23

Κεφάλαιο 2^ο

Σχήμα 2.1 Διάγραμμα Pourbaix για το νερό.....	31
Σχήμα 2.2 α) Συμβατικό κελί αλκαλικής ηλεκτρόλυσης; β) Προηγμένο κελί αλκαλικής ηλεκτρόλυσης με μηδενικό κενό; γ) Κελί όξινης ηλεκτρόλυσης με στερεό πολυμερή ηλεκτρολύτη (SPE).....	36
Σχήμα 2.3 Απόδοση μιας συμβατικής συσκευής ηλεκτρόλυσης σαν συνάρτηση του χρόνου.....	37
Σχήμα 2.4 Σχηματική αναπαράσταση ενός αλκαλικού ηλεκτρολυτικού κελιού....	38
Σχήμα 2.5 Ορολογία που χρησιμοποιείται στα ηλεκτρολυτικά κελιά και τα κελιά καυσίμου.....	39
Σχήμα 2.6 Απλοποιημένο διάγραμμα ενός συστήματος αλκαλικής ηλεκτρόλυσης του νερού.....	40
Σχήμα 2.7 Συστοιχία GenHy [®] 1000 ηλεκτρολυτικών κελίων PEM.....	46
Σχήμα 2.8 Κελί ηλεκτρόλυσης συνολικής επιφάνειας MEA 250 cm ² , με μεμβράνη Nafion 117 και ηλεκτρόδια μαύρης πλατίνας.....	47
Σχήμα 2.9 Σχηματική αναπαράσταση της αρχής λειτουργίας της ηλεκτρόλυσης ατμού με ηλεκτρολύτη στερεών οξειδίων.....	49
Σχήμα 2.10 Σχηματική αναπαράσταση ενός τυπικού συστήματος ηλεκτρόλυσης του νερού, με όλες τις επιμέρους συσκευές που χρησιμοποιούνται κατά τη διεργασία της ηλεκτρόλυσης.....	53

Κεφάλαιο 3^ο

Σχήμα 3.1 Φορητός υπολογιστής και κινητό τηλέφωνο που τροφοδοτούνται με κυψελίδες καυσίμου και βρίσκονται ήδη προς πώληση.....	68
Σχήμα 3.2 Βασικά δομικά στοιχεία μιας κυψελίδας καυσίμου τύπου PEM.....	93
Σχήμα 3.3 Σχηματική αναπαράσταση μιας ιδανικής καμπύλης πόλωσης.....	97
Σχήμα 3.4 Μεταβολή του παροδικού δυναμικού του κελιού έπειτα από τη διακοπή του ρεύματος.....	99
Σχήμα 3.5 Τυπικό φάσματα εμπίδησης μιας κυψελίδας καυσίμου τύπου PEM...	101
Σχήμα 3.6 (α) Τυπική σάρωση του δυναμικού μεταξύ των δύο ορίων σε σύγκριση με το χρόνο αυτή της σάρωσης; (β) Τυπικό βολταμογράφημα έντασης του ρεύματος έναντι του δυναμικού.....	103
Σχήμα 3.7 Τυπικό Βολταμογράφημα γραμμικής σάρωσης για διαφορετικές μεμβράνες.....	104
Σχήμα 3.8 Πειραματική διάταξη για την απεικόνιση των νετρονίων σε μια κυψελίδα καυσίμου.....	110
Σχήμα 3.9 Πειραματική διάταξη για τη μαγνητική τομογραφία μιας κυψελίδας καυσίμου.....	111
Σχήμα 3.10 Σχηματική απεικόνιση μια διαφανούς κυψελίδας καυσίμου τύπου PEM.....	112

Κεφάλαιο 4^ο

Σχήμα 4.1 Μέση τιμή ανά γραμμάριο των διαφόρων πολύτιμων μετάλλων για το 2010.....	131
Σχήμα 4.2 Μέγιστη πυκνότητας ισχύος μιας κυψελίδας καυσίμου PEM, με συνθήκες λειτουργίας $T_{\text{cell}}=80^{\circ}\text{C}$ and $P=1\text{ atm}$, και με αντίστοιχα φορτία σε πλατίνα: Pt/C: $250\text{ }\mu\text{gcm}^{-2}$ [15], PtRu/C: $260\text{ }\mu\text{gcm}^{-2}$ [15], PtMoO _x : $230\text{ }\mu\text{gcm}^{-2}$ [15], PtTiO _x : $120\text{ }\mu\text{gcm}^{-2}$	134
Σχήμα 4.3 Απεικόνιση της προετοιμασίας ενός καταλύτη πυρήνα-κελύφους Pd ₃ Fe@Pt/C.....	139
Σχήμα 4.4 (α) Σχηματική αναπαράσταση της δομής των cobalt-polypyrrole συνθετικών καταλυτών και (β) η αντίστοιχη δοκιμή αντοχής τους, όταν χρησιμοποιούνται στη κάθοδο μιας κυψελίδας καυσίμου PEM, στα 0.4 V.....	141
Σχήμα 4.5 Διάταξη ενός αντιδραστήρα καθοδικού διασκορπισμού	148

Σχήμα 4.6 Ένα κύβο-οκταεδρικό μοντέλο σωματιδίου για τον ηλεκτροκαταλύτη που αποτελείται από σωματίδια ρουθηνίου, με δισδιάστατες νησίδες πλατίνας στην επιφάνειά του.....	152
---	-----

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Κεφάλαιο 2^ο

Πίνακας 2.1 Σύγκριση των συστημάτων παραγωγής υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού.....	52
---	----

Κεφάλαιο 3^ο

Πίνακας 3.1 Σύνοψη των αποτελεσμάτων της βιβλιογραφίας από δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν υπό σταθερές συνθήκες λειτουργίας.....	72
Πίνακας 3.2 Σύνοψη των αποτελεσμάτων της βιβλιογραφίας από επιταχυνόμενες δοκιμές αντοχής.....	73
Πίνακας 3.3 Οι σημαντικότεροι μηχανισμοί αστοχίας των εξαρτημάτων των κυψελίδων καυσίμου τύπου PEM.....	89
Πίνακας 3.4 Σημαντικές προσμείξεις που εντοπίζονται κατά τη λειτουργία των κυψελίδων καυσίμου τύπου PEM.....	92
Πίνακας 3.5 Επίδραση των παραγόντων επιμόλυνσης στην κυψελίδα καυσίμου	94
Πίνακας 3.6 Συνοπτικός πίνακας με τις κυριότερες δυνατότητες και αδυναμίες των ηλεκτροχημικών τεχνικών.....	107
Πίνακας 3.7 Συνοπτικός πίνακας με τις κυριότερες δυνατότητες και αδυναμίες των φυσικών/χημικών μεθόδων.....	114

Κεφάλαιο 4^ο

Πίνακας 4.1 Σύνοψη των ηλεκτροκαταλυτών χωρίς πλατίνα για την οξείδωση του υδρογόνου.....	136
Πίνακας 4.2α Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των πιο πρόσφατων μεθόδων παρασκευής ηλεκτροκαταλυτών με χαμηλή περιεκτικότητα σε πλατίνα.....	157
Πίνακας 4.2β Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των πιο πρόσφατων μεθόδων παρασκευής ηλεκτροκαταλυτών με χαμηλή περιεκτικότητα σε πλατίνα.....	158

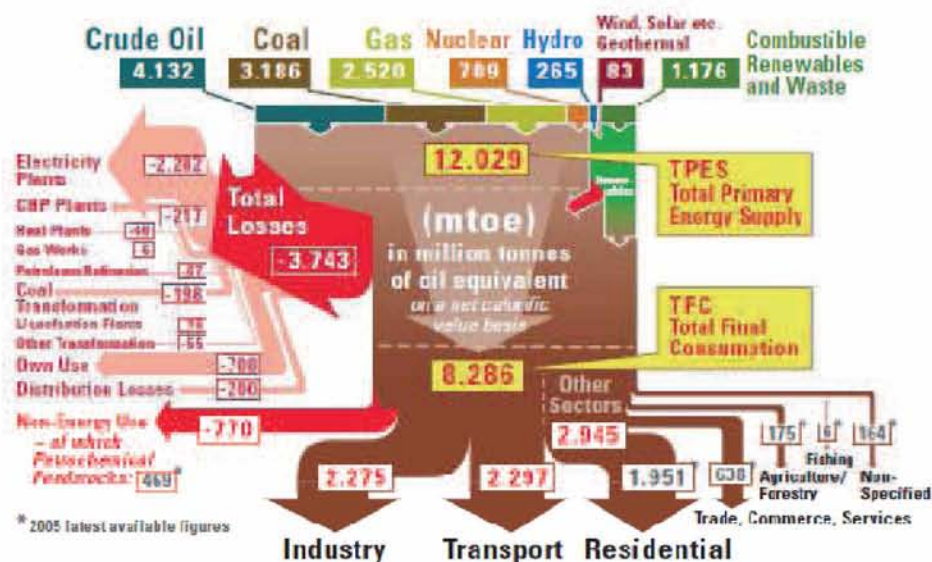
1.Εισαγωγή

Περιεχόμενα Κεφαλαίου:

1.1	Παγκόσμια παροχή και κατανάλωση ενέργειας.....	2
1.2	Διαδικασία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.....	4
1.2.1	Ηλεκτρισμός από ορυκτά καύσιμα.....	6
1.2.2	Ηλεκτρισμός από πυρηνική ενέργεια	8
1.2.3	Ηλεκτρισμός από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.....	9
1.2.4	Πληθυσμός χωρίς τη δυνατότητα παροχής ηλεκτρικού ρεύματος.....	10
1.3	Το δίκτυο του ηλεκτρικού ρεύματος	12
1.3.1	Προοπτικές βελτίωσης του υπάρχοντος δικτύου.....	12
1.3.2	Καθημερινές απώλειες ενέργειας	13
1.4	Παραγωγή υδρογόνου.....	15
1.4.1	Υδρογόνο και οι νόμοι της φυσικής	15
1.4.2	Παραγωγή υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα	17
1.4.3	Παραγωγή υδρογόνου με χρήση πυρηνικής ενέργειας	18
1.4.4	Παραγωγή υδρογόνου με χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.....	18
1.4.4.1	Παραγωγή υδρογόνου με χρήση ηλεκτρικού ρεύματος.....	19
1.4.4.2	Παραγωγή υδρογόνου χωρίς τη χρήση ηλεκτρικού ρεύματος.....	20
1.5	Χρήση του υδρογόνου	22
1.6	Συμπεράσματα	25
	Βιβλιογραφία	26

1.1 Παγκόσμια παροχή και κατανάλωση ενέργειας.

Το γεγονός ότι η παγκόσμια ενεργειακή οικονομία βασίζεται κατά κύριο λόγο σε μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας οδηγεί το παγκόσμιο «ενεργειακό ισοζύγιο» να βρίσκεται συνεχώς εκτός «ισορροπίας» (Σχήμα 1.1). Βεβαίως, αυτό δεν αποτελεί κάποια πρόσφατη εξέλιξη, αλλά ισχύει από τις απαρχές της εκβιομηχάνισης. Στην πραγματικότητα, η εκβιομηχάνιση τροφοδοτήθηκε από την εκμετάλλευση των ορυκτών καυσίμων. Αυτό που έχει επιτευχθεί μέχρι σήμερα είναι κατά κύριο λόγο η εκμετάλλευση των πρωτογενών πρώτων υλών όπως ο άνθρακας, το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο και η πυρηνική ενέργεια. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας χρησιμοποιούνται ελάχιστα, με εξαίρεση την υδροηλεκτρική ενέργεια. Ως γνωστόν, τα ορυκτά καύσιμα αναπτύσσονται μόνο κάτω από ειδικές περιβαλλοντικές συνθήκες, προϋποθέτοντας εκατομμύρια χρόνια ταφής, χημικών αντιδράσεων και υψηλών θερμοκρασιών. Σήμερα, εκμεταλλευόμαστε αυτόν τον ορυκτό πλούτο από το εσωτερικό της γης με υπερβολικά ταχύ ρυθμό, μεταβάλλοντας το περιβάλλον στο οποίο ζούμε σε παγκόσμιο επίπεδο. Το 88% του ενεργειακού εφοδιασμού το 2007 ήταν ορυκτής ή πυρηνικής προέλευσης.



Σχήμα 1.1 Παγκόσμιο ισοζύγιο ενέργειας για το 2007 [1].

Ως γνωστόν, μια ποσότητα που λαμβάνεται από μια μη ανανεώσιμη πηγή, εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα της σε ένα δεδομένο σύστημα, όπως για παράδειγμα τη γη. Αν η δυνατότητα αναπλήρωσης αυτής της ποσότητας είναι μικρή ή μηδενική,

τότε θα πρέπει να γίνει χρήση αυτής της ποσότητας κατά τρόπο που να διαρκέσει για μερικά δισεκατομμύρια χρόνια. Στο παρόν όμως ενεργειακό σύστημα μάλλον το αντίθετο γίνεται. Με την τρέχουσα ετήσια ζήτηση σε ορυκτά καύσιμα, τα αποδεδειγμένα αποθέματα αυτών θα εξαντληθούν μέσα στις επόμενες 3 έως 5 δεκαετίες. Το υπάρχον ενεργειακό σύστημα δεν είναι δεδομένο, αλλά έχει αυτή τη μορφή μόνο τα τελευταία 150 χρόνια. Όσο το κόστος των ορυκτών καυσίμων είναι χαμηλό και το κόστος του παραγόμενου ηλεκτρικού ρεύματος θα είναι χαμηλό. Αυτό συνεπάγεται ότι τα προτεινόμενα εναλλακτικά συστήματα δεν πρόκειται να βρουν άμεση εφαρμογή.

Το τέλος της εποχής του πετρελαίου αναμένεται σύντομα. Όσο οι πόροι μειώνονται, οι γεωτρήσεις γίνονται όλο και σε μεγαλύτερο βάθος. Οι γεωτρήσεις σε παρθένα μέρη βρίσκονται ακόμη υπό πολιτική αντιπαράθεση, ενώ υπάρχει η πρόθεση να επενδυθούν τεράστιες ποσότητες χρημάτων, ενέργειας και ανθρωπίνου δυναμικού για την εξαγωγή του πετρελαίου από την άμμο πίσσας (tar sand) και τον σχιστόλιθο, που βρίσκονται ως επί το πλείστον σε απομακρυσμένες περιοχές του Καναδά [6]. Και οι δύο διεργασίες είναι εξαιρετικά καταστροφικές για το περιβάλλον και η αποδοτικότητα τους τίθεται υπό αμφισβήτηση. Για παράδειγμα, χρειάζεται να δαπανηθούν 28 κυβικά μέτρα φυσικού αερίου και 4 βαρέλια νερού για την επεξεργασία 2 τόνων άμμου πίσσας, από τους οποίους θα παραχθεί ένα βαρέλι πετρέλαιο. Αυτή η δαπανηρή και ενεργοβόρα διαδικασία είναι βιώσιμη μόνο όταν η τιμή του βαρελιού του πετρελαίου ανέρχεται στα 65 δολάρια [1].

Όπως μπορεί κανείς να παρατηρήσει στο το σχήμα 1.1 υπάρχει μια αρκετά μεγάλη διαφορά μεταξύ της συνολικής πρωτογενούς παροχής ενέργειας (TPES) και της συνολικής τελικής κατανάλωσης (TFC). Τι όμως προκάλεσε αυτή τη διαφορά; Στην πραγματικότητα, το μεγαλύτερο μέρος αυτής της διαφοράς είναι απώλειες ενέργειας στους σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος. Οι σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος είναι μακράν οι χειρότεροι μετατροπείς ενέργειας παγκοσμίως, όπως και οι μεγαλύτεροι παραγωγοί αερίων του θερμοκηπίου (GHGs) και άλλων μη φιλικών εκπομπών προς το περιβάλλον. Το ποσό των απωλειών στους σταθμούς αυτούς παγκοσμίως είναι αξιοσημείωτο και ανέρχεται στους 2,282 εκατομμύρια τόνους ισοδυνάμου πετρελαίου (Mtoe) [1].

Αυτό το ποσοστό είναι από μόνο του αξιοσημείωτο, αλλά γίνεται ακόμα χειρότερο αν το συγκρίνουμε με την τελική κατανάλωση όλων των βιομηχανικών δραστηριοτήτων παγκοσμίως. Οι ενεργειακές απώλειες των σταθμών παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος είναι σχεδόν ίσες με την ενέργεια που καταναλώνεται από ολόκληρο τον βιομηχανικό τομέα (2,275 Mtoe) [1]. Αυτό σημαίνει ότι αν υπήρχε η δυνατότητα να κλείσει ολόκληρος ο βιομηχανικός τομέας παγκοσμίως, για ένα δεδομένο χρονικό διάστημα, θα υπήρχε η δυνατότητα εξοικονόμησης λιγότερης ενέργειας από αυτή που χάνεται στους σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος.

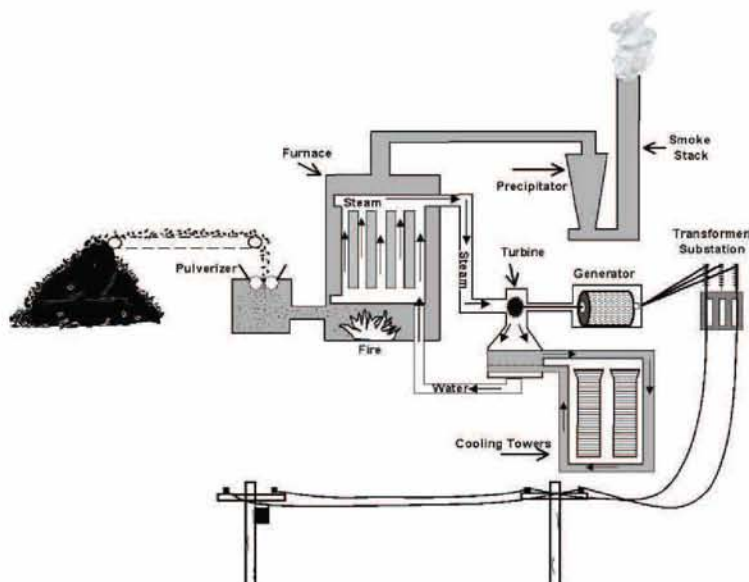
Ο λόγος που το συγκεκριμένο γεγονός δεν έχει λάβει σημαντικές διαστάσεις και δεν γίνεται προσπάθεια να μεταβληθεί αυτό το τόσο αναποτελεσματικό σύστημα είναι απλός. Οι μεγάλες πετρελαϊκές εταιρείες κερδίζουν δισεκατομμύρια ευρώ κάθε χρόνο και τα περιθώρια κέρδους τους αυξάνονται όταν η ζήτηση ξεπερνά την προσφορά. Εκτός αυτού, η εξερεύνηση νέων κοιτασμάτων πετρελαίου, η εξόρυξη αυτών και των υπάρχοντων και οι υπόλοιπες διεργασίες παραγωγής, θα πληρωθούν ούτως ή άλλως από τον καταναλωτή, με μοναδικό χαμένο τη φύση.

Δεν υπάρχει αμφιβολία, ότι καινοτόμες ιδέες για βιώσιμη παραγωγή ενέργειας υπάρχουν ήδη, αλλά οι περισσότερες από αυτές θεωρούνται πρακτικά αδύνατες και με μεγάλο κόστος. Αντί λοιπόν οι επιστήμονες να προσπαθούν να βελτιώσουν αυτές τις μεθόδους, δαπανούν πάρα πολύ χρόνο και χρήμα στο να διατηρήσουν το υπάρχον προβληματικό σύστημα. Προσπαθούν να βελτιώσουν την απόδοση των σταθμών παραγωγής ηλεκτρισμού που τροφοδοτείται από ορυκτά καύσιμα έτσι ώστε να παράγεται περισσότερη ενέργεια ανά μονάδα παραχθέντων αερίων του θερμοκηπίου. Αλλά ακόμα και έτσι το πρόβλημα παραμένει. Η προσφορά είναι πεπερασμένη και αυτό είναι ένα πρόβλημα που θα πρέπει να είμαστε προετοιμασμένοι να αντιμετωπίσουμε.

1.2 Διαδικασία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας

Ο ηλεκτρισμός είναι ένα σημαντικό συστατικό της διατήρησης της σύγχρονης ποιότητας της ζωής μας. Υπάρχει εύκολη πρόσβαση στο επί το πλείστον αξιόπιστο δίκτυο διανομής, χωρίς να λαμβάνεται υπόψη από που προέρχονται τα ηλεκτρόνια αυτά. Το 1881, στην πόλη Godalming του Ηνωμένου Βασιλείου, κατασκευάστηκε για πρώτη φορά ο πρώτος σταθμός παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος, για την παροχή

ηλεκτρικής ενέργειας στους καταναλωτές [7]. Η αρχή έγινε 50 χρόνια μετά την ανακάλυψη ηλεκτρομαγνητικής γεννήτριας από τον Faraday [8]. Ωστόσο, η διαδικασία παραγωγής της ηλεκτρικής ενέργειας δεν έχει αλλάξει πολύ από τότε.



Σχήμα 1.2 Η διαδικασία παραγωγής του ηλεκτρικού ρεύματος [3].

Το νερό θερμαίνεται σε ένα καυστήρα με την καύση ορυκτών καυσίμων (άνθρακα, πετρέλαιο, φυσικό αέριο, κτλ) για την παραγωγή ατμού, που στη συνέχεια τροφοδοτείται σε ένα στρόβιλο προκαλώντας την περιστροφή του (Σχήμα 1.2). Ο περιστρεφόμενος άξονας είναι συνδεδεμένος με μια γεννήτρια ηλεκτρικού ρεύματος, η οποία μετατρέπει τη μηχανική ενέργεια σε ηλεκτρική. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αυτής, το 60% την ενέργειας που εισάγεται στο σύστημα χάνεται αναντιστρέπτα. Οι απώλειες αποτελούνται από τις απώλειες καύσης, από τις απώλειες κατά τη μετατροπή του νερού σε ατμό, από τις απώλειες ακτινοβολίας, από τις μηχανικές απώλειες του στρόβιλου και της γεννήτριας, από τις απώλειες κατά την ψύξη του ατμού στους πύργους ψύξης και από άλλες απώλειες του συστήματος [9].

Το ηλεκτρικό ρεύμα που παράγεται στους σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος είναι εναλλασσόμενο ρεύμα (AC) με σχετικά χαμηλό δυναμικό, λόγω της μόνωσης στο εσωτερικό των ηλεκτρογεννητριών. Στη συνέχεια, το ηλεκτρικό ρεύμα αυτό υφίσταται ανόρθωση τάσης, μέσω μετασχηματιστών, πριν διαβιβαστεί στους υποσταθμούς που βρίσκονται εκατοντάδες χιλιόμετρα μακριά. Τελικά, το ρεύμα αφού περάσει πάλι μέσα από μετασχηματιστές για τον υποβιβασμό της τάσης του, πάλι

μέσω μετασχηματιστών, διανέμεται στις κατοικίες, τα εργοστάσια κτλ. Αναπόφευκτη συνέπεια της διανομής του ηλεκτρικού ρεύματος αποτελεί η απώλεια 10% της ενέργειας που μεταφέρεται μέσω αυτού, εξ' αιτίας των απωλειών κατά την μετάδοση. Σαφέστατα, το δίκτυο του ηλεκτρικού ρεύματος παίζει μεγάλο ρόλο στο συνολικό ποσοστό των απωλειών.

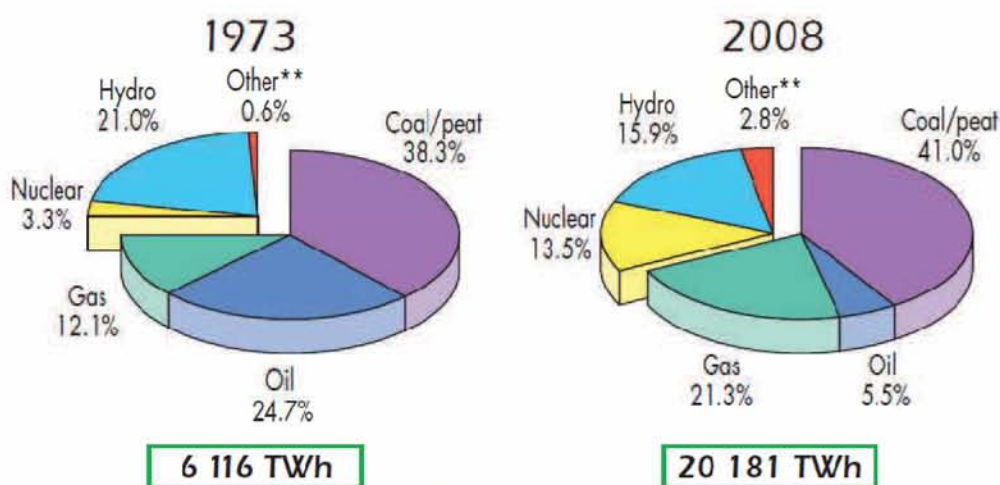
Κάτι που πρέπει οπωσδήποτε να γίνει σαφές είναι ότι πολλές από τις ηλεκτρικές συσκευές που χρησιμοποιούνται στην καθημερινότητα μας είναι υπερβολικά μη αποδοτικές, σπαταλώντας το μεγαλύτερο ποσοστό της ηλεκτρικής ενέργειας στην παραγωγή θερμότητας. Το πιο αντιπροσωπευτικό παράδειγμα είναι οι κοινές λάμπες πυρακτώσεως, στις οποίες μόνο το 5% της ηλεκτρικής ενέργειας μετατρέπεται σε φωτεινή ενέργεια, ενώ το υπόλοιπο 95% μετατρέπεται σε θερμότητα. Στην περίπτωση αυτή, η συνολική απόδοση του συστήματος παραγωγής, μεταφοράς, διανομής και χρήσης της ηλεκτρικής ενέργειας, είναι 2%. Οι απώλειες αυτές είναι αποδεκτές διότι ο χρήστης πληρώνει και αυτές τις απώλειες στο συνολικό λογαριασμό κατανάλωσης ηλεκτρικού ρεύματος.

Επιπλέον, ο καταναλωτής καλείται να πληρώσει το κόστος του καυσίμου που του αναλογεί, της εργασίας του ανθρωπίνου δυναμικού που σχετίζεται με την παραγωγή και διανομή του ηλεκτρικού ρεύματος, την απόσβεση της εγκατάστασης, όπως επίσης και το κόστος του δικτύου. Τα έσοδα των εταιρειών παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος είναι τεράστια, το ίδιο ισχύει και για τα κέρδη των εταιρειών αυτών. Είναι στο χέρι όλων μας να αντιληφθούμε την υπάρχουσα κατάσταση και να συνειδητοποιήσουμε ότι είναι η κατάλληλη στιγμή για την αλλαγή αυτής της τόσο μη αποδοτικής τεχνολογίας. Μέχρι τότε όμως υπάρχουν ακόμη πολλές προκλήσεις που καλούμαστε να αντιμετωπίσουμε με στόχο την αποδέσμευση από την τεχνολογία αυτή και τη σωτηρία του πλανήτη μας.

1.2.1 Ηλεκτρισμός από ορυκτά καύσιμα

Μεταξύ του 1973 και του 2008 η παγκόσμια παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας αυξήθηκε πάνω από 3 φορές, καθώς ο κόσμος έγινε περισσότερο εξαρτημένος από το ηλεκτρικό ρεύμα για την κάλυψη των αναγκών του (Σχήμα 1.3). Πάνω από το 80% της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας παγκοσμίως προέρχεται από ορυκτά καύσιμα [2]. Ο άνθρακας ήταν από πάντα η κυρίαρχη πρώτη ύλη για την παραγωγή του

ηλεκτρικού ρεύματος και αυτό δεν αναμένεται να μεταβληθεί στο ορατό μέλλον. Σύμφωνα με τα παγκόσμια πρότυπα είναι ακόμα η πιο προσβάσιμη, φτηνή και αξιόπιστη πρώτη ύλη. Ωστόσο, οι σταθμοί παραγωγής που χρησιμοποιούν τον άνθρακα ως καύσιμο είναι μακράν η μεγαλύτερη πηγή διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) αλλά και άλλων ρύπων που ευθύνονται για της παγκόσμια αύξηση της θερμοκρασίας, όπως το μεθάνιο (CH_4) και το μονοξείδιο του αζώτου (N_2O).



Σχήμα 1.3 Παγκόσμια παραγωγή ηλεκτρισμού το 1973 και το 2008 [2].

Η απόδοση των σταθμών ηλεκτροπαραγωγής που χρησιμοποιούν ορυκτά καύσιμα εξαρτάται από την ηλικία του σταθμού και τις τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται και δεν ξεπερνά το 30 – 38%. Δεν πρέπει να παραλείψουμε ότι υπάρχουν και καινούριες τεχνολογίες, όπως αυτή της υπερκρίσιμης καύσης κονιορτοποιημένου άνθρακα και της ολοκληρωμένης αεριοποίησης του άνθρακα σε συνδυασμένο κύκλο (IGCC), οι οποίες αυξάνουν την απόδοση στο 45% και 50% αντίστοιχα. Ωστόσο, η καταστροφή του περιβάλλοντος παραμένει η ίδια [10].

Η μόνη διαθέσιμη τεχνολογία για τη μείωση των εκπομπών σε διοξείδιο του άνθρακα είναι η σύλληψη και αποθήκευση του (CCS-Carbon dioxide Capture and Storage) σε υπόγειους ταμιευτήρες [11]. Παρόλα αυτά η μέθοδος αυτή δεν είναι άμοιρη προβλημάτων, που σχετίζονται με την έλλειψη χρηματοδότησης και των κατάλληλων υποδομών αλλά και η μειωμένη απόδοση, που όμως δεν είναι του παρόντος να αναπτύξουμε.

1.2.2 Ηλεκτρισμός από πυρηνική ενέργεια

Η μετατροπή της πυρηνικής ενέργειας σε ηλεκτρική είναι γνωστή εδώ και πολλές δεκαετίες. Οι πυρηνικοί σταθμοί ενέργειας χρησιμοποιούν ως καύσιμο το ραδιενεργό ουράνιο, το οποίο προέρχεται ως επί το πλείστον από τον Καναδά, το Καζακστάν και την Αυστραλία. Επίσης, χώρες όπως η Ναμίμπια, η Ρωσία, η Νιγηρία, το Ουζμπεκιστάν και οι Ηνωμένες Πολιτείες είναι σημαντικοί παραγωγοί της πολύτιμης αυτής πρώτης ύλης [12].

Κάποιοι θεωρούν ότι η πυρηνική ενέργεια είναι μια «καθαρή» πηγή ηλεκτρικού ρεύματος, δεδομένου ότι οι πυρηνικοί σταθμοί δεν παράγουν άμεσα CO₂ και άλλα αέρια του θερμοκηπίου. Παρόλα αυτά η λειτουργία των σταθμών πυρηνικής ενέργειας έχει τεράστιο αντίκτυπο στο περιβάλλον. Το σημαντικότερο μειονέκτημα είναι ότι τα πυρηνικά απόβλητα πρέπει να αποθηκευτούν για πολύ καιρό σε ειδικές εγκαταστάσεις, έτσι ώστε να μην υπάρχει κίνδυνος εκπομπής της ραδιενέργειας [13]. Το κόστος του ουρανίου είναι τεράστιο, πρώτον εξαιτίας της τεράστιας ποσότητας ενέργειας που μπορεί να εκλύσει κατά τη σχάση του, αλλά και επειδή η εξόρυξη, η επεξεργασία και η μεταφορά του είναι υπερβολικά δαπανηρή.

Αφού το ουράνιο χρησιμοποιηθεί στους πυρηνικούς αντιδραστήρες, αποθηκεύεται για περίπου 5 χρόνια σε ειδικούς υδάτινους ταμιευτήρες και έπειτα μεταφέρεται σε υπόγεια σπήλαια για μεσοπρόθεσμη αποθήκευση. Επί του παρόντος, δεν υπάρχουν ασφαλείς αποθηκευτικές εγκαταστάσεις για τη μόνιμη αποθήκευση των ραδιενεργών αποβλήτων. Το ζήτημα αυτό εγείρει σοβαρές ενστάσεις και επιφέρει σημαντικά προβλήματα. Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα αποτελεί η αποθηκευτική εγκατάσταση ASSE II που είχε χρησιμοποιηθεί ως αποθήκη ραδιενεργών αποβλήτων και κρίθηκε πρόσφατα ασταθής. 126,000 βαρέλια με ραδιενεργό υλικό χρειάζεται να μεταφερθούν σε διαφορετικό αποθηκευτικό χώρο, κάτι που θα κοστίσει 3.7 δισεκατομμύρια ευρώ [14].

Είναι σαφές ότι η πυρηνική ενέργεια μπορεί να επιφέρει τεράστια προβλήματα υγείας, γεγονός που συμφωνεί με την άποψη ότι μια τεχνολογία σαν αυτή μόνο «καθαρή» δεν μπορεί να χαρακτηριστεί. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι έστω και μια πολύ μικρή αποτυχία σε ένα πυρηνικό σταθμό μπορεί να προκαλέσει σοβαρές επιπτώσεις σε όλες τις μορφές ζωής του πλανήτη.

1.2.3 Ηλεκτρισμός από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

Η παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, αν και αποτελεί μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό της συνολικής παροχής ενέργειας, έχει εμφανίσει δραματική αύξηση τα τελευταία χρόνια. Οι πέντε βασικές μέθοδοι μετατροπής των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας σε ηλεκτρικό ρεύμα είναι οι εξής:

Υδροηλεκτρική ενέργεια: Η υδροηλεκτρική ενέργεια αποτελεί περίπου το 16% της παγκόσμιας παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος, σύμφωνα με τα στατιστικά δεδομένα του 2008 [2]. Η ενέργεια που μεταφέρεται από το κινούμενο νερό ή τις παλιρροιακές δυνάμεις χρησιμοποιείται για την περιστροφή ενός στρόβιλου, με τον άξονα του να είναι συνδεδεμένος με μία γεννήτρια παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος. Τα τελευταία χρόνια έχουν κατασκευαστεί νέοι τεράστιοι σταθμοί υδροηλεκτρικής ισχύος στην Κίνα και την Βραζιλία, με δυναμικότητα παραγωγής μεταξύ 14000 MW και 22500 MW. Παγκοσμίως, εγκατεστημένη ισχύς που φτάνει τα 770 GW ηλεκτρικής ισχύος, παρέχει περισσότερα από 3190 TWh υδροηλεκτρικής ισχύος το χρόνο.

Βιομάζα: Η βιομάζα προέρχεται από τα φυτά, αλλά επίσης και από γεωργικά απόβλητα και απόβλητα τροφίμων ή από ενεργειακές καλλιέργειες οι οποίες προορίζονται εξ' ολοκλήρου για την παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος. Η βιομάζα καίγεται απευθείας σε καυστήρες. Ο ατμός που παράγεται, με τη σειρά του κινεί ένα στρόβιλο. Μια άλλη διαδικασία είναι η αεριοποίηση της βιομάζας, κατά την οποία το παραγόμενο αέριο χρησιμοποιείται για τη παραγωγή ατμού και με τον τρόπο που περιγράφηκε παραπάνω για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος [15].

Γεωθερμική ενέργεια: Είναι η θερμική ενέργεια που προέρχεται από την επιφάνεια της γης ή το ζεστό εσωτερικό της. Η θερμότητα με τη μορφή ζεστού νερού ή ατμού τροφοδοτείται σε ένα στρόβιλο, ο οποίος είναι συνδεδεμένος με μια γεννήτρια η οποία παράγει ηλεκτρικό ρεύμα [16].

Αιολική ενέργεια: Παράγεται από τη μετατροπή της κινητικής ενέργειας του αέρα σε ηλεκτρική, χρησιμοποιώντας μεγάλα περιστρεφόμενα πτερύγια που ο άξονάς τους είναι συνδεδεμένος με μια γεννήτρια ηλεκτρικού ρεύματος [17].

Ηλιακή ενέργεια: Προέρχεται από την ενέργεια των ακτίνων του ηλιακού φωτός. Υπάρχουν δύο τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την μετατροπή της

ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρικό ρεύμα. Αυτές είναι τα φωτοβολταϊκά και συλλέκτες του ηλιακού φωτός (concentrated solar power) [18,19].

Αν και είναι αλήθεια ότι οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι φιλικές προς το περιβάλλον και μπορούν να θεωρηθούν «δωρεάν» και «πράσινες» με την πρώτη ματιά, εντούτοις απαιτούν τεράστια επένδυση σε γη, δημιουργώντας μη φιλικά προς το περιβάλλον ίχνη. Η επένδυση που χρειάζεται για την κατασκευή επικερδών σταθμών παραγωγής ποικίλει ανάλογα με το μέγεθος της εγκατάστασης. Είναι επίσης φανερό ότι το ηλεκτρικό ρεύμα από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας έχει σημαντικά μειονεκτήματα με τον τρόπο που χρησιμοποιούνται αυτές σήμερα. Πρώτα από όλα, εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η διαθεσιμότητα του νερού, του αέρα της ηλιακής ακτινοβολίας κτλ. Αυτή τη στιγμή, οι περισσότερες ανανεώσιμες πηγές χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος που τροφοδοτείται στο υπάρχον δίκτυο ηλεκτρικού ρεύματος. Ως εκ τούτου, μέχρι στιγμής οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας αντιμετωπίζονται όπως και οι συμβατικές. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο το δίκτυο, όχι μόνο πρέπει να βελτιωθεί αλλά και να γίνει πιο «έξυπνο». Το θέμα αυτό βρίσκεται σε ήδη σε πολιτικό προβληματισμό, ειδικά στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής. Το 2009 επενδύθηκαν πάνω από 3.4 δισεκατομμύρια δολάρια σε επιχορηγήσεις για την ανάπτυξη έξυπνων δικτύων και περίπου 615 εκατομμύρια δολάρια για την ανάπτυξη έξυπνων τεχνικών αποθήκευσης, παρακολούθησης και βιωσιμότητας [20].

Το ερώτημα λοιπόν είναι πλέον αν όντως το ηλεκτρικό δίκτυο είναι αναγκαίο. Το ζεστό νερό για παράδειγμα, μπορεί να παραχθεί απευθείας από ηλιακές θερμικές μονάδες ή την βιομάζα χωρίς την ανάγκη χρήσης ηλεκτρικού ρεύματος. Παρόλα αυτά, οι υπάρχουσες μέθοδοι χρήσης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας χρειάζεται να βελτιστοποιηθούν και να αναπτυχθούν νέα συστήματα για την αποδοτική χρήση τους.

1.2.4 Πληθυσμός χωρίς τη δυνατότητα παροχής ηλεκτρικού ρεύματος

Το ηλεκτρικό ρεύμα καταναλώνεται χωρίς να υπάρχει επίγνωση του γεγονότος ότι σε αυτό το σημείο το τρέχον ενεργειακό σύστημα βασίζεται σχεδόν αποκλειστικά σε πεπερασμένους ενεργειακούς πόρους. Αργά ή γρήγορα, νέες ιδέες

και τεχνολογίες θα πρέπει να τεθούν στο προσκήνιο για την παροχή της ενέργειας που απαιτεί ο αυξανόμενος παγκόσμιος πληθυσμός.

Η καθημερινότητα του σύγχρονου ανθρώπου είναι συνυφασμένη με την ύπαρξη του ηλεκτρικού ρεύματος. Μια απλή διακοπή ρεύματος μπορεί να οδηγήσει σε κατάρρευση του σύγχρονου τρόπου ζωής. Χωρίς αυτό πολλά από τα πράγματα που θεωρούνται δεδομένα σήμερα θα πρέπει να σταματήσουν να λειτουργούν. Η τηλεόραση, ο ηλεκτρονικός υπολογιστής, το ψυγείο, τα φώτα, το τηλέφωνο και ο θερμοσίφωνας είναι μόνο έξι από τις εκατομμύρια ηλεκτρικές συσκευές που έχουμε εντάξει στην καθημερινότητα μας και χωρίς αυτές ανατρέπεται ολόκληρο το πλαίσιο στο οποίο έχουμε βασίσει την ύπαρξή μας. Αλλά αν η ζωή χωρίς την παροχή του ηλεκτρικού ρεύματος ακούγεται σαν σενάριο επιστημονικής φαντασίας, θα πρέπει να αναλογιστούμε ότι πολλοί άνθρωποι στην Αφρική, την αναπτυσσόμενη Ασία και σε πολλά άλλα μέρη του κόσμου δεν έχουν πρόσβαση στο ηλεκτρικό ρεύμα. Ο διεθνής οργανισμός ενέργειας υπολόγισε ότι το 2008 ο αριθμός των ανθρώπων χωρίς τη δυνατότητα πρόσβασης στο ηλεκτρικό ρεύμα έφτασε τα 1.5 δισεκατομμύρια, αριθμός που αποτελεί το 22% του παγκόσμιου πληθυσμού. Περίπου το 85% του πληθυσμού αυτού ζει σε αγροτικές περιοχές. Στις περισσότερες περιπτώσεις, αυτοί οι άνθρωποι δεν έχουν καν πρόσβαση σε καθαρό νερό και αποχετευτικό σύστημα.

Η μεγαλύτερη μείωση της ενεργειακής ένδειας μέχρι στιγμής πραγματοποιήθηκε στην Κίνα και την ανατολική Ασία, όπου η αλματώδης άνθηση των οικονομιών οδήγησε τον αριθμό των ανθρώπων χωρίς ρεύμα να μειωθεί από τα 241 εκατομμύρια το 2001, στα 195 εκατομμύρια το 2008. Αν και το ποσοστό του παγκόσμιου πληθυσμού με πρόσβαση στο ηλεκτρικό ρεύμα αναμένεται να αυξηθεί τα επόμενα 20 χρόνια, ο διεθνής οργανισμός ενέργειας προβλέπει ότι θα υπάρχουν πάνω από 1 δισεκατομμύριο άνθρωποι στον πλανήτη χωρίς ρεύμα, το 2030 [2].

Ως εκ τούτου κοινός στόχος είναι η μείωση του αριθμού των ανθρώπων χωρίς πρόσβαση στο ηλεκτρικό ρεύμα μέχρι το 2030, με ακόμα μεγαλύτερο ρυθμό. Για να επιτευχθεί αυτό απαιτείται η ανάπτυξη και εφαρμογή ενός εναλλακτικού συστήματος που να συνδυάζει την αποκεντρωμένη χρησιμοποίηση όλων των διαθέσιμων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας ως πρωτογενείς πηγές. Ίσως ακόμα και με το υδρογόνο σαν κύριο φορέα ενέργειας.

1.3 Το δίκτυο του ηλεκτρικού ρεύματος

Το σημερινό παγκόσμιο δίκτυο ηλεκτρικού ρεύματος υψηλής τάσης προμηθεύει τους καταναλωτές με ηλεκτρική ισχύ που δημιουργείται ως επί το πλείστον σε κεντρικούς ηλεκτροπαραγωγικούς σταθμούς. Το δίκτυο αυτό θεωρείται ανεπαρκές και μη αποδοτικό και για το λόγο αυτό ένα μεγάλο μέρος της επιστημονικής κοινότητας έχει επικεντρωθεί στην αναβάθμιση και βελτίωση του. Η προσπάθεια αυτή υποστηρίζεται σε μεγάλο βαθμό από τις κυβερνήσεις με στόχο την επίτευξη ενεργειακής ανεξαρτησίας και την αντιμετώπιση της παγκόσμιας υπερθέρμανσης του πλανήτη.

1.3.1 Προοπτικές βελτίωσης του υπάρχοντος δικτύου

Η έννοια του έξυπνου δικτύου εμπεριέχει την παροχή ηλεκτρικής ενέργειας από τους προμηθευτές στους καταναλωτές, χρησιμοποιώντας αμφίδρομη ψηφιακή τεχνολογία για τον έλεγχο των συσκευών στα σπίτια των καταναλωτών, με στόχο την εξοικονόμηση ενέργειας, τη μείωση του κόστους, και την αύξηση της αξιοπιστίας και της διαφάνειας. Ηλεκτρονικές συσκευές που θα εξοπλίζουν κάποιες ενεργοβόρες ηλεκτρικές συσκευές, θα έχουν την δυνατότητα να μειώνουν την κατανάλωση ρεύματος σε περιόδους υψηλής ζήτησης ή χαμηλής προσφοράς. Για παράδειγμα, η προσαρμογή ηλεκτρονικών θερμοστατών θα επιτρέπει τον έλεγχο των ηλεκτρικών θερμοσιφώνων ή ακόμα και θα οδηγεί σε παύση της λειτουργίας τους σε περιόδους υψηλής ζήτησης. Η κυβέρνηση των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής προτίθεται να δαπανήσει 3.4 δισεκατομμύρια δολάρια για τον εκσυγχρονισμό του ηλεκτρικού της δικτύου. Η επένδυση αυτή θα ενισχυθεί και από ιδιωτικούς πόρους και υπολογίζεται ότι θα έχει σαν αποτέλεσμα μια συνολική βελτίωση του δικτύου αξίας 8 δισεκατομμυρίων δολαρίων [20].

Παρόμοιες πολιτικές και προγράμματα βρίσκονται υπό έρευνα και ανάπτυξη και σε άλλες χώρες (πχ. τη Γερμανία), με μοναδικό μειονέκτημα ότι η χρηματοδότηση είναι προς στιγμήν το κυρίαρχο πρόβλημα. Παγκοσμίως, η παραγωγή, διανομή και εκμετάλλευση της ηλεκτρικής ενέργειας ανήκει σε ελάχιστες εταιρείες, άλλες ιδιωτικές και άλλες κοινής ωφέλειας. Για παράδειγμα, στην Γερμανία οι εταιρείες αυτές είναι τέσσερεις. Στην Ελλάδα μια, η ΔΕΗ. Ωστόσο,

τελευταία έχει αυξηθεί η τάση παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από μικρότερους προμηθευτές.

Μια άλλη πρόκληση είναι η ενσωμάτωση της ηλεκτρικής ενέργειας που δημιουργείται από τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Παρόλο που η εγκατάσταση αιολικών πάρκων και υδροηλεκτρικών σταθμών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας δεν είναι και τόσο νέα, το υπάρχον δίκτυο δεν είναι ιδιαίτερα κατάλληλο για τις διακυμάνσεις αυτών των πηγών ενέργειας. Ωστόσο, τα μειονεκτήματα αυτά συχνά θα μπορούσαν να μετατραπούν σε πλεονεκτήματα μέσω κάποιας «έξυπνης» διαχείρισης της προσφοράς και ζήτησης.

Σήμερα, το πλεόνασμα που δημιουργείται στα αιολικά πάρκα αντιμετωπίζεται ως άχρηστο, αντί να χρησιμοποιηθεί ως εμπορικό αγαθό. Σε πολλές περιπτώσεις τα αιολικά πάρκα παύουν τη λειτουργία τους, έπειτα από εντολή των εταιρειών που τα διαχειρίζονται, αφού δεν μπορούν να αξιοποιήσουν την ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται σε μια δεδομένη χρονική στιγμή. Αντ' αυτού, εγκαταστάσεις φυσικού αερίου χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, όταν η ταχύτητα του ανέμου δεν αρκεί για την κάλυψη της απαιτούμενης ζήτησης. Αυτό όμως δεν είναι και η πιο αποδοτική και έξυπνη πολιτική.

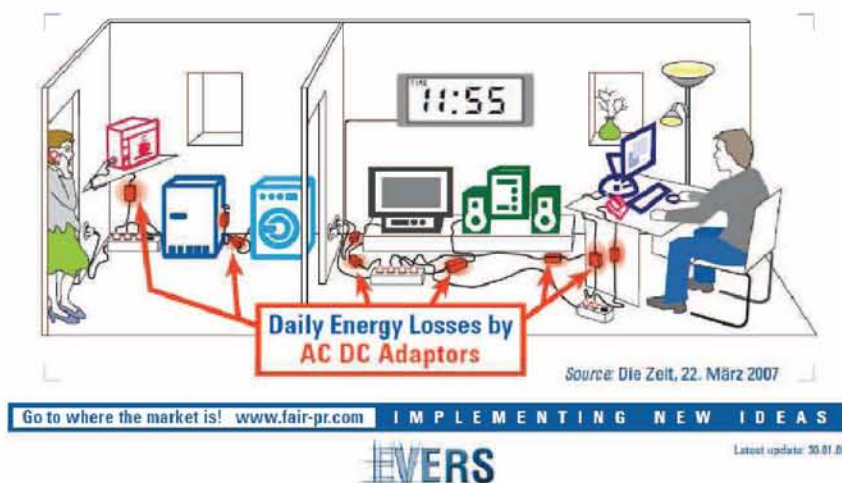
Στο τέλος, ο καταναλωτής θα κληθεί να πληρώσει την αντικατάσταση του υπάρχοντος συστήματος από κάποιο πιο αποδοτικό, ανεξάρτητα από ποιον θα γίνει η αναβάθμιση αυτή. Όμως το ερώτημα παραμένει. «Τι θα γίνει με τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας;» Είναι λογικό να κατασκευάζονται ακόμα περισσότερες γραμμές μεταφοράς της «πράσινης» αυτής ηλεκτρικής ενέργειας από τις απομακρυσμένες περιοχές όταν είναι δυνατό αυτή να παράγεται στο κέντρο του πληθυσμού; Ποιες όμως εναλλακτικές υπάρχουν; Η εναλλακτική είναι να χρησιμοποιούνται αυτές οι πηγές ενέργειας απευθείας εκτός του υπάρχοντος δικτύου ή με ελάχιστη πρόσβαση στο δίκτυο. Διαφορετικά, μπορούμε να τις χρησιμοποιήσουμε για την παραγωγή υδρογόνου, που θα λειτουργεί σαν φορέας αυτής της ενέργειας για να αντικαταστήσουμε το δίκτυο αυτό εντελώς.

1.3.2 Καθημερινές απώλειες ενέργειας

Παρά το γεγονός ότι το μεγαλύτερο ποσοστό απωλειών σε ενέργεια λαμβάνει χώρα στους σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής (περίπου 60% απώλειες σε ενέργεια), αλλά

και στο δίκτυο διανομής του ηλεκτρικού ρεύματος (περίπου 10%), υπάρχει ένα επίσης μεγάλο ποσοστό απωλειών σε ενέργεια σε συσκευές που χρησιμοποιούνται για την λειτουργία των περισσότερων ηλεκτρικών συσκευών καθημερινής χρήσης. Σε κάθε σπίτι υπάρχουν πάρα πολλές τέτοιες συσκευές, και υπολογίζονται σε πολλά τρισεκατομμύρια σε όλο τον κόσμο. Είναι γνωστές σαν εξωτερικοί φορτιστές για τα κινητά τηλέφωνα, τους φορητούς υπολογιστές κτλ. Οι περισσότερες ηλεκτρικές οικιακές συσκευές δεν θα δούλευαν χωρίς την χρήση αυτών των συσκευών. Κανείς δεν μιλάει για αυτές, διότι απλά υπάρχουν και λειτουργούν σε κάθε ηλεκτρική συσκευή και το θέμα με αυτές είναι ότι είναι υπερβολικά ενεργοβόρες. Φυσικά μιλάμε για τους μετατροπείς του εναλλασσόμενου ρεύματος σε συνεχές (AC/DC converters).

> Daily Energy Losses by AC DC Adaptors



Σχήμα 1.4 Καθημερινές απώλειες ενέργειας στους μετατροπείς AC/DC [1].

Σε κάθε γραφείο υπάρχουν περίπου 10 με 20 τέτοιες συσκευές και στα σπίτια υπάρχουν πάνω από 30 με 50. Όλες αυτές οι συσκευές έχουν μια και μόνο λειτουργία, να μετατρέπουν το υπάρχον εναλλασσόμενο ρεύμα των 220V και 50Hz σε συνεχές ρεύμα χαμηλού δυναμικού [21]. Ως υποπροϊόν, ένα μεγάλο ποσοστό της ηλεκτρικής ενέργειας μετατρέπεται σε θερμότητα. Για να αντικατασταθούν οι συσκευές αυτές θα πρέπει να μεταβληθεί η διαχείριση του ηλεκτρικού ρεύματος στις ηλεκτρικές συσκευές. Κάτι τέτοιο είναι δυνατό αν γίνει χρήση της τεχνολογίας των κυψελίδων καυσίμου. Οι συσκευές αυτές είναι σε θέση να καλύψουν τις ανάγκες σε ηλεκτρική

ενέργεια οποιασδήποτε συσκευής, παράγοντας απευθείας το ηλεκτρικό ρεύμα χαμηλού δυναμικού που απαιτείται εν τέλει για την λειτουργία της. Το πλεονέκτημα αυτής της χρήσης είναι πλέον προφανές. Τέλος στις απώλειες των σταθμών ηλεκτροπαραγωγής, τέλος στις απώλειες διανομής του ηλεκτρικού ρεύματος και τέλος στις απώλειες από την μετατροπή του ηλεκτρικού ρεύματος σε συνεχές. Αν επιπλέον υπολογίσει κανείς ότι οι κυψελίδες καυσίμου επιτυγχάνουν και μεγαλύτερες αποδόσεις στη μετατροπή της ενέργειας, τότε είναι πασιφανές ότι χρησιμοποιώντας το υδρογόνο που θα παράγεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, στις κυψελίδες καυσίμου οι ενεργειακές απώλειες μειώνονται στο ελάχιστο, με μεγάλο κερδισμένο το περιβάλλον. Οι μέθοδοι παρασκευής του υδρογόνου παρουσιάζονται στην συνέχεια.

1.4 Παραγωγή υδρογόνου

Η νέα μεγάλη πρόκληση που αντιμετωπίζει ένα μεγάλο μερίδιο της επιστημονικής κοινότητας είναι η παραγωγή του υδρογόνου. Το αέριο υδρογόνο, με πυκνότητα 0.0837 kg/m^3 , μπορεί να βρεθεί με μεγάλη δυσκολία στον πλανήτη. Με περίπου 7% τις πυκνότητας του αέρα, μπορεί εύκολα να ξεφύγει από την βαρυτική έλξη της Γής. Ωστόσο, σε χημική ένωση με το οξυγόνο, σχηματίζοντας νερό, ή σε χημική ένωση με οργανική μάζα, όπως η βιομάζα, ο άνθρακας και το πετρέλαιο, υπάρχει σε τεράστιες ποσότητες στη γη, γεγονός που καθιστά την παραγωγή του δυνατή με διάφορες μεθόδους [22].

1.4.1 Υδρογόνο και οι νόμοι της φυσικής

Η ατομική δομή του υδρογόνου αποτελείται από ένα και μόνο πρωτόνιο και ένα και μόνο ηλεκτρόνιο, γεγονός που το καθιστά το ελαφρότερο και πιο απλό στοιχείο στη φύση. Είναι ένα άχρωμο, άοσμο, άγευστο αέριο, που μετά το ήλιο έχει το χαμηλότερο σημείο βρασμού (-252.9°C) και το δεύτερο χαμηλότερο σημείο πήξεως (-259.3°C), από όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα [22].

Το υδρογόνο είναι ένας φορέας ενέργειας, όπως το ηλεκτρικό ρεύμα, και όχι μια πρωταρχική πηγή ενέργειας. Έτσι θα πρέπει να παραχθεί από κάποια άλλη πηγή ενέργειας. Αυτή η μετατροπή δεν είναι προφανώς 100% αποδοτική, δεδομένου ότι κάποιο ποσοστό μετατρέπεται πάντα σε θερμότητα, η οποία διαχέεται στην

ατμόσφαιρα και δεν μπορεί πλέον να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή έργου. Η θερμότητα, η ηλεκτρική ενέργεια, ή η χημική ενέργεια μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή του υδρογόνου από διάφορες ενώσεις. Αλλά μόνο οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας μπορούν να χρησιμοποιηθούν για αυτόν το σκοπό, ούτως ώστε το υδρογόνο αυτό να θεωρηθεί ως καθαρός και «πράσινος» φορέας ενέργειας. Η ηλεκτρόλυση, η οποία χρησιμοποιεί συνεχές ρεύμα για να διαχωρίσει το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο, θα μπορούσε να είναι μια πιθανή τεχνολογία για την παραγωγή υδρογόνου, χωρίς μόλυνση του περιβάλλοντος. Παρόλα αυτά το σημαντικότερο μειονέκτημα της ηλεκτρόλυσης είναι ότι απαιτεί τεράστια ποσά ηλεκτρικής ενέργειας. Σε ένα ιδανικό σύστημα, απαιτούνται 3.9 kWh ηλεκτρικής ενέργειας και ένα λίτρο καθαρού νερού, για τη παραγωγή 0.111kg υδρογόνου. Ωστόσο, οι τυπικές εμπορικές συσκευές ηλεκτρόλυσης του νερού έχουν απόδοση που κυμαίνεται μεταξύ 56 και 73%, το οποίο αντιστοιχεί σε 5.6kWh ηλεκτρικού ρεύματος για την παραγωγή 0.111kg υδρογόνου, από 1 λίτρο νερό. Σε αυτούς του υπολογισμούς η ενέργεια που χάνεται κατά την παραγωγή της ηλεκτρικής ενέργειας δεν συμπεριλαμβάνεται.

Ο διαχωρισμός του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο, είναι μια αντιστρεπτή διαδικασία. Τα δύο αυτά αέρια μπορούν να αντιδράσουν σχηματίζοντας νερό, χρησιμοποιώντας μια κυψελίδα καυσίμου, με την ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας ως υποπροϊόντα. Αλλά εδώ είναι και η παγίδα: τα 0.111kg υδρογόνου περιέχουν 3.7 kWh ενέργειας που μπορεί να μετατραπεί σε 1.8kWh ηλεκτρικής ενέργειας, μέσω μιας κυψελίδας καυσίμου. Είναι φανερό ότι η χρήση του ηλεκτρικού ρεύματος για τον διαχωρισμό του νερού προς σχηματισμό υδρογόνου και οξυγόνου και η εκ νέου ένωση τους για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος δείχνει να μην είναι αποδοτική διαδικασία. Η ενέργεια που απαιτείται για την παραγωγή του υδρογόνου θα είναι πάντα μεγαλύτερη από την ενέργεια που μπορεί κάποιος να πάρει από τη χρήση του. Επιπλέον, αν το ηλεκτρικό ρεύμα που απαιτείται από τη συσκευή ηλεκτρόλυσης προέρχεται από ορυκτά καύσιμα δεν προσδίδει κανένα πλεονέκτημα έναντι του ηλεκτρικού ρεύματος που παράγεται απευθείας από τα ορυκτά καύσιμα. Αυτή τη στιγμή μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού παράγεται μόνο το 4% της συνολικής ποσότητας υδρογόνου παγκοσμίως. Την ηλεκτρόλυση του νερού, τις τεχνικές και τα

συστήματα που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή υδρογόνου θα έχουμε τη δυνατότητα να τα δούμε στη συνέχεια διεξοδικότερα σε επόμενα κεφάλαια. Στην ενότητα που ακολουθεί παρουσιάζονται και αναλύονται και άλλες διεργασίες που μπορεί να χρησιμοποιούν ή όχι το ηλεκτρικό ρεύμα για την παραγωγή υδρογόνου.

1.4.2 Παραγωγή υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα

Η παγκόσμια παραγωγή υδρογόνου ανέρχεται στα 45 εκατομμύρια τόνους (περίπου 500 εκατομμύρια κυβικά μέτρα) το χρόνο, επιτυγχάνοντας πωλήσεις ύψους 28 δισεκατομμυρίων δολαρίων. Το υδρογόνο αυτό χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον στη βιομηχανία παραγωγής λιπασμάτων και μετάλλων [23]. Ωστόσο, η κυριότερη χρήση του γίνεται στη διύλιση του αργού πετρελαίου για την παραγωγή της βενζίνης, που τροφοδοτεί με ενέργεια το υπάρχον σύστημα μεταφορών. Αν και η πιο απλή μέθοδος παραγωγής του υδρογόνου είναι η ηλεκτρόλυση του νερού, παρόλα αυτά η κύρια μέθοδος που χρησιμοποιείται σήμερα για τη παραγωγή του είναι η αναμόρφωση του φυσικού αερίου, του πετρελαίου, ή του άνθρακα. Η μέθοδος αυτή δεν απαιτεί μεγάλη ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας, όπως η ηλεκτρόλυση, αλλά απαιτεί τεράστιες ποσότητες νερού και θερμότητας.

Η αναμόρφωση είναι μια χημική διεργασία κατά την οποία ορυκτά καύσιμα που περιέχουν υδρογόνο, αντιδρούν παρουσία υδρατμού και/ή οξυγόνου για την παραγωγή αερίων πλούσιων σε υδρογόνο και οξειδίων του άνθρακα. Όταν εφαρμόζεται σε στερεά καύσιμα, όπως ο άνθρακας, η διεργασία αναμόρφωσης ονομάζεται αεριοποίηση. Το πλούσιο σε υδρογόνο αέριο μίγμα που προκύπτει, χρειάζεται τουλάχιστον δύο διεργασίες καθαρισμού (purification processes), για την αφαίρεση ενώσεων του αζώτου, του διοξειδίου του άνθρακα, του μονοξειδίου του άνθρακα και άλλων ενώσεων του αρχικού καυσίμου. Ωστόσο η εφικτότητα της χρήσης αναμορφωμένων καυσίμων στις κυψελίδες καυσίμου, βρίσκεται ακόμα υπό διερεύνηση. Το σημαντικότερο πρόβλημα εστιάζεται στις πολύ μικρές ποσότητες προσμείξεων που υπάρχουν πάντα στο υδρογόνο που παράγεται με την αναμόρφωση ορυκτών καυσίμων. Αν και οι ποσότητες αυτές είναι απειροελάχιστες, είναι παρόλα αυτά ικανές να παρεμποδίσουν την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας στις κυψελίδες καυσίμου, αφού ευθύνονται για τη δηλητηρίαση του καταλυτικού στρώματος της ανόδου.

Η συνολική απόδοση της διεργασίας της αναμόρφωσης εξαρτάται τόσο από το καύσιμο, όσο και από τη θερμοκρασία που χρησιμοποιείται. Οι συσκευές αναμόρφωσης υψηλών θερμοκρασιών αγγίζουν αποδόσεις της τάξης του 65%, ενώ οι συσκευές αναμόρφωσης της μεθανόλης, χαμηλών θερμοκρασιών έχουν απόδοση που φτάνει τα 70 με 75%. Η αναμόρφωση των ορυκτών καυσίμων με χρήση ατμού, είναι αυτή τη στιγμή η πιο φτηνή μέθοδος για την παραγωγή υδρογόνου, και η μόνη που μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποδοτικά σε μεγάλη κλίμακα. Για το λόγο αυτό το υδρογόνο που παράγεται με τη μέθοδο αυτή φτάνει το 96% της παγκόσμιας παραγωγής. Τα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι ότι η συγκεκριμένη διαδικασία έχει ως αποτέλεσμα την έκλυση στην ατμόσφαιρα τεράστιων ποσοτήτων αερίων του θερμοκηπίου, χρησιμοποιεί μη ανανεώσιμα καύσιμα, όπως επίσης και εισάγει επιπρόσθετες απώλειες στην μετατροπή των ορυκτών καυσίμων σε ενέργεια.

1.4.3 Παραγωγή υδρογόνου με χρήση πυρηνικής ενέργειας

Το κυρίαρχο πρόβλημα της αναμόρφωσης των ορυκτών καυσίμων είναι η παραγωγή αερίων του θερμοκηπίου. Το πρόβλημα αυτό θα μπορούσε να αποφευχθεί αν χρησιμοποιούνταν η πυρηνική ενέργεια για την παραγωγή του υδρογόνου. Η πυρηνική ενέργεια μπορεί να παράγει τεράστιες ποσότητες ηλεκτρικής ενέργειας που με τη σειρά τους μπορούν εν δυνάμει να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού [24].

Μια εναλλακτική προσέγγιση είναι η παραγωγή υδρογόνου από την πυρηνική θερμική ενέργεια. Η αντικατάσταση της ηλεκτρικής ενέργειας από τη θερμική ενέργεια, δίνει λίγο μεγαλύτερη απόδοση, διότι απλώς μετατρέπει τη θερμική ενέργεια σε χημική με την παραγωγή υδρογόνου. Αυτή η διεργασία βρίσκεται υπό διερεύνηση από την δεκαετία του 1970, ωστόσο, έχει λάβει χώρα μόνο σε εργαστηριακό επίπεδο και όχι σε εμπορική κλίμακα. Παρόλα αυτά το πρόβλημα της διάθεσης και αποθήκευσης των ραδιενεργών αποβλήτων παραμένει, καθιστώντας τη διαδικασία όχι και τόσο δελεαστική παρά τα πλεονεκτήματα της έναντι της προηγούμενης μεθόδου.

1.4.4 Παραγωγή υδρογόνου με χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας

Κοινός στόχος ενός μεγάλου μέρους της επιστημονικής κοινότητας είναι η παραγωγή υδρογόνου χωρίς τη χρήση ορυκτών καυσίμων ή της πυρηνικής ενέργειας.

Το σημαντικότερο πλεονέκτημα αυτής της αποδέσμευσης από τα ορυκτά καύσιμα ακόμα και σε αυτόν τον τομέα είναι, όπως επικρατεί να λέγεται από πολλούς, η σωτηρία του πλανήτη. Ήδη από την δεκαετία του 1970, πάρα πολλοί επιστήμονες επικεντρώθηκαν στην ανάπτυξη νέων μεθόδων, αποδοτικών ή μη για την παραγωγή υδρογόνου, χωρίς όμως την παραγωγή αερίων του θερμοκηπίου ή άλλων ρυπαντών, όπως τα ραδιενεργά απόβλητα, αλλά και άλλων μη φιλικών προς το περιβάλλον εκπομπών, όπως οξείδια του θείου και του αζώτου. Οι τεχνολογίες που αναπτύχθηκαν βασίστηκαν κατά κόρον στην εκμετάλλευση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας για την παραγωγή του αέριου υδρογόνου. Αυτή τη στιγμή οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούν αυτές τις μορφές ενέργειας για την παραγωγή του υδρογόνου χωρίζονται σε αυτές που κάνουν χρήση ηλεκτρικής ενέργειας και σε αυτές που δεν χρησιμοποιούν το ηλεκτρικό ρεύμα.

1.4.4.1 Παραγωγή υδρογόνου με χρήση ηλεκτρικού ρεύματος

Η σκέψη πίσω από την αξιοποίηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας για την παραγωγή υδρογόνου είναι απλή. Τόσο οι ανεμογεννήτριες, όσο και τα φωτοβολταϊκά παράγουν συνεχές ρεύμα. Το συνεχές αυτό ρεύμα μπορεί εν συνεχεία να χρησιμοποιηθεί σε μια συσκευή ηλεκτρόλυσης για την παραγωγή υδρογόνου, και αυτό να χρησιμοποιηθεί σε μια συστοιχία κυψελίδων καυσίμου για την παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος. Η σκέψη αυτή έχει πολλά πλεονεκτήματα. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα είναι ότι ο καταναλωτής έχει με αυτόν τον τρόπο ηλεκτρικό ρεύμα ακόμα και κατά τη διάρκεια της νύχτας, όπου τα φωτοβολταϊκά δεν παράγουν πλέον ηλεκτρική ενέργεια, όπως επίσης και τις ώρες όπου η ταχύτητα του ανέμου δεν επαρκεί για την κάλυψη των ενεργειακών του αναγκών. Συστήματα που να κάνουν χρήση αυτής της λογικής βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στις μέρες μας, κυρίως σε ερευνητικό επίπεδο και σε μικρότερο βαθμό σε εμπορικό, αφού βρίσκονται προς στιγμήν στο στάδιο της ανάπτυξης. Το δεύτερο πλεονέκτημα είναι ότι πρόκειται για ένα σύστημα αποδεσμευμένο εντελώς από τα ορυκτά καύσιμα. Τρίτον, οι απώλειες παραγωγής, διανομής και μετατροπής σε εναλλασσόμενο ρεύμα πλέον δεν υφίστανται, ή είναι πολύ μικρές. Απομακρυσμένες περιοχές που έως τώρα δεν είχαν πρόσβαση στο δίκτυο διανομής του ηλεκτρικού ρεύματος μπορούν πλέον να τροφοδοτηθούν με ηλεκτρική ενέργεια κάνοντας εφαρμογή παρόμοιων συστημάτων.

Απομακρυσμένες κατοικίες, κεραίες μετάδοσης σημάτων και φάρoi είναι από τα πιο αντιπροσωπευτικά παραδείγματα τέτοιων περιπτώσεων. Ήδη στην Καλιφόρνια των Ηνωμένων πολιτειών υβριδικά συστήματα παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος βρίσκονται σε λειτουργία, αλλά περισσότερο σε ερευνητικό στάδιο ακόμη.

Η παραγωγή υδρογόνου με χρήση του ηλεκτρικού ρεύματος που προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας δεν σταματάει εκεί. Σε προηγούμενο κεφάλαιο αναφέρθηκε ότι ένα σημαντικό πρόβλημα των αιολικών πάρκων, των φωτοβολταϊκών πάρκων αλλά και των υδροηλεκτρικών σταθμών είναι ότι υπερβαίνουν τις απαιτήσεις σε ηλεκτρικό ρεύμα αρκετές φορές και για μεγάλα χρονικά διαστήματα της ημέρας, με αποτέλεσμα να διακόπτεται η λειτουργία τους, μη μπορώντας να διοχετεύσουν το ρεύμα που παράγουν, αφού η ζήτηση είναι χαμηλή. Θα μπορούσε λοιπόν αυτό το ρεύμα να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης και στη συνέχεια αυτό να χρησιμοποιηθεί τις ώρες που η ζήτηση ξεπεράσει την προσφορά. Έτσι όχι μόνο βελτιστοποιείται το σύστημα, αφού γίνεται πιο αποδοτικό, αλλά και παράγεται μια μεγάλη ποσότητα υδρογόνου, κατ' ουσίαν με μηδενικό κόστος, αφού η ενέργεια που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του δεν αποτελεί εμπορικό αγαθό έτσι και αλλιώς αφού δεν χρησιμοποιείται. Ένα τέτοιο σύστημα έχει ξεκινήσει από την εταιρεία Enetrag AG η οποία παράγει ηλεκτρικό ρεύμα αποκλειστικά με χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Η συγκεκριμένη εταιρεία έχει εγκαταστήσει 400 ανεμογεννήτριες, που παράγουν 1.35 δισεκατομμύρια kWh ηλεκτρικού ρεύματος ετησίως και μπορούν να καλύψουν της απαιτήσεις σε ενέργεια ενός εκατομμυρίου ανθρώπων. Η πρόθεση της εταιρείας αυτής είναι να παράγει με αυτό το ρεύμα υδρογόνο που θα διοχετεύεται σε σταθμούς διανομής και θα χρησιμοποιείται από τα μέσα μεταφοράς (αυτοκίνητα υδρογόνου και άλλα μέσα μαζικής μεταφοράς με βασικό καύσιμο το υδρογόνο) [25].

1.4.4.2 Παραγωγή υδρογόνου χωρίς τη χρήση ηλεκτρικού ρεύματος

Αν και οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας σε συνδυασμό με την ηλεκτρόλυση του νερού θα μπορούσαν να εξαλείψουν την εξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα, απαιτούν παρόλα αυτά την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε πρώτη φάση. Η συνολική απόδοση αυτών των συστημάτων είναι παρόλα αυτά μειωμένη.

Εναλλακτικές μέθοδοι παραγωγής του υδρογόνου χωρίς την απαίτηση σε ηλεκτρικό ρεύμα περιλαμβάνουν τις εξής μεθόδους:

1. Φωτοηλεκτροχημική σύνθεση του υδρογόνου (PEC): Τα συστήματα της φωτοηλεκτροχημικής σύνθεσης του υδρογόνου χρησιμοποιούν το ηλιακό φως για την παραγωγή επαρκούς ενέργειας για τον διαχωρισμό του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο [26]. Το πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής έναντι της ηλεκτρόλυσης είναι η απουσία του δικτύου διανομής της ηλεκτρικής ενέργειας και κατά συνέπεια η απουσία των απωλειών που σχετίζονται με αυτό.

2. Βιολογική φωτολυτική σύνθεση του υδρογόνου: Ένας άλλος τρόπος για την απευθείας χρήση της ηλιακής ενέργειας με στόχο την παραγωγή υδρογόνου είναι η εκμετάλλευση κάποιων μικροάλγεων και φωτοσυνθετικών βακτηριδίων που μερικές φορές χρησιμοποιούν την φωτοσύνθεση για την παραγωγή υδρογόνου, αντί για γλυκόζη και οξυγόνο [27]. Ωστόσο, η μέθοδος αυτή βρίσκεται ακόμα υπό διερεύνηση και δεν μπορεί κανείς να ισχυριστεί με τα σημερινά δεδομένα ότι θα βρει εφαρμογή στο άμεσο μέλλον.

3. Μετατροπή της βιομάζας και των αποβλήτων: Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί μέσω πυρόλυσης ή αναερόβιας ζύμωσης της βιομάζας. Ως βιομάζα μπορούν να χρησιμοποιηθούν αγροτικά κατάλοιπα και απόβλητα, συμπεριλαμβανομένων των πλαστικών και των λιπαντικών. Η μέθοδος αυτή βρίσκεται σε εφαρμογή, κυρίως για την παραγωγή βιοαερίου, αλλά μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την παραγωγή καθαρού υδρογόνου [28].

4. Ηλιακός θερμικός διαχωρισμός του νερού: Το νερό συνήθως αποσυντίθεται σε υδρογόνο και οξυγόνο σε θερμοκρασίες άνω των 2500°C. Οι ερευνητές έχουν δείξει ότι η υψηλή συγκέντρωση του ηλιακού φωτός μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή αυτών των θερμοκρασιών. Ωστόσο, μπορούν να χρησιμοποιηθούν καταλύτες για τη μείωση αυτών των θερμοκρασιών ακόμα και στους 800 με 1200°C. Η εν λόγω υψηλής θερμοκρασίας και ροής θερμοχημική διεργασία που τροφοδοτείται από την ηλιακή ακτινοβολία είναι μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία για την φιλική προς το περιβάλλον παραγωγή υδρογόνου [29].

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονίσουμε ότι όλες οι παραπάνω μέθοδοι βρίσκονται ακόμη στο στάδιο της έρευνας και έχουν την δυνατότητα να παράγουν

μόνο μικρές ποσότητες υδρογόνου. Όμως με τη περεταίρω έρευνα και ανάπτυξη οι μέθοδοι αυτοί θα βελτιστοποιηθούν, το κόστος τους θα μειωθεί και θα επιτευχθεί η παραγωγή του υδρογόνου που απαιτείται για εμπορική χρήση, χωρίς εξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα.

1.5 Χρήση του υδρογόνου

Τις τελευταίες τρεις δεκαετίες έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για την εμπορευματοποίηση του υδρογόνου ως καύσιμο και των κυψελίδων καυσίμου ως εναλλακτικά συστήματα μετατροπής της ενέργειας. Ιδιαίτερα από τη δεκαετία του 1990 και έως σήμερα, σημαντικός χρόνος και χρήμα έχουν επενδυθεί από την βιομηχανία και ολόκληρη της επιστημονική κοινότητα προς αυτή τη κατεύθυνση. Κυβερνητικά προγράμματα στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής, την Ιαπωνία και την Ευρώπη έχουν υποστηρίξει αυτή την πρόοδο. Αλλά μέχρι στιγμής η εμπορευματοποίηση σε ευρεία κλίμακα τόσο του υδρογόνου όσο και των κυψελίδων καυσίμου δεν έχει επιτευχθεί στο βαθμό που αναμενόταν πριν 2 δεκαετίες. Αλλά όπως έχει επικρατήσει να λέγεται στους κύκλους που ασχολούνται με τα ενεργειακά συστήματα, οι μεταβολές στην πολιτική και στη λειτουργία των ενεργειακών συστημάτων απαιτεί πολύ χρόνο.

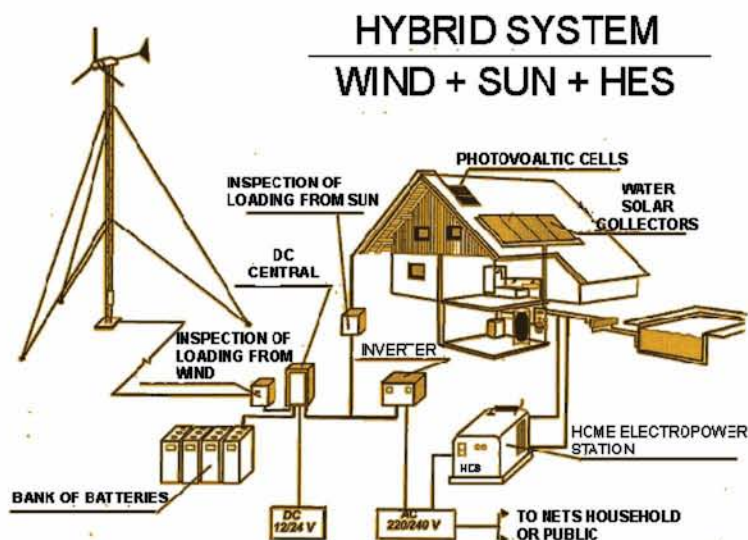


Σχήμα 1.5 Αυτοκίνητο υδρογόνου που βασίζεται στη τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου [4]

Μιλώντας για εφαρμογές, το πλέον αντιπροσωπευτικό παράδειγμα είναι τα αυτοκίνητα. Για πολλούς τα αυτοκίνητα με μηχανές εσωτερικής καύσης που χρησιμοποιούν ως καύσιμο τη βενζίνη ή το πετρέλαιο βρίσκονται ήδη στη παρακμή

τους. Το σύνολο των αυτοκινητοβιομηχανιών έχει επικεντρωθεί στην έρευνα και ανάπτυξη αυτοκινήτων που θα βασίζονται στον ηλεκτρισμό που θα παράγεται από συστοιχίες κυψελίδων καυσίμου χρησιμοποιώντας ως καύσιμο το υδρογόνο. Τα πλεονεκτήματα αυτών των αυτοκινήτων έναντι των συμβατικών πάρα πολλά. Η αθόρυβη λειτουργία, οι υψηλότερες αποδόσεις και οι μηδενικές εκπομπές αέριων ρύπων στο περιβάλλον είναι τα σημαντικότερα από αυτά. Κάθε χρόνο στις εκθέσεις αυτοκινήτων παρουσιάζονται πάρα πολλά μοντέλα που η λειτουργία τους βασίζεται σε αυτή τη λογική. Για να είναι όμως εφικτή η μαζική παραγωγή και πώληση αυτών των μοντέλων θα πρέπει να ξεπεραστούν ακόμα πολλά εμπόδια. Το σημαντικότερο όλων, το κόστος. Τόσο το κόστος παραγωγής του υδρογόνου, όσο και το κόστος των κυψελίδων καυσίμου, αποτρέπουν τις εταιρείες να κινηθούν προς αυτή την κατεύθυνση στο άμεσο μέλλον.

Πρέπει να γίνει κατανοητό ότι το υδρογόνο δεν αποτελεί κάποιο εξωτικό καύσιμο. Ως φορέας ενέργειας μπορεί να χρησιμοποιηθεί όπου ακριβώς χρησιμοποιείται το φυσικό αέριο, το πετρέλαιο και ο άνθρακας. Ακόμα και αν χρησιμοποιηθεί όπως τα καύσιμα αυτά, στις ίδιες εφαρμογές και με τον ίδιο τρόπο, έχει σαφέστατα πλεονεκτήματα έναντι αυτών. Το σημαντικότερο, οι μηδενικές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα και άλλων αέριων ρύπων όπως το διοξείδιο του θείου και οι άκαυστοι υδρογονάνθρακες, χωρίς βέβαια να αποτρέπεται από τη καύση του, η παραγωγή θερμικών οξειδίων του αζώτου.



Σχήμα 1.6 Υβριδικό σύστημα παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος [5].

Παρόλα αυτά όμως έχουν αναπτυχθεί νέα καινοτόμα ενεργειακά συστήματα που χρησιμοποιούν το υδρογόνο για την παραγωγή θέρμανσης, ζεστού νερού και ηλεκτρισμού για οικιακή και βιομηχανική χρήση. Τα συστήματα αυτά βασίζονται στην τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου για την παραγωγή της ηλεκτρικής ενέργειας που απαιτείται από τον καταναλωτή. Επιπλέον, χρησιμοποιούν την θερμότητα των προϊόντων της συστοιχίας των κυψελίδων καυσίμου για τη παραγωγή ζεστού νερού θέρμανσης και χρήσης. Σε πρώτη φάση τα συστήματα αυτά είναι εφοδιασμένα με ένα αναμορφωτή για τη χρήση φυσικού αερίου ως καύσιμο. Το φυσικό αέριο έχει πλέον επαρκές σύστημα διανομής στα περισσότερα σπίτια κυρίως των πόλεων και γι' αυτό χρησιμοποιείται η αναμόρφωσή του για τη παραγωγή υδρογόνου, που εν συνεχεία χρησιμοποιείται στις κυψελίδες καυσίμου. Σε επόμενο στάδιο και εφόσον επιτευχθεί η παραγωγή υδρογόνου από ανανεώσιμες πηγές με ανταγωνιστικό κόστος και κατασκευαστεί ένα αξιόπιστο σύστημα διανομής του, θα γίνεται απευθείας χρήση του στα συστήματα αυτά. Τα πλεονεκτήματα από την παραπάνω εφαρμογή είναι τα εξής:

1. Το ηλεκτρικό ρεύμα παράγεται στον τόπο κατανάλωσης και κατά συνέπεια δεν υπάρχουν απώλειες διανομής.
2. Το ρεύμα που παράγεται είναι χαμηλού δυναμικού συνεχές ρεύμα και έτσι αποφεύγονται οι απώλειες από την μετατροπή του εναλλασσόμενου ρεύματος του δικτύου σε συνεχές και από την υποβάθμιση του.
3. Η μετατροπή της χημικής ενέργειας που υπάρχει στο υδρογόνο γίνεται με μεγαλύτερη απόδοση από ότι η μετατροπή της χημικής ενέργειας στους υπάρχοντες σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής.
4. Οι εκπομπές αέριων ρύπων είναι μηδενικές.
5. Πλήρης αποδέσμευση από τα ορυκτά καύσιμα και από τις εταιρείες τα προμηθεύουν. Αν επίσης επιτευχτεί και η παραγωγή του υδρογόνου σε τοπικό επίπεδο, για παράδειγμα από τη χρήση φωτοβολταϊκών στις στέγες των σπιτιών, τότε μιλάμε και για πλήρη αποδέσμευση από τις εταιρείες που παράγουν και διανέμουν το υδρογόνο.
6. Αποφυγή και όλων των υπολοίπων χρεώσεων που πληρώνει ο καταναλωτής, για παράδειγμα για το δήμο και την ΕΠΤ, στο λογαριασμό της ΔΕΗ.

Οι δυο παραπάνω εφαρμογές είναι πάρα πολύ χαρακτηριστικές της χρήσης του υδρογόνου με πολύ προφανή τα πλεονεκτήματα που συνεπάγεται η χρήση του. Σαφώς η χρήση του υδρογόνου δεν τελειώνει εκεί. Το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη θέση των συμβατικών ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος υψηλών δυναμικών σε κεντρικούς σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής, που όμως τώρα θα βασίζονται στην λειτουργία των κυψελίδων καυσίμου και όχι στις συμβατικές μεθόδους παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος, για ακόμα μια φορά με πάρα πολλά πλεονεκτήματα. Καθημερινά παρασκευάζονται και προτείνονται καινοτόμα συστήματα που χρησιμοποιούν το υδρογόνο και υπόσχονται τη πλήρη και αποτελεσματική αποδέσμευση από τα ορυκτά καύσιμα και τα μειονεκτήματα που σχετίζονται με τη χρήση τους.

1.6 Συμπεράσματα

Στόχος του κεφαλαίου αυτού ήταν να εισαχθεί ο αναγνώστης στα προβλήματα που αντιμετωπίζει το υπάρχον ενεργειακό σύστημα σε παγκόσμιο επίπεδο. Από την παραπάνω μελέτη έγινε κατανοητό ότι η πλήρης αποδέσμευση από τα ορυκτά καύσιμα και από τα προβλήματα που σχετίζονται με τη χρήση τους φαίνεται ότι θα αργήσει πολύ ακόμα. Στην κατεύθυνση αυτή, ένα μεγάλο μερίδιο της επιστημονικής κοινότητας δουλεύει στην ανάπτυξη νέων συστημάτων και μεθόδων για τη παραγωγή και αξιοποίηση του υδρογόνου. Το υδρογόνο αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο καύσιμο, που η χρήση του οδηγεί σε αποτελεσματική λύση των παραπάνω προβλημάτων. Επιπλέον, έγινε σαφές ότι το υπάρχον δίκτυο διανομής του ηλεκτρικού ρεύματος έχει αρκετά προβλήματα που σχετίζονται με τις απώλειες ενέργειας και τη μη αποδοτική αξιοποίηση του ηλεκτρικού ρεύματος. Και σε αυτή τη κατεύθυνση το υδρογόνο και τα συστήματα αξιοποίησης του προτάσσουν ισχυρά πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών μεθόδων.

Η ηλεκτρόλυση του νερού αν και είναι μια όχι και τόσο αποδοτική διαδικασία παραγωγής του υδρογόνου, έχει εντούτοις να επιδείξει πολλά πλεονεκτήματα έναντι των υπολοίπων και για αυτό το λόγο βρίσκεται στο στόχαστρο της παρούσας μελέτης. Επιπρόσθετα, δεν μπορούμε να μιλάμε για υδρογόνο, αν δεν μιλήσουμε και για τρόπους αξιοποίησης του. Οι κυψελίδες καυσίμου αποτελούν στις μέρες μας την κυρίαρχη τεχνολογία για την μετατροπή της χημικής ενέργειας του υδρογόνου σε

ηλεκτρική. Έτσι η περεταίρω έρευνα και ανάπτυξη των κυψελίδων καυσίμου με σκοπό την αύξηση της απόδοσής τους και τη μείωση του κόστους τους, κρίνεται απαραίτητη, ούτως ώστε στο μέλλον να μιλάμε για μαζική παραγωγή συστημάτων παραγωγής και αξιοποίησης του υδρογόνου.

Βιβλιογραφία

1. Arno A. Evers, “The hydrogen society – more than just a vision”, 2010
2. International Energy Agency, “Key World Energy Statistics 2010”, © OECD/IEA, 2010
3. http://www.uky.edu/KGS/coal/uses_of_coal.htm
4. <http://www.pbs.org/wgbh/nova/tech/fuel-cell-car.html>
5. http://rotal.pl/www_stare/english/energy/ren_en.htm
6. http://en.wikipedia.org/wiki/Oil_sands
7. <http://www.engineering-timelines.com/scripts/engineeringItem.asp?id=744>
8. http://en.wikipedia.org/wiki/Electrical_generator
9. <http://www.explainthatstuff.com/powerplants.html>
10. http://thefraserdomain.typepad.com/energy/2005/09/about_igcc_powe.html
11. http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_capture_and_storage
12. http://en.wikipedia.org/wiki/Uranium_ore
13. <http://www.world-nuclear.org/info/inf60.html>
14. http://en.wikipedia.org/wiki/Schacht_Asse_II
15. <http://en.wikipedia.org/wiki/Biomass>
16. http://en.wikipedia.org/wiki/Geothermal_energy
17. http://en.wikipedia.org/wiki/Wind_power
18. http://en.wikipedia.org/wiki/Photovoltaic_system
19. <http://www.solarpaces.org/inicio.php>
20. <http://www.ens-newswire.com/ens/oct2009/2009-10-27-095.html>
21. http://en.wikipedia.org/wiki/AC_adapter
22. <http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen>

23. C. Lowell Miller, “Hydrogen from Fossil Fuels”, U.S. Department of Energy, May 24, 2004.
24. <http://www.nextgenerationnuclearplant.com/facility/hydrogen.shtml>
25. A. Miede et al., “Wind-Hydrogen-Biomass: The Hybrid Power Plant of ENERTRAG AG”, 18th World Hydrogen Energy Conference 2010.
26. E. Miller et al., “Photoelectrochemical Hydrogen Production”, Proceedings of the 2001 DOE Hydrogen Program Review.
27. http://en.wikipedia.org/wiki/Biological_hydrogen_production
28. K. Nath et al., “Hydrogen from biomass”, Current Science, 85 2003.
29. http://en.wikipedia.org/wiki/Solar_thermal_energy

2. Παραγωγή Υδρογόνου μέσω Ηλεκτρόλυσης του Νερού

Περιεχόμενα Κεφαλαίου:

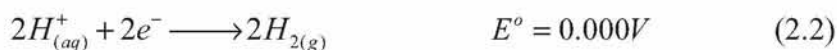
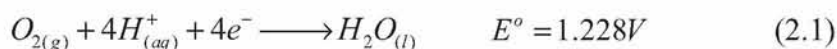
2.1	Εισαγωγή	29
2.2	Θερμοδυναμική μελέτη της ηλεκτρόλυσης	29
2.3	Κινητική μελέτη της ηλεκτρόλυσης	33
2.4	Συσκευή ηλεκτρόλυσης	37
2.5	Πρόσφατες εξελίξεις στην αλκαλική ηλεκτρόλυση του νερού	41
2.5.1	Ηλεκτρόδια	41
2.5.2	Ηλεκτροκαταλυτικά Υλικά.....	42
2.5.3	Ηλεκτρολύτης και πρόσθετα	44
2.5.4	Διαχείριση των φυσαλίδων.....	44
2.6	Άλλα συστήματα ηλεκτρόλυσης του νερού.....	45
2.6.1	Συσκευή ηλεκτρόλυσης με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEM).....	46
2.6.2	Συσκευή στερεών οξειδίων ηλεκτρόλυσης ατμού (SOSE)	48
2.7	Απόδοση ενός συστήματος ηλεκτρόλυσης.....	52
	Βιβλιογραφία	55

2.1 Εισαγωγή

Η ηλεκτρόλυση του νερού δεν αποτελεί κάποια καινούρια μέθοδο παραγωγής του υδρογόνου. Αν και όπως έχει αναφερθεί στο προηγούμενο κεφάλαιο απαιτεί μεγάλες ποσότητες ηλεκτρικής ενέργειας για την διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο, εντούτοις με έξυπνη χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας η μέθοδος αυτή αποτελεί την πιο απλή και αποδοτική μέθοδο για την παρασκευή του υδρογόνου δηλαδή του καυσίμου του μέλλοντος, όπως έχει επικρατήσει να λέγεται. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η θερμοδυναμική και η κινητική της ηλεκτρόλυσης του νερού, οι διατάξεις και τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται στην πράξη, όπως επίσης διεξάγεται και μια συγκριτική μελέτη μεταξύ των επικρατέστερων συστημάτων που έχουν αναπτυχθεί για την ηλεκτροκαταλυτική διάσπαση του νερού.

2.2 Θερμοδυναμική μελέτη της ηλεκτρόλυσης

Η φύση της ηλεκτροχημικής ισορροπίας του νερού, H_2O , με το μοριακό υδρογόνο, H_2 , και το μοριακό οξυγόνο, O_2 , προσφέρει ένα χρήσιμο σύστημα με το οποίο μια ποσότητα ενέργειας μπορεί να αποθηκευτεί με την ηλεκτρόλυση του νερού ή μπορεί να απελευθερωθεί με τις κυψελίδες καυσίμου. Οι δύο ενδιάμεσες αντιδράσεις (half reactions) που ορίζουν την ηλεκτροχημικά σταθερή περιοχή του νερού δίνονται από τις εξισώσεις παρακάτω εξισώσεις:



Οι ενδιάμεσες αυτές αντιδράσεις γράφονται στην αναγωγική τους μορφή, για λόγους σύμβασης. Τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής (standard state reduction potentials) συμβολίζονται με « $^\circ$ » και θεωρούνται δεδομένα για τις εξισώσεις 2.1 και 2.2. Η πρότυπη κατάσταση αναφέρεται σε συνθήκες θερμοκρασίας δωματίου ($25^\circ C$ ή $298K$), όπου η συγκέντρωση και η πίεση των αντιδρώντων και των προϊόντων είναι $1 M$ και $1atm$ αντίστοιχα, στην αέρια φάση. Σε ένα ηλεκτροχημικό κελί λαμβάνει χώρα μια αναγωγική ενδιάμεση αντίδραση στην κάθοδο και μια οξειδωτική ενδιάμεση

αντίδραση στην άνοδο. Το πρότυπο δυναμικό, E_{cell}^o , είναι η διαφορά μεταξύ του πρότυπου καθοδικού ηλεκτρικού δυναμικού, $E_{cathode}^o$, και του πρότυπου ανοδικού ηλεκτρικού δυναμικού E_{anode}^o , σύμφωνα με τη σχέση 2.3:

$$E_{cell}^o = E_{cathode}^o - E_{anode}^o \quad (2.3)$$

Οι πειραματικές συνθήκες σπάνια αντιστοιχούν στις πρότυπες συνθήκες, όσον αφορά στο pH, στη θερμοκρασία, και στις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων. Η εξίσωση του Nernst (2.4) χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των μη πρότυπων δυναμικών αντίδρασης, E , όπου n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται από κάθε αντίδραση, R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων (8.3145 J/mol K), F είναι η σταθερά του Faraday (9.6485×10^4 C/mol), T η θερμοκρασία σε κέλβιν και K η σταθερά ισορροπίας. Η σταθερά ισορροπίας, K , για δεδομένη θερμοκρασία καθορίζεται από τον λόγο της συγκέντρωσης των αντιδρώντων προς τη συγκέντρωση των προϊόντων (εξίσωση 2.5), όταν ο ρυθμός με τον οποίο τα αντιδρώντα μετατρέπονται σε προϊόντα είναι ίσος και αντίθετος με το ρυθμό με τον οποίο τα προϊόντα μετατρέπονται πάλι σε αντιδρώντα. Η εξίσωση του Nernst είναι πολύτιμη διότι οι συγκεντρώσεις μπορούν εύκολα και να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό της ελάχιστης ενέργειας δυναμικού στην οποία η αντίδραση μπορεί να συμβεί σε μη πρότυπες συνθήκες. Οι εξισώσεις 2.6 και 2.7 εξάγονται από την εξίσωση του Nernst για τον υπολογισμό των δυναμικών αναγωγής για μη πρότυπες συγκεντρώσεις και/ή πιέσεις των αντιδράσεων ηλεκτρόλυσης του νερού.

$$E = E^o - \frac{RT \ln K}{nF} \quad (2.4)$$

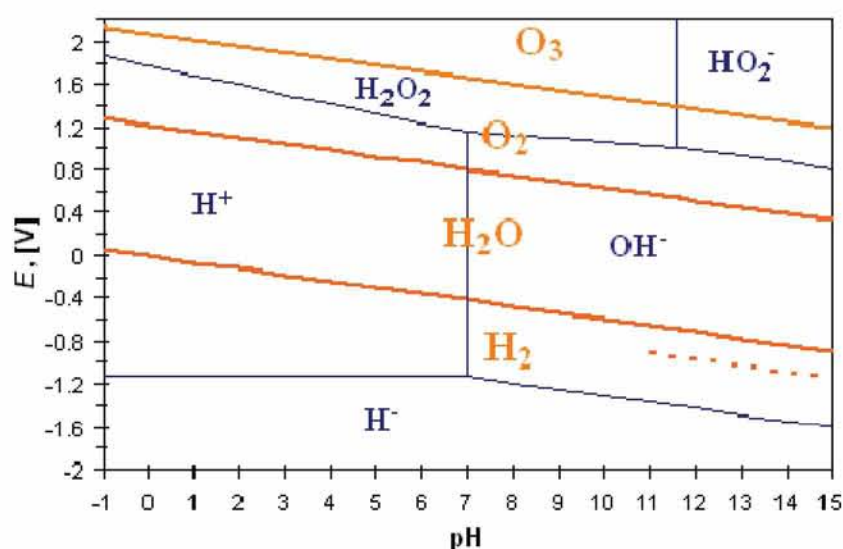
$$K = \frac{[products]}{[reactants]} \quad (2.5)$$

$$E_{O_2}^o = 1.228V - 0.0592pH + 0.0147 \log[pO_2] \quad (2.6)$$

$$E_{H_2}^o = 0.000V - 0.0591pH + 0.0295 \log[pH_2] \quad (2.7)$$

Οι εξισώσεις των δυναμικών αναγωγής έχουν ληφθεί από το βιβλίο, «Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions», του Marcel Pourbaix [2]. Ένα διάγραμμα Pourbaix απεικονίζει τα δυναμικά αναγωγής σε σχέση με το pH για μια

μεγάλη σειρά αντιδράσεων που σχετίζονται με ένα συγκεκριμένο στοιχείο ή μια σειρά χημικών ενώσεων. Τα διαγράμματα Pourbaix θεωρούν συγκέντρωση προϊόντων ή αντιδρώντων 1M, σε πρότυπη θερμοκρασία και πίεση, εκτός και αν αναφέρεται κάτι διαφορετικό. Στο σχήμα 2.1 απεικονίζεται το διάγραμμα Pourbaix για την ηλεκτροχημική ισορροπία του νερού. Επίσης στο ίδιο διάγραμμα φαίνεται και η ηλεκτροχημική ισορροπία του νερού με ιόν υδρίδιο, H^- , το υπεροξείδιο του υδρογόνου, H_2O_2 και το όζον, O_3 . Σημειώστε ότι οι αντιδράσεις έκλυσης υδρογόνου και οξυγόνου απαιτούν το μικρότερο αρνητικό και θετικό ηλεκτρικό δυναμικό αντίστοιχα για την εκτέλεση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων στο νερό.



Σχήμα 2.1 Διάγραμμα Pourbaix για το νερό [1].

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs, ΔG , μιας αντίδρασης είναι η ποσότητα του έργου που σχετίζεται με την αντίδραση. Μια αντίδραση με αρνητική μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας είναι αυθόρμητη και μπορεί να παράγει έργο, απελευθερώνοντας ενέργεια. Μια αντίδραση με θετική μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας δεν είναι αυθόρμητη και θα πρέπει να καταναλωθεί έργο για τη επίτευξη της. Το αν όμως η αντίδραση μπορεί να γίνει αυθόρμητα ή όχι δεν έχει να κάνει με το πόσο γρήγορα ή αργά μπορεί να συμβεί η αντίδραση αυτή. Η σχέση που συνδέει τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας με το πρότυπο δυναμικό δίνεται από την εξίσωση 2.8. Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας συνδέεται επίσης και με τη σταθερά της ισορροπίας, όπως ορίζεται από τη σχέση 2.9.

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ} \quad (2.8)$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad (2.9)$$

Η αντίδραση ηλεκτρόλυσης του νερού που λαμβάνει χώρα σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί δεν είναι αυθόρμητη και γι' αυτό το δυναμικό του κελιού είναι αρνητικό, επειδή οι αντιδράσεις απαιτούν τη προσθήκη ελεύθερης ενέργειας ($\Delta G > 0$). Ωστόσο, σε μια κυψελίδα καυσίμου συμβαίνει ακριβώς το αντίθετο, αφού οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε αυτό είναι αυθόρμητες ($\Delta G < 0$) και γι' αυτό το κελί λειτουργεί σε δυναμικό θετικής τάσης, διότι οι αντιδράσεις απελευθερώνουν καθαρή (ωφέλιμη) ελεύθερη ενέργεια (net free energy).

Η ενθαλπία σχηματισμού του νερού (γνωστή και ως ανώτερη θερμογόνος δύναμη), ΔH_f , είναι $-1.481V$ και εκφράζει το ελάχιστο ηλεκτρικό δυναμικό που απαιτείται για την ηλεκτρόλυση του νερού σε πρότυπες συνθήκες [3]. Η ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού (γνωστή και ως κατώτερη θερμογόνος δύναμη), ΔG_f , είναι $1.228V$ και αντιστοιχεί στο μέγιστο ηλεκτρικό δυναμικό λειτουργίας σε μια κυψελίδα καυσίμου, σε πρότυπες συνθήκες. Η διαφορά στο δυναμικό εξηγείται με την εξίσωση του Gibbs (σχέση 2.10). Η εξίσωση 2.10 περιλαμβάνει τις τιμές της ενέργειας για το νερό σε υγρή μορφή και σε συνθήκες δωματίου, σύμφωνα με την εξίσωση 2.11.

$$\Delta G(-237.192 \frac{kJ}{mol}) = \Delta H(-285.840 \frac{kJ}{mol}) - T\Delta S(48.684 \frac{kJ}{mol \cdot K}) \quad (2.10)$$



Η εξίσωση 2.12 λαμβάνει υπόψη την ενθαλπία σχηματισμού του νερού, ΔH_f , αντί για την ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού, ΔG_f , για την έκλυση αλκαλικού υδρογόνου. Η ενθαλπία αυτή υποδεικνύεται στο σχήμα 2.1.

$$E_{H_2}^{\circ} = 1.228V - 0.0592pH - 1.481V + 0.0295 \log[pH_2] \quad (2.12)$$

Η απόδοση σε σχέση με την ηλεκτρική ενέργεια που απαιτείται για την ηλεκτρόλυση ορίζεται από τη σχέση:

$$\eta = \frac{\Delta H_f}{\Delta E} \quad (2.13)$$

Σε ορισμένες περιπτώσεις είναι καταλληλότερο να εκφραστεί η απόδοση σαν την ποσότητα του υδρογόνου ανά μονάδα κόστους ενέργειας για την παραγωγή του. Η απόδοση της ηλεκτρόλυσης του νερού που υπολογίζεται με τον παραπάνω τρόπο είναι 39.39 kWh /kg H₂, σύμφωνα με την ενθαλπία σχηματισμού του νερού [1].

2.3 Κινητική μελέτη της ηλεκτρόλυσης

Το E⁰ της εξίσωσης 2.8 δεν έχει πρακτική αξία. Για να επιτευχτεί η ηλεκτρόλυση του νερού με ρυθμό που θα έχει αξία στη πράξη θα πρέπει να ασκηθεί μια διαφορά δυναμικού, ΔV, μεγαλύτερη από το ελάχιστο θεωρητικό δυναμικό (ΔV > E⁰). Αυτό σημαίνει ότι ένα μέρος της ηλεκτρικής ενέργειας δαπανάται για την αντιμετώπιση κάποιων αντιστάσεων στην αντίδραση της ηλεκτρόλυσης [4]:

$$\Delta V = \frac{\Delta \bar{G}}{nF} + \alpha \text{πώλειες} \quad (2.14)$$

$$\Delta \bar{G} = -\Delta G \quad (2.15)$$

Η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας σε ένα κελί όπου διεξάγεται ηλεκτρόλυση με ρεύμα έντασης I και διαφορά δυναμικού ΔV δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta V I t = \Delta V Q / kWh \quad (2.16)$$

Ο οικονομικός στόχος μιας ηλεκτροχημικής διεργασίας είναι η διατήρηση της κατανάλωσης σε ηλεκτρική ενέργεια στο ελάχιστο δυνατό. Με βάση την εξίσωση 2.16, αυτό συνεπάγεται ότι η διεργασία θα πρέπει να διενεργείται με τη μέγιστη ένταση ρεύματος, I, και την ελάχιστη διαφορά δυναμικού, ΔV. Στις βιομηχανικές διεργασίες, η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος είναι αυτή που θα πρέπει να ρυθμιστεί και όχι η διαφορά δυναμικού, για 2 λόγους: α) είναι τεχνικά ευκολότερο και β) η ένταση ρυθμίζει τον επιθυμητό ρυθμό παραγωγής του υδρογόνου.

Η εφαρμοζόμενη διαφορά δυναμικού, σύμφωνα με την εξίσωση 2.14, περιλαμβάνει τη θερμοδυναμική συνεισφορά και την κινητική συνεισφορά (dissipation). Η τελευταία καθορίζεται από τους παράγοντες που επηρεάζουν τις αντιστάσεις στην αντίδραση. Μια πρώτη προσέγγιση της διαφοράς δυναμικού που εφαρμόζεται σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί, δίνεται από την εξίσωση 2.17, με τους τρεις

τελευταίους όρους να συμβολίζουν τις απώλειες σε ενέργεια λόγω αντιστάσεων (dissipation due to reaction resistances) [4].

$$\Delta V = \Delta E + \sum \eta + IR + \Delta V_i \quad (2.17)$$

Ο πρώτος όρος, ΔE , ονομάζεται όρος ισορροπίας και αποτελεί μια θερμοδυναμική τιμή που εξαρτάται από την φύση των αντιδράσεων στο ηλεκτρόδιο. Αυτό σημαίνει ότι ο όρος αυτός δεν μεταβάλλεται όσο οι αντιδράσεις στο ηλεκτρόδιο παραμένουν οι ίδιες. Ως εκ τούτου, για να μειωθεί το ΔE θα πρέπει να παρασκευαστεί ένα κελί με ζεύγος ηλεκτροδίων χαμηλότερου ΔE . Δεδομένου ότι η αντίδραση παραγωγής υδρογόνου στο ηλεκτρόδιο δεν μπορεί να μεταβληθεί, αφού αποτελεί το στόχο της ηλεκτρόλυσης, είναι εφικτό να αντικατασταθεί η ανοδική αντίδραση της έκλυσης του οξυγόνου, με μια άλλη οξειδωτική αντίδραση, που λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερο δυναμικό (πχ. $< E_{O_2}$). Από την άλλη, η αντίδραση παραγωγής του οξυγόνου απαιτεί περισσότερη κατανάλωση ενέργειας, και έτσι η σκέδαση της ενέργειας είναι πολύ πιο σημαντική στην άνοδο παρά στην κάθοδο. Έτσι η απαλλαγή από την αντίδραση έκλυσης οξυγόνου θα οδηγούσε σε σημαντική μείωση των ενεργειακών απωλειών. Με ηλεκτροχημικούς όρους, η αντικατάσταση μιας αντίδρασης που λαμβάνει χώρα σε ένα ηλεκτρόδιο με μια άλλη, που λαμβάνει χώρα σε ένα πιο ευνοϊκό δυναμικό ηλεκτροδίου, ονομάζεται αποπόλωση.

Ο δεύτερος όρος της εξίσωσης 2.17, $\sum \eta$, αποτελεί τον όρο των απωλειών λόγω υπερτάσεων (overpotential dissipation) και είναι το άθροισμα των ανοδικών και καθοδικών υπερτάσεων. Οι υπερτάσεις ουσιαστικά καθορίζονται από την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης στο ηλεκτρόδιο. Οι υπερτάσεις αυτές είναι η εφαρμοζόμενη διαφορά δυναμικού, καθ' υπέρβαση της θερμοδυναμικής τιμής, που πρέπει να δαπανηθεί για να υπερνικηθεί η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης.

Η σχέση μεταξύ των η και I , δίνεται μέσω της εξίσωσης Butler–Volmer, των οποίων το μοντέλο περιγράφει τη γραμμική μεταβολή της ενέργειας ενεργοποίησης με τη εφαρμοζόμενη υπέρταση. Σύμφωνα με την εξίσωση αυτή, η εξάρτηση του η στο I είναι γραμμική, σε ένα εύρος λίγων μιλιβόλτ (mV), γύρω από το αντιστρεπτό δυναμικό του ηλεκτροδίου, και μετά από αυτό το εύρος η εξάρτηση γίνεται λογαριθμική.

$$\eta = \alpha + \beta \ln I \quad (2.18)$$

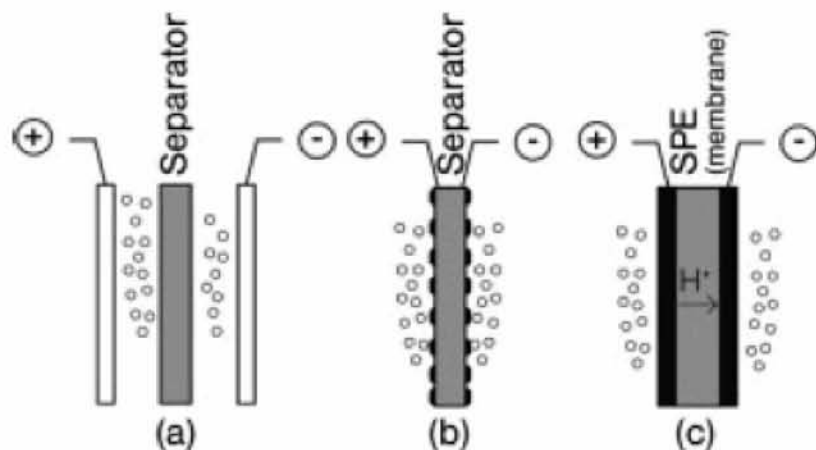
Η εξίσωση (2.18) ονομάζεται εξίσωση Tafel και περιγράφει τον τρόπο με τον οποίο η εφαρμοζόμενη διαφορά δυναμικού επιδρά στην ενίσχυση του ρυθμού της αντίδρασης. Δεδομένου ότι η μονάδα του η είναι το βολτ, και οι μονάδες των α και β είναι τα βολτ. Το α ονομάζεται τομή Tafel, και είναι η υπέρταση για ένταση ρεύματος ίση με 1A. Το β είναι γνωστό σαν την κλίση του Tafel και είναι η διακύμανση του η ανά δεκάδα της διακύμανσης της έντασης του ρεύματος.

Η ένταση του ρεύματος είναι μια εκτατική ιδιότητα. Στην περίπτωση μας εξαρτάται από το μέγεθος του ηλεκτροδίου. Για αυτό το λόγο, ο ρυθμός της αντίδρασης συνήθως αναφέρεται ανά μονάδα επιφανείας ($I/S = j$, πυκνότητα ρεύματος). Επιπλέον, η πυκνότητα ρεύματος συνεχίζει να είναι μια εκτατική ποσότητα αφού τα ηλεκτρόδια είναι κατά κανόνα τραχεία και η πραγματική επιφάνεια δεν συμπίπτει με τη γεωμετρική επιφάνεια. Σε αντίθεση, το β είναι μια εντατική ποσότητα, αφού εξαρτάται μόνο από το μηχανισμό της αντίδρασης και όχι από το μέγεθος του ηλεκτροδίου. Ο όρος β είναι η σημαντικότερη κινητική παράμετρος στην ηλεκτροχημεία και λόγω της εύκολης διαδικασίας πειραματικού καθορισμού της.

Ο τρίτος όρος της εξίσωσης 2.17, IR , αναπαριστά την απώλεια ενέργειας λόγω ωμικών αντιστάσεων στο ηλεκτρολυτικό κελί. Σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί οι ωμικές απώλειες οφείλονται στις αντιστάσεις του ηλεκτρολύτη, των ηλεκτροδίων και των ηλεκτρικών συνδέσεων. Η συνολική αντίσταση μεταξύ της ανόδου και της καθόδου σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί εξαρτάται πρωτίστως από την αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη και διέπεται από την απόσταση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Για αυτό το λόγο, η συμβατική διεργασία ηλεκτρόλυσης του νερού παραδοσιακά διεξάγεται σε αλκαλικά διαλύματα κάτω από συνθήκες μέγιστης αγωγιμότητας (30% KOH, στους 80°C).

Στην αντίσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων συνεισφέρουν και άλλοι παράγοντες. Η συμβατική ηλεκτρόλυση του νερού απαιτεί τη διαίρεση του ηλεκτρολυτικού κελιού σε δύο τομείς για τον διαχωρισμό των παραγόμενων αερίων. Αυτό συνεπάγεται την παρουσία ενός διαφράγματος, το οποίο αποτελεί ένα φυσικό διαχωρισμό, επιτρέποντας την ηλεκτρική επαφή μέσω των πόρων του (Σχήμα 2.2α).

Η αντίσταση του διαφράγματος είναι ασφαλώς μεγαλύτερη από την αντίσταση του ηλεκτρολύτη με τον ίδιο όγκο.



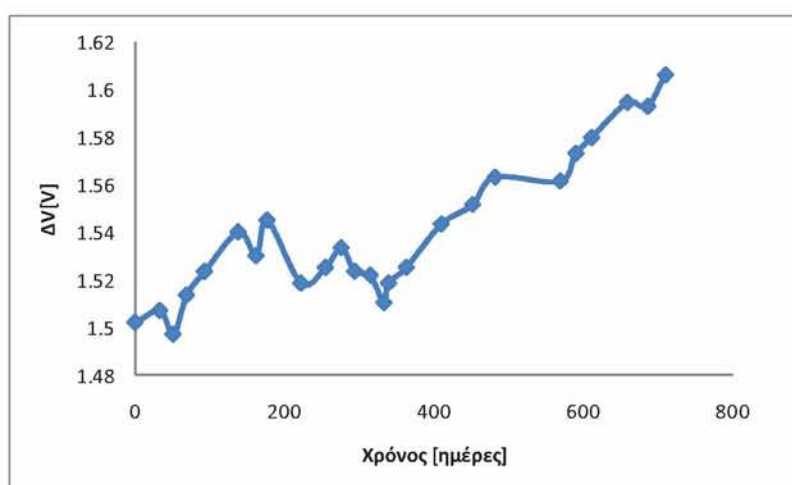
Σχήμα 2.2 α) Συμβατικό κελί αλκαλικής ηλεκτρόλυσης; β) Προηγμένο κελί αλκαλικής ηλεκτρόλυσης με μηδενικό κενό; γ) Κελί όξινης ηλεκτρόλυσης με στερεό πολυμερικό ηλεκτρολύτη (SPE) [4].

Ως εκ τούτου, τα διαφράγματα θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο λεπτά, αλλά και με καλή μηχανική σταθερότητα. Τα πρώτα διαφράγματα ήταν παρασκευασμένα από αμίαντο, αλλά αργότερα αυτά αντικαταστάθηκαν με λιγότερο επιβλαβή και μηχανικά πιο σταθερά υλικά, όπως διάφορα κεραμικά υλικά, άλλες κεραμομεταλλουργικές ενώσεις και οργανικά υλικά.

Το πρόβλημα των φυσαλίδων των αερίων που σχηματίζονται γύρω από τα ηλεκτρόδια θα πρέπει να προστεθεί στους μηχανισμούς αντίστασης του μηχανικού διαχωρισμού. Τα αέρια αυτά είναι το υδρογόνο και το οξυγόνο που σχηματίζονται στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων από την πλευρά του διαχωριστή. Έτσι το διάλυμα μεταξύ του ηλεκτροδίου και του διαφράγματος γίνεται κορεσμένο στις φυσαλίδες των αερίων, κάτι που μειώνει τον όγκο του ηλεκτρολύτη στην περιοχή αυτή και κατά συνέπεια αυξάνει την ηλεκτρική αντίσταση του ηλεκτρολύτη. Στη συμβατική διαμόρφωση του ηλεκτρολυτικού κελιού, ο όρος IR μπορεί να ελαχιστοποιηθεί, με τη σταθεροποίηση του ηλεκτρολύτη και του διαχωριστή, μόνο με την ελαχιστοποίηση της απόστασης μεταξύ της ανόδου και της καθόδου.

Τέλος, ο τέταρτος όρος της εξίσωσης 2.17, ΔV_t , ονομάζεται όρος σταθερότητας (stability term) και οφείλεται στην φαινομενολογική παρατήρηση ότι η διαφορά δυναμικού που εφαρμόζεται σε μια συσκευή ηλεκτρόλυσης αυξάνεται με

τον χρόνο (Σχήμα 2.3). Με άλλα λόγια, το ΔV_t μετράει τη μετατόπιση του ΔV με το χρόνο σαν αποτέλεσμα της υποβάθμισης της απόδοσης της συσκευής. Η υποβάθμιση μπορεί να οφείλεται σε διάφορους παράγοντες. Ένας από αυτούς είναι η αύξηση των ωμικών απωλειών από τους διάφορους παράγοντες που συνεισφέρουν σε αυτές, με εξαίρεση τον όρο ισορροπίας ΔE , που είναι σταθερός από τη θερμοδυναμική. Για τους παραπάνω λόγους ο όρος, ΔV_t , ονομάζεται και όρος αστάθειας.



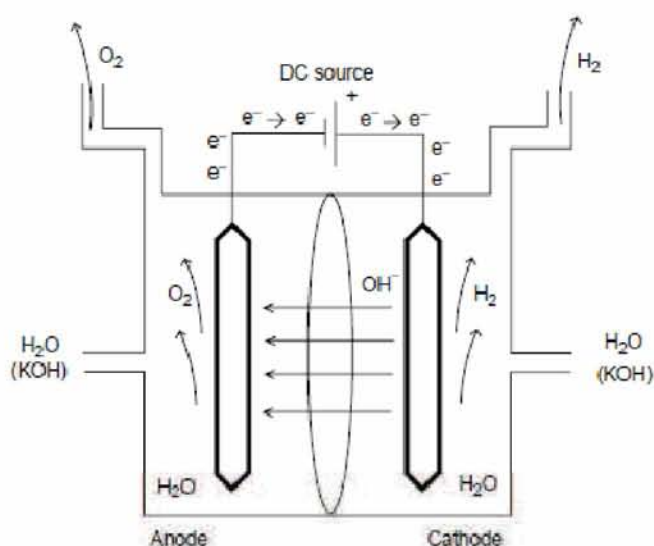
Σχήμα 2.3 Απόδοση μιας συμβατικής συσκευής ηλεκτρόλυσης σαν συνάρτηση του χρόνου [4].

Δυστυχώς η ενεργότητα των ηλεκτροδίων με την μηχανική σταθερότητα τους είναι δύο όροι που δεν συμβαδίζουν. Η επιστημονική κοινότητα έχει επικεντρωθεί στην ανάπτυξη υλικών με μεγαλύτερη ενεργότητα, ενώ η βιομηχανία δίνει βαρύτητα στην ανάπτυξη υλικών με μεγαλύτερη μηχανική σταθερότητα, διότι η ηλεκτρόλυση του νερού όπως έχουμε αναφέρει και σε προηγούμενο κεφάλαιο είναι μια αρκετά ενεργοβόρος διεργασία και η όποια αύξηση στην κατανάλωση ενέργειας για την επίτευξή της δεν βοηθά στη παραγωγή του απαιτούμενου υδρογόνου σε βιομηχανική κλίμακα.

2.4 Συσκευή ηλεκτρόλυσης

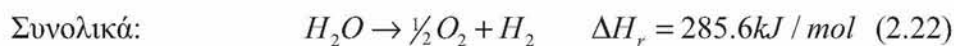
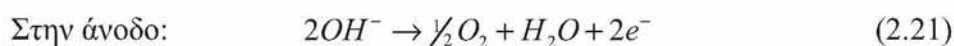
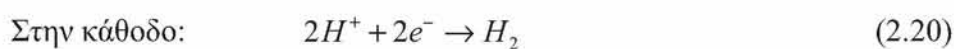
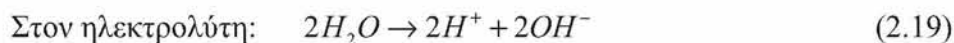
Σύμφωνα με τον ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται για την αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος κατά τη διεργασία της ηλεκτρόλυσης, υπάρχουν τέσσερεις τύποι συσκευών ηλεκτρόλυσης του νερού. Η πρώτη μονάδα ηλεκτρόλυσης, κατασκευάστηκε στις αρχές του περασμένου αιώνα, και χρησιμοποιούσε όξινο ηλεκτρολύτη, αλλά στη συνέχεια το όξινο περιβάλλον εγκαταλείφθηκε λόγω των

σοβαρών προβλημάτων διάβρωσης. Ο δεύτερος τύπος ηλεκτρολυτικών κελίων, είναι συσκευές ηλεκτρόλυσης πολυμερικού ηλεκτρολύτη, οι οποίες χρησιμοποιούν μια μεμβράνη αγωγής πρωτονίων σαν ηλεκτρολύτη, η οποία έχει σαν πλεονέκτημα ότι είναι αδιαπέραστη από το οξυγόνο. Το μειονέκτημα είναι ότι δεν υπάρχουν ακόμα μεγάλες συσκευές ηλεκτρόλυσης αυτού του τύπου επειδή είναι ακόμα μια σχετικά καινούρια τεχνολογία. Η ηλεκτρόλυση του ατμού σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, χρησιμοποιώντας σαν ηλεκτρολύτη κεραμικά που άγουν ιόντα οξυγόνου, είναι μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία που μπορεί στο μέλλον να επιτύχει πολύ υψηλές αποδόσεις, αλλά βρίσκεται ακόμα υπό διερεύνηση σε εργαστηριακό επίπεδο. Σήμερα οι περισσότερες συσκευές ηλεκτρόλυσης του νερού χρησιμοποιούν αλκαλικό ηλεκτρολύτη (Σχήμα 2.4).



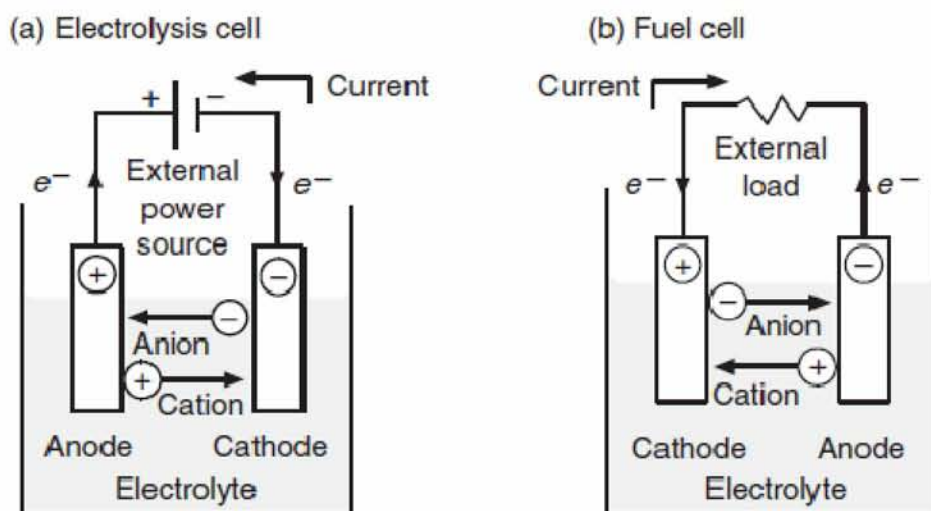
Σχήμα 2.4 Σχηματική αναπαράσταση ενός αλκαλικού ηλεκτρολυτικού κελιού [5].

Σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί, λαμβάνουν χώρα οι παρακάτω απλοποιημένες αντιδράσεις:



Όπου ΔH_r η ενθαλπία της αντίδρασης.

Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας ενός ηλεκτρολυτικού κελιού, η ωθούσα δύναμη της ηλεκτρόλυσης του νερού είναι η εφαρμογή μιας εξωτερικής πηγής τάσης. Στο θετικό ηλεκτρόδιο λαμβάνει χώρα η αντίδραση οξείδωσης (ανοδική αντίδραση), με την απελευθέρωση ηλεκτρονίων, ενώ στο αρνητικό ηλεκτρόδιο λαμβάνει χώρα η αντίδρασης αναγωγής (καθοδική αντίδραση) με την πρόσληψη ηλεκτρονίων (Σχήμα 2.5α). Για αυτό το λόγο, το θετικό ηλεκτρόδιο ονομάζεται άνοδος και το αρνητικό ηλεκτρόδιο ονομάζεται κάθοδος [6]. Το εσωτερικό κύκλωμα μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων κλείνει με τη χρήση του ηλεκτρολύτη, στον οποίο αρνητικά ιόντα (ανιόντα) μετακινούνται προς το θετικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο και τα θετικά φορτισμένα ιόντα (κατιόντα), μετακινούνται προς το αρνητικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο.



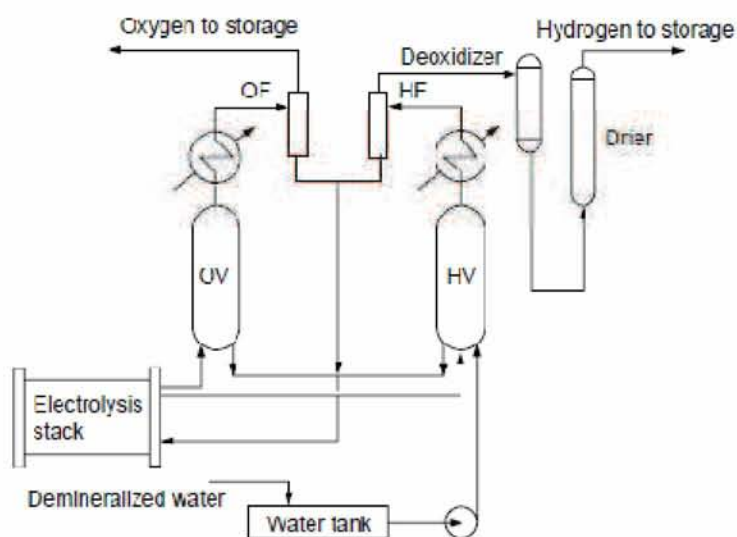
Σχήμα 2.5 Ορολογία που χρησιμοποιείται στα ηλεκτρολυτικά κελιά και τα κελιά καυσίμου [6].

Οι κυψελίδες καυσίμου (Κελία Galvani) λειτουργούν ακριβώς με τον αντίστροφο τρόπο από ότι τα ηλεκτρολυτικά κελιά (κελία Volta). Η άνοδος του ηλεκτρολυτικού κελιού γίνεται η κάθοδος του κελιού καυσίμου και η κάθοδος του ηλεκτρολυτικού κελιού γίνεται η άνοδος του κελιού καυσίμου (Σχήμα 2.5β). Παρόλα αυτά το τόσο το θετικό όσο και το αρνητικό ηλεκτρόδιο παραμένουν τα ίδια και στις δύο περιπτώσεις αντίστοιχα [6].

Στις ηλεκτρολυτικές συσκευές με αλκαλικό ηλεκτρολύτη, το υδρογόνο παράγεται στην κάθοδο με καθαρότητα περίπου 98% κατ' όγκο, με τις μόνες προσμείξεις να είναι το οξυγόνο και οι υδρατμοί. Οι συμβατικές συσκευές

ηλεκτρόλυσης λειτουργούν με ηλεκτρολύτη διαλύματος 25-35% κατά βάρος KOH, με ηλεκτρόδια νικελίου (nickel wire mesh electrodes), δυναμικό της τάξης των 2 με 2.2 V σε πυκνότητα ρεύματος περίπου στα 200 mA/cm², στους 80°C.

Για την αντιμετώπιση του υψηλού κόστους της ηλεκτρόλυσης του νερού, έχουν γίνει αρκετές μελέτες τα τελευταία 30 χρόνια, που σχετίζονται με την ανάπτυξη σταθερών και αποδοτικών ηλεκτροδίων με χαμηλή υπέρταση, τόσο για την παραγωγή του υδρογόνου όσο και για την παραγωγή του οξυγόνου στην κάθοδο και στην άνοδο, αντίστοιχα [7-20 (ενδεικτικά για την τελευταία πενταετία)]. Ωστόσο, έχει γίνει μικρότερη προσπάθεια στην ανάπτυξη κατάλληλων διαφραγμάτων για την αλκαλική ηλεκτρόλυση του νερού, με χαμηλές ωμικές αντιστάσεις, χαμηλούς ρυθμούς διαπερατότητας των αερίων και υψηλής μηχανικής και χημικής σταθερότητας [21-23]. Ο αμιάντος ήταν για δεκαετίες το κατεξοχήν χρησιμοποιούμενο υλικό παρασκευής του διαφράγματος, αλλά οι περισσότερες εμπορικές συσκευές ηλεκτρόλυσης αυτή τη στιγμή χρησιμοποιούν διαφράγματα από διαφορετικά υλικά παρασκευής, εξαιτίας της τοξικότητας του αμιάντου.



Σχήμα 2.6 Απλοποιημένο διάγραμμα ενός συστήματος αλκαλικής ηλεκτρόλυσης του νερού [5].

Δεδομένου ότι η παραγωγή οξυγόνου από τον αέρα είναι και πιο εύκολη και πιο φτηνή, η ηλεκτρόλυση του νερού για την παραγωγή οξυγόνου δεν θεωρείται αποδοτική μέθοδος, εκτός από ειδικές περιπτώσεις όπως για παράδειγμα η παραγωγή οξυγόνου για τη διατήρηση της ζωής στα υποβρύχια. Ωστόσο, η ανάκτηση του

οξυγόνου σε μια συσκευή ηλεκτρόλυσης θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την αύξηση της συνολική ενεργειακής και οικονομικής απόδοσης της διεργασίας. Οι Saxe και Alvfors αξιολόγησαν τα πλεονεκτήματα της χρήσης του οξυγόνου που ανακτάται από μια συσκευή ηλεκτρόλυσης σε βιομηχανικό επίπεδο [24]. Επίσης, ο Kato και οι συνεργάτες του σύγκριναν το κόστος της παραγωγής του υδρογόνου από την ηλεκτρόλυση του νερού και την αναμόρφωση του μεθανίου, λαμβάνοντας υπόψη τη χρήση του οξυγόνου που παράγεται σαν υποπροϊόν, σε ιατρικές εφαρμογές [25].

2.5 Πρόσφατες εξελίξεις στην αλκαλική ηλεκτρόλυση του νερού

Η αλκαλική ηλεκτρόλυση του νερού, σε χαμηλές θερμοκρασίες, εξακολουθεί να είναι μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία για εμπορικές εφαρμογές, παρά το γεγονός ότι έχουν αναπτυχθεί και άλλες αποδοτικές τεχνικές και συσκευές για την παραγωγή του υδρογόνου. Στην ενότητα αυτή θα γίνει μια αναφορά στις πρόσφατες επιστημονικές εξελίξεις της αλκαλικής ηλεκτρόλυσης του νερού, που περιλαμβάνει τα ηλεκτρόδια, τους ηλεκτρολύτες, τη μεταφορά των ιόντων και το σχηματισμό των φυσαλίδων.

2.5.1 Ηλεκτρόδια

Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται στην ηλεκτρόλυση του νερού, για την έκλυση υδρογόνου και οξυγόνου, είναι συνήθως μεταλλικά. Έχουμε αναφέρει και σε προηγούμενη ενότητα ότι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό παρασκευής των ηλεκτροδίων είναι το νικέλιο (Ni), εξαιτίας της σταθερότητας του (χημικής και μηχανικής) και της ευνοϊκής ενεργότητας του. Ωστόσο, η απενεργοποίηση είναι το κύριο πρόβλημα των υλικών των ηλεκτροδίων, ακόμα και για το νικέλιο. Η απενεργοποίηση των ηλεκτροδίων νικελίου, οφείλεται στο σχηματισμό υδριδίου του νικελίου στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, εξαιτίας της υψηλής συγκέντρωσης υδρογόνου. Η επικάλυψη όμως του νικελίου με σίδηρο αποτρέπει το σχηματισμό φάσης υδριδίου του νικελίου και ως εκ τούτου αποτρέπεται η απενεργοποίηση του ηλεκτροδίου [26]. Επίσης, έχει βρεθεί ότι η προσθήκη βαναδίου (V) ενεργοποιεί της καθόδους νικελίου κατά τη διάρκεια της έκκλησης υδρογόνου σε αλκαλικά μέσα (alkaline media) [27]. Επιπλέον, η προσθήκη σιδήρου στα οξείδια του μαγνησίου-

μολυβδαινίου ενισχύει την σταθερότητα των ηλεκτροδίων. Ο σχηματισμός τριπλών οξειδίων του νικελίου (nickel triple oxides) δείχνει να ενισχύει τόσο την έκλυση του οξυγόνου στην άνοδο, όσο και την σταθερότητα του ηλεκτροδίου [28]. Ως εκ τούτου τα ηλεκτροκαταλυτικά υλικά φαίνεται να είναι το κλειδί στην σταθεροποίηση της ενεργότητας του ηλεκτροδίου.

2.5.2 Ηλεκτροκαταλυτικά Υλικά

Έως ένα βαθμό, το ηλεκτρόδιο από μόνο του είναι ένας καταλύτης, αφού επηρεάζει την ενέργεια ενεργοποίησης της ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Ωστόσο, η νόθευση (doping) ή η επικάλυψη με ένα πιο σταθερό και ενεργό στρώμα χρησιμοποιούνται πάντα στο σχεδιασμό των ηλεκτροδίων. Όμοια με τους καταλύτες, οι ηλεκτροκαταλύτες διευκολύνουν τη μεταφορά του φορτίου και τη χημική αντίδραση. Η προφανής επίδραση ενός ηλεκτροκαταλυτικού υλικού είναι η μείωση της υπέρτασης της μιας ή και των δύο ενδιάμεσων αντιδράσεων. Ο ρόλος του ηλεκτροκαταλυτικού υλικού επηρεάζεται από την ηλεκτρονική δομή των ηλεκτροδίων. Στην αντίδραση έκλυσης του υδρογόνου, το νικέλιο (Ni), το παλλάδιο (Pd) και η πλατίνα (Pt) εμφανίζουν τις χαμηλότερες τιμές υπέρτασης και ο ψευδάργυρος (Zn), το κάδμιο (Cd) και ο υδράργυρος (Hg), εμφανίζουν τις μέγιστες τιμές υπέρτασης [7].

Κράματα με διαφορετική ηλεκτρονιακή κατανομή στο μέταλλο νοθεύονται για τη βελτίωση της ενεργότητας των ηλεκτροδίων. Για παράδειγμα, κράματα από μολυβδαίνιο (Mo) και πλατίνα, αναβαθμίζουν σημαντικά την ηλεκτρολυτική απόδοση, σε σύγκριση με τα επιμέρους υλικά ξεχωριστά και τα συμβατικά υλικά που χρησιμοποιούνται στις καθόδους [29]. Περισσότερα παραδείγματα δίνονται στην εργασία των Zeng και Zhang [7]. Ως μέτρο σύγκρισης χρησιμοποιείται η κλίση της εξίσωσης Tafel και η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής της αντίδρασης έκλυσης υδρογόνου.

Το υλικό νόθευσης μπορεί να επιλεγεί από ένα μεγάλο εύρος μετάλλων. Τα ευγενή μέταλλα συχνά χρησιμοποιούνται σαν ηλεκτροκαταλύτες. Το οξείδιο του ρουθηνίου (RuO_2), παρασκευασμένο με τη μέθοδο της πυρόλυσης και της ασβεστοποίησης, δείχνει καθαρά την ηλεκτροκαταλυτική του ενεργότητα στην αντίδραση έκλυσης οξυγόνου στην άνοδο [30]. Ωστόσο, συχνά χρησιμοποιούνται και

μη ευγενή μέταλλα, όπως το λίθιο (Li), που έχει βρεθεί ότι αυξάνει την ηλεκτρική αγωγιμότητα αυτών των υλικών. Το κλειδί για την καλύτερη απόδοση είναι η αύξηση του συντελεστή τραχύτητας με την αύξηση του ποσοστού το λιθίου έως και 3%, ευνοώντας την έκλυση του οξυγόνου [31].

Η ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα επηρεάζεται επίσης και από τις φυσικές ιδιότητες των υλικών των ηλεκτροδίων. Μεγαλύτερη επιφάνεια BET και πορώδες του οξειδίου της καταλυτικής σκόνης, βρέθηκε ότι επιτυγχάνεται με τη προσθήκη μικρής ποσότητας λανθάνιου (La) [32]. Παρατηρήθηκε η μείωση της αντίστασης μεταφοράς φορτίου στην αντίδραση έκλυσης οξυγόνου στο ηλεκτρόδιο που παρασκευάστηκε από αυτή τη σκόνη οξειδίου.

Η νανοδομή βρίσκεται επίσης στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος, καθώς αυξάνει την επιφάνεια του υλικού. Η αυξημένη ενεργώς επιφάνεια του νανοδομημένου ηλεκτροδίου, μειώνει την πυκνότητα ρεύματος λειτουργίας της συσκευής ηλεκτρόλυσης. Ένα ποσοστό μείωσης της υπέρτασης της τάξης του 25% και ένα ποσοστό μείωσης της τάξης του 20% στην κατανάλωση ενέργειας, επιτυγχάνεται με τη χρήση νανοδομημένου ηλεκτροδίου από ρουθίνιο, αντί του συμβατικού [33].

Τέλος, οι μέθοδοι παρασκευής των ηλεκτροδίων είναι επίσης ένας σημαντικός παράγοντας, όσον αφορά τις ιδιότητες της επιφάνειας του ηλεκτροδίου, όπως η τραχύτητα. Στην εργασία των Zeng και Zhang [7] παρουσιάζονται διάφορα ηλεκτροκαταλυτικά στρώματα, τα οποία έχουν βρεθεί ικανοποιητικά για την μείωση της υπέρτασης και την αύξηση της σταθερότητας των ηλεκτροδίων. Συνοψίζοντας, οι φυσικές τροποποιήσεις των ηλεκτροδίων βοηθούν στην αφαίρεση των αερίων από την επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Το υλικό των ηλεκτροδίων επηρεάζει σημαντικά την υπέρταση, ενώ οι ηλεκτρονικές ιδιότητες και οι ιδιότητες της επιφάνειας καθορίζουν την ηλεκτροκαταλυτική απόδοση του των ηλεκτροδίων. Τα κραματικά στοιχεία, τα νανοδομημένα υλικά, τα μέταλλα μετάπτωσης και τα ευγενή μέταλλα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη βελτίωση της ηλεκτροκαταλυτικής ενεργότητας του ηλεκτροδίου.

2.5.3 Ηλεκτρολύτης και πρόσθετα

Οι περισσότερες εμπορικές συσκευές ηλεκτρόλυσης έχουν υιοθετήσει τα αλκαλικά διαλύματα, όπως το υδροξείδιο του καλίου (KOH) και του νατρίου (NaOH), σαν ηλεκτρολύτη. Η κατανάλωση ενέργειας μειώνεται αισθητά κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης με τη χρήση μικρής ποσότητας ιοντικών ενεργοποιητών (ionic activators) [34].

Τα ιοντικά υγρά (ionic liquids) είναι οργανικές ενώσεις, που σε θερμοκρασία δωματίου, αποτελούνται αποκλειστικά από κατιόντα και ανιόντα, διαθέτοντας έτσι καλή ιοντική αγωγιμότητα και σταθερότητα [35]. Ιοντικά υγρά από ιμιταζόλιο (imidazolium - $C_3H_4N_2$) χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρολύτης για την παραγωγή υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού. Απόδοση μεγαλύτερη του 95% επιτυγχάνεται με τη χρήση των υγρών αυτών σε συσκευές ηλεκτρόλυσης με ηλεκτρόδια πλατίνας και σε ατμοσφαιρική θερμοκρασία και πίεση. Η καταλυτική ενεργότητα του ηλεκτροδίου δεν επηρεάζεται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης, εξαιτίας της χημικής σταθερότητας των ιοντικών υγρών. Ωστόσο, τα ιοντικά υγρά έχουν υψηλό ιξώδες και χαμηλή διαλυτότητα στο νερό, κάτι που δεν ευνοεί τη μεταφορά μάζας, με αποτέλεσμα την επίτευξη χαμηλών πυκνοτήτων ρεύματος και κατά συνέπεια χαμηλών ρυθμών παραγωγής υδρογόνου.

Συγκριτικά με την ερευνητική δραστηριότητα γύρω από τα ηλεκτροκαταλυτικά υλικά, η προσπάθεια ανάπτυξης νέων ηλεκτρολυτών είναι σχετικά μικρή. Ωστόσο, υπάρχει ακόμα η δυνατότητα βελτιστοποίησης της συνολικής απόδοσης, χρησιμοποιώντας πρόσθετα με σκοπό την ενίσχυση της ιοντικής μεταφοράς, μειώνοντας την αντίσταση του ηλεκτρολύτη.

2.5.4 Διαχείριση των φυσαλίδων

Ο σχηματισμός φυσαλίδων και η μεταφορά τους μέσα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα είναι η αιτία για επιπλέον ωμικές απώλειες. Τόσο η διάλυση των αερίων (gas dissolution), όσο και η διεπιφάνεια των αερίων μεταξύ ηλεκτροδίων και ηλεκτρολύτη, οδηγεί σε περεταίρω αντιστάσεις στην ηλεκτρόλυση του νερού.

Η συμπεριφορά των φυσαλίδων έχει μελετηθεί εκτενώς από πλευράς ηλεκτροχημείας, αλλά δεν έχουν εφαρμοστεί μηχανισμοί και μοντέλα στην αλκαλική ηλεκτρόλυση του νερού. Η συνθήκη μικροβαρύτητας έχει χρησιμοποιηθεί για τη

μελέτη της συμπεριφοράς των φυσαλίδων χωρίς την επίδραση της άνωσης [36]. Η ηλεκτρόλυση του νερού υπό την επίδραση της μικροβαρύτητας έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός σταθερού στρώματος αφρού. Όσο μεγαλύτερο είναι το πάχος αυτού του στρώματος αφρού, τόσο μεγαλύτερες είναι και οι ωμικές αντιστάσεις. Επίσης έχει μελετηθεί η συνεισφορά της κάλυψης της επιφάνειας του ηλεκτροδίου από τις φυσαλίδες των παραγομένων αερίων και των φυσαλίδων του ηλεκτρολυτικού διαλύματος [37]. Κάτω από την επίδραση της βαρύτητας της γης, το μέγεθος των φυσαλίδων είναι μικρότερο. Έτσι, μειώνοντας το χρόνο παραμονής των φυσαλίδων στο ηλεκτρόδιο, μειώνονται και οι ωμικές αντιστάσεις που οφείλονται στην ύπαρξή τους.

Σύμφωνα με τη θεωρία της επιφανειακής τάσης, ένα υδροφιλικό ηλεκτρόδιο προτιμά το νερό από ότι τις φυσαλίδες. Αυτό σημαίνει ότι το μέγεθος των φυσαλίδων είναι δύσκολο να αυξηθεί. Έτσι η μεταφορά μάζας και η ιοντική μεταφορά μεταξύ των ηλεκτροδίων θα μπορούσε να ενισχυθεί. Ομοίως, μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάποια επιφανειοδραστική πρόσθετη ουσία για τη μείωση της επιφανειακής τάσης, η οποία μπορεί να μειώσει το μέγεθος των φυσαλίδων ή να επιταχύνει την απομάκρυνση των φυσαλίδων και έπειτα να επιτύχει την ίδια επίδραση στα υδροφιλικά υλικά. Την ίδια στιγμή, αυτά τα πρόσθετα πρέπει να είναι αδρανή στην ηλεκτροχημική αντίδραση και σταθερά κατά τη διάρκεια της διεργασίας [38].

Ρευστομηχανικά μέσα, όπως η κυκλοφορία του ηλεκτρολυτικού διαλύματος με σκοπό την απομάκρυνση των φυσαλίδων από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, μπορούν επίσης να εφαρμοστούν. Για το σκοπό αυτό η ταχύτητα του ρευστού θα πρέπει να είναι αρκετά υψηλή, κάτι που θα ωφελήσει επίσης την μεταφορά μάζας του ηλεκτρολύτη και θα εξαλείψει την διαφορά συγκέντρωσης σε αυτόν. Ως εκ τούτου, ο μηχανικός εξαναγκασμός για την απομάκρυνση των φυσαλίδων από το ηλεκτρόδιο είναι ένας εναλλακτικός τρόπος για την εξάλειψη του σχηματισμού των φυσαλίδων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

2.6 Άλλα συστήματα ηλεκτρόλυσης του νερού

Περάν όμως της συμβατικής ηλεκτρόλυσης του νερού, έχουν αναπτυχθεί πάρα πολλά εναλλακτικά συστήματα για την παραγωγή του υδρογόνου. Παρά την

περιορισμένη εμπορική εφαρμογή τους, τα συστήματα αυτά βρίσκονται στο στάδιο της έρευνας και ανάπτυξης. Στην ενότητα αυτή περιγράφονται, εν συντομία, δύο από τα επικρατέστερα συστήματα που έχουν προταθεί από την παγκόσμια επιστημονική κοινότητα για την παραγωγή υδρογόνου μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού. Αυτά είναι πρώτον οι συσκευές ηλεκτρόλυσης που χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτη μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων (PEM – Proton Exchange Membrane) και δεύτερον οι συσκευές ηλεκτρόλυσης ατμού που χρησιμοποιούν ηλεκτρολύτη στερεών οξειδίων (SOSE – Solid Oxide Steam Electrolyzers).

2.6.1 Συσκευή ηλεκτρόλυσης με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEM)

Οι περισσότερες συσκευές ηλεκτρόλυσης που χρησιμοποιούνται σήμερα έχουν δυνατότητα παραγωγής μερικών χιλιάδων m^3/h και βασίζονται σε αλκαλικό ηλεκτρολύτη (KOH). Μια άλλη επιλογή είναι να χρησιμοποιηθεί μια μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων ως ηλεκτρολύτης, πάχους 50 – 250 mm. Η μεμβράνη αυτή είναι συνήθως κατασκευασμένη από Nafion, υλικό που είναι ευρέως γνωστό από τη χρήση του στις κυψελίδες καυσίμου με ηλεκτρολύτη ανταλλαγής πρωτονίων.



Σχήμα 2.7 Συστοιχία GenHy®1000 ηλεκτρολυτικών κελίων PEM [42].

Στη πραγματικότητα, η ηλεκτρόλυση με συσκευή PEM (Proton Exchange Membrane electrolysis), όπως έχει επικρατήσει στην καθομιλουμένη να ονομάζεται η ηλεκτρόλυση με συσκευή που χρησιμοποιεί ως ηλεκτρολύτη πολυμερική μεμβράνη (πχ. τύπου Nafion), είναι ακριβώς η αντίστροφη διεργασία από αυτή που λαμβάνει χώρα στις κυψελίδες καυσίμου τύπου PEM (σχήμα 2.5). Το νερό διαχωρίζεται σε

οξυγόνο, πρωτόνια και ηλεκτρόνια στο ένα ηλεκτρόδιο (άνοδος), εφαρμόζοντας ένα δυναμικό συνεχούς ρεύματος μεγαλύτερο από αυτό που ορίζει η θερμοδυναμική (1.482 V). Τα πρωτόνια διαπερνούν τον πολυμερικό ηλεκτρολύτη και στην κάθοδο ενώνονται με τα ηλεκτρόνια προς παραγωγή υδρογόνου. Η κίνηση των πρωτονίων μέσα από τη μεμβράνη συνοδεύεται από τη μεταφορά του νερού (electro-osmotic drag).

Μικρής κλίμακας συστήματα (<200 kW) είναι σήμερα διαθέσιμα στο εμπόριο με τιμή μονάδας στο εύρος μεταξύ $10^3 - 10^4$ €/kW και ικανότητας παραγωγής 10 – 100 Nm³ H₂/h, ανάλογα με το μέγεθος και τις συνθήκες λειτουργίας [40]. Η περαιτέρω μείωση του κόστους της μονάδας ηλεκτρόλυσης, προκειμένου να ανταποκρίνεται η τεχνολογία αυτή στις απαιτήσεις της αγοράς, απαιτεί την ανάπτυξη νέων υλικών και βελτιωμένων τεχνικών παραγωγής, όπως και μεγαλύτερες αποδόσεις μετατροπής (>80%). Για πρακτικές εφαρμογές, η λειτουργία ενός συστήματος ηλεκτρόλυσης τύπου PEM θα πρέπει να παραμένει σταθερή και να έχει χρόνο ζωής μεταξύ $10^4 - 10^5$ ώρες λειτουργίας. Η συμμετοχή της Ευρωπαϊκής Επιτροπής στο όραμα της κοινωνίας του υδρογόνου, οδήγησε στο πρόγραμμα GenHyPEM, που διήρκησε 39 μήνες και κόστισε 2.6 εκατομμύρια ευρώ, ξεκίνησε τον Οκτώβριο του 2005 και ολοκληρώθηκε τον Δεκέμβριο του 2008. Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από αυτό, δημοσιεύτηκαν από τον Millet και τους συνεργάτες του [40].



Σχήμα 2.8 Κελί ηλεκτρόλυσης συνολικής επιφάνειας MEA 250 cm², με μεμβράνη Nafion 117 και ηλεκτρόδια μαύρης πλατίνας [42].

Στην εργασία τους που δημοσιεύτηκε τον Οκτώβριο του 2009, παρουσιάζονται οι πρόσφατες εξελίξεις στην τεχνολογία των συστημάτων ηλεκτρόλυσης του νερού τύπου PEM. Στο συγκεκριμένο σύστημα που χρησιμοποιήθηκε στο πρόγραμμα αυτό, χρησιμοποιήθηκαν η πλατίνα και το παλλάδιο σε φορέα άνθρακα για την αντίδραση έκλυσης του υδρογόνου στην κάθοδο, ενώ τα ίδια υλικά χρησιμοποιήθηκαν για την άνοδο, με τη διαφορά ότι λόγω της αντίδρασης έκλυσης του οξυγόνου που λαμβάνει χώρα στην άνοδο και των διαβρωτικών χαρακτηριστικών της, σαν υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε και μελετήθηκε το ιρίδιο (Ir), έναντι του άνθρακα. Ενώ ως στερεός ηλεκτρολύτης, χρησιμοποιήθηκε η πολυμερική μεμβράνη Nafion 115. Η λειτουργία της συσκευής ηλεκτρόλυσης έγινε σε συνθήκες θερμοκρασίας 90°C και πίεσης 1 bar.

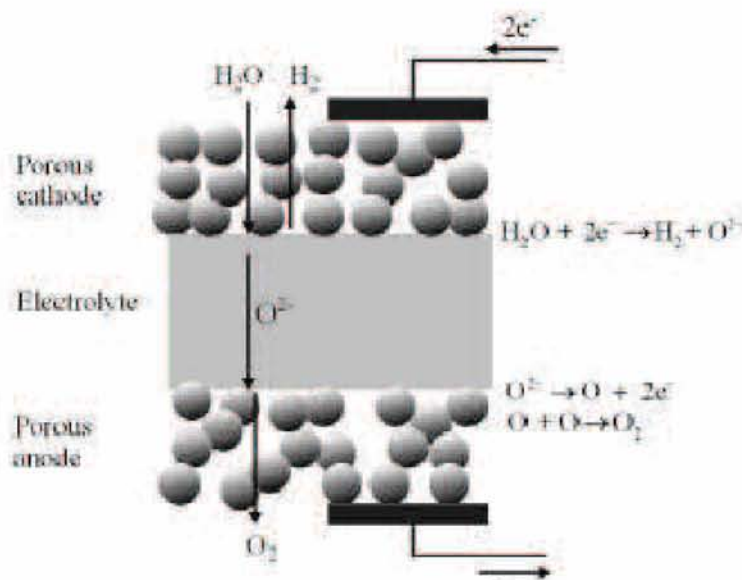
Το πρόβλημα της διάβρωσης της ανόδου από την αντίδραση έκλυσης του οξυγόνου έχει οδηγήσει στην περεταίρω έρευνα και ανάπτυξη υλικών που θα είναι ανθεκτικότερα στην παραπάνω αντίδραση και σαφώς με βελτιωμένη καταλυτική ενεργότητα, όσον αφορά στην αντίδραση παραγωγής του οξυγόνου, που είναι το «αργό βήμα» στην διεργασία παραγωγής υδρογόνου μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού. Ο Wang και οι συνεργάτες του μελέτησαν την συμπεριφορά του τιτανίου με προσμίξεις πλατίνας σε φορέα οξειδίου του ιριδίου (Ti/Pt-IrO₂) και βρήκαν ότι όταν το συγκεκριμένο ηλεκτρόδιο χρησιμοποιηθεί στην άνοδο, εμφανίζει βελτιωμένη συμπεριφορά ως προς την καταλυτική ενεργότητα για την αντίδραση έκλυσης του οξυγόνου, έναντι των συμβατικών ηλεκτροδίων [41].

2.6.2 Συσκευή στερεών οξειδίων ηλεκτρόλυσης ατμού (SOSE)

Συγκριτικά με την αλκαλική ηλεκτρόλυση του νερού και την ηλεκτρόλυση τύπου PEM, η ηλεκτρόλυση ατμού με συσκευή που χρησιμοποιεί ηλεκτρολύτη στερεών οξειδίων (SOSE), επιδεικνύει υψηλότερες αποδόσεις στη παραγωγή του υδρογόνου και είναι αρκετά πιο οικονομική, εξαιτίας των υψηλότερων ηλεκτρικών αποδόσεων που σχετίζονται με την υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας [43].

Στην ηλεκτρόλυση ατμού με ηλεκτρολύτη στερεών οξειδίων (SOSE) πραγματοποιείται ακριβώς η αντίστροφη διεργασία από αυτή στις κυψελίδες καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC). Η αρχή λειτουργίας της φαίνεται στο Σχήμα 2.9. Η ηλεκτρόλυση ατμού λαμβάνει χώρα σε συνθήκες λειτουργίας θερμοκρασίας

μέχρι και 1200°C. Κατά τη διεργασία της ηλεκτρόλυσης, ο ατμός τροφοδοτείται στη κάθοδο, η οποία είναι κατασκευασμένη από πορώδες υλικό. Καθώς το απαιτούμενο ηλεκτρικό δυναμικό εφαρμόζεται μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, τα μόρια του νερού



Σχήμα 2.9 Σχηματική αναπαράσταση της αρχής λειτουργίας της ηλεκτρόλυσης ατμού με ηλεκτρολύτη στερεών οξειδίων [43].

διασπώνται προς το σχηματισμό αέριου υδρογόνου και ιόντων οξυγόνου στη διεπιφάνεια καθόδου και ηλεκτρολύτη στερεών οξειδίων.



Τα μόρια του υδρογόνου που παράγονται διαχέονται μέσα από το πορώδες στρώμα της καθόδου προς το κανάλι ροής, όπου και συλλέγονται. Τα ιόντα του οξυγόνου μεταφέρονται μέσα από τον ηλεκτρολύτη, που άγει μόνο ιόντα οξυγόνου, στην άνοδο, όπου και οξειδώνονται προς σχηματισμό μορίων νερού.



Ομοίως με το υδρογόνο, τα μόρια του οξυγόνου που παράγονται, διαχέονται μέσα από το πορώδες στρώμα της ανόδου και οδηγούνται στα κανάλια ροής, όπου και συλλέγονται. Η συνολική αντίδραση μπορεί να εκφραστεί απλουστευμένα ως εξής:



Από την αρχή λειτουργίας που περιγράφηκε παραπάνω, μπορεί να φανεί ότι για την αποτελεσματική λειτουργία, πρέπει να ανασταλεί η διαπερατότητα των αερίων και η μεταφορά των ηλεκτρονίων μέσα από τον ηλεκτρολύτη, η ηλεκτροκατάλυση να είναι γρήγορη, η αγωγιμότητα του κάθε στοιχείου να είναι υψηλή και η μεταφορά των αερίων στα πορώδη ηλεκτρόδια να είναι εύκολη. Ως εκ τούτου, τα ηλεκτρόδια πρέπει να είναι πορώδη, ηλεκτρονιακά και ιοντικά αγωγά, ηλεκτροχημικά ενεργά και να παρέχουν πολλά και με μεγάλη επιφάνεια τριφασικά όρια. Επί του παρόντος, τα πιο διαδεδομένα υλικά που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή του ηλεκτροδίου της καθόδου και της ανόδου είναι το νικέλιο σε φορέα ζirkονίας σταθεροποιημένης σε ύτριο (Ni-YSZ composite) και το κράμα λανθανίου-στροντίου-μαγκανίου σε φορέα ζirkονίας σταθεροποιημένης σε ύτριο (LSM-YSZ composite), αντίστοιχα.

Ο ηλεκτρολύτης είναι ένα πολύ σημαντικό στοιχείο σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί τύπου SOSE. Για τη σταθερή λειτουργία του απαιτείται:

1. Να είναι αεροστεγής για την αποφυγή της χημικής ένωσης του οξυγόνου και του υδρογόνου,
2. να είναι μηχανικά σταθερός,
3. να έχει υψηλή ιοντική αγωγιμότητα για τα ιόντα του οξυγόνου, και
4. να έχει μακροπρόθεσμη λειτουργική σταθερότητα.

Η ζirkονιά σταθεροποιημένη σε ύτριο (οξείδιο του υτρίου) είναι μέχρι στιγμής ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος ιοντικός αγωγός για την παραγωγή του υδρογόνου, δεδομένου ότι ικανοποιεί όλους τους παραπάνω περιορισμούς. Ωστόσο, οι υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας περιορίζουν την επιλογή κατάλληλων ηλεκτροδίων και συνδετικών υλικών, που να είναι συμβατά με τη θερμική διαστολή του ηλεκτρολύτη και να αντέχουν στο υψηλά οξειδωτικό και αναγωγικό περιβάλλον. Με στόχο την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος, έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για τη βελτίωση της σταθερότητας και των υλικών παρασκευής. Εναλλακτικά, γίνονται συνεχείς προσπάθειες για τη μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας, στο εύρος των 600 – 800°C, έτσι ώστε τα επιμέρους εξαρτήματα που χρησιμοποιούνται από την τεχνολογία αυτή να κατασκευάζονται από υλικά με χαμηλότερο κόστος. Όμως, η ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη μειώνεται με τη μείωση της

θερμοκρασίας, ενώ ταυτόχρονα αυξάνεται η εσωτερική του αντίσταση. Αυτό δείχνει ότι για να είναι αποτελεσματική αυτή η μείωση της θερμοκρασίας θα πρέπει να αναπτυχθούν εναλλακτικά υλικά προς αυτή τη κατεύθυνση.

Το οξειδίο του δημητρίου νοθευμένο με γαδολίνιο ($\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$), ή αλλιώς CGO σε φορέα οξειδίου του τιτανίου και του στρόντιου νοθευμένου με νιόβιο ($\text{Sr}_{0.94}\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$) ή αλλιώς CTN, μελετήθηκε πρόσφατα από τον Carlos Bernuy-Lopez και τους συνεργάτες του, σαν ηλεκτρόδιο της καθόδου και βρέθηκε ότι παρουσιάζει αρκετά καλές ιδιότητες όσον αφορά στην παραγωγή υδρογόνου μέσω της ηλεκτρόλυσης του ατμού [44]. Η ηλεκτροχημική απόδοση εναλλακτικών ηλεκτροδίων μελετήθηκε τόσο για την άνοδο όσο και για την κάθοδο και από τους Lohsoontorn και Bae [45]. Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν στην κάθοδο και συγκρίθηκαν με τα συμβατικά ήταν το νικέλιο σε φορέα οξειδίου του δημητρίου νοθευμένου με γαδολίνιο ($\text{Ni-Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ ή αλλιώς Ni-GDC) και το κράμα νικελίου – ρουθηνίου στον ίδιο φορέα (Ni/Ru-GDC). Όσον αφορά στα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν στην άνοδο, αυτά ήταν ο περοβσκίτης τύπου $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ –YSZ ή αλλιώς LSCF- YSZ και το οξειδίο του λανθανίου νοθευμένο με στρόντιο και σίδηρο στον ίδιο φορέα ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ –YSZ ή αλλιώς LSF- YSZ). Και στις δύο περιπτώσεις, τόσο τα ηλεκτρόδια της ανόδου όσο και της καθόδου, βρέθηκε να έχουν βελτιωμένες ηλεκτροχημικές αποδόσεις, έναντι των συμβατικών.

Πέραν όμως των εναλλακτικών υλικών που έχουν αναπτυχθεί για τα ηλεκτρόδια, εναλλακτικά υλικά έχουν προταθεί επίσης στην παγκόσμια βιβλιογραφία και για το υλικό παρασκευής του ηλεκτρολύτη, παρουσιάζοντας βελτιωμένα χαρακτηριστικά έναντι των συμβατικών. Συγκεκριμένα, ο Skinner και οι συνεργάτες του έχουν αναφέρει το δημητρικό βάριο νοθευμένο με ύτρια ($\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$) και το ζirkονικό βάριο νοθευμένο με ύτρια ($\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$) [46]. Τα υλικά αυτά βρέθηκε ότι έχουν αρκετά υψηλές πρωτονιακές αγωγιμότητες. Τέλος, η Καλημέρη και οι συνεργάτες της έχουν αναφέρει τη δημητρικό στρόντιο νοθευμένο με υττέρβιο ($\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-a}$) ως πιθανό ηλεκτρολύτη για την χρήση σε κελί ηλεκτρόλυσης ατμού στερεών οξειδίων [47].

2. Παραγωγή Υδρογόνου Μέσω Ηλεκτρόλυσης του Νερού

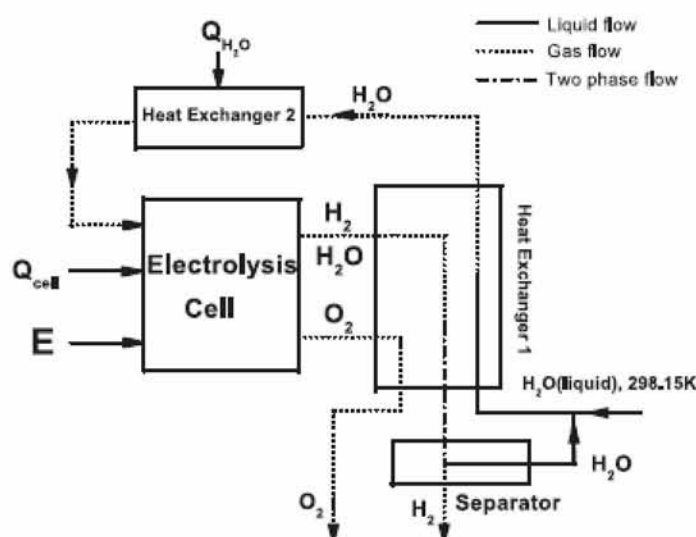
Πίνακας 2.1 Σύγκριση των συστημάτων παραγωγής υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού.

	Αλκαλική Ηλεκτρόλυση	Ηλεκτρόλυση τύπου PEM	Ηλεκτρόλυση τύπου SOSE
Ηλεκτρολύτης	Διάλυμα KOH	Μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων	Ζιρκόνια σταθεροποιημένη με Ύττρια
Ηλεκτρόδια	Ni, Ag	Pt/C ή Pt/Ir	Ni-YSZ and LSM-YSZ
Θερμοκρασία Λειτουργίας [K]	323-373	323-373	873-1473
Φορέας	OH ⁻	H ⁺	O ²⁻
Απαίτηση σε Ενέργεια [kWh /m ³ H ₂]	~ 4.5 - 5	~ 3.5 - 4	~ 3
Απόδοση	40%	70 - 80%	55 - 65%
Ρύποι	Καυστικό διάλυμα KOH και αμίαντος	Φιλική προς το περιβάλλον	Φιλική προς το περιβάλλον
Κόστος Μονάδας	Πολύ χαμηλό	10 ³ - 10 ⁴ €/kW	~ 1500€/kW

2.7 Απόδοση ενός συστήματος ηλεκτρόλυσης

Η απόδοση ενός συστήματος ηλεκτρόλυσης του νερού γενικά ορίζεται ως ο λόγος της ηλεκτρικής ενέργειας που δαπανάται για την παραγωγή ορισμένης ποσότητας υδρογόνου από το ενεργειακό περιεχόμενο του παραγομένου υδρογόνου. Ανάλογα με το μέγεθος, τον τύπο και την κατάσταση της μονάδας ηλεκτρόλυσης, η απαίτηση σε ενέργεια για την παραγωγή 1Nm³ υδρογόνου είναι περίπου 4 με 6 kWh. Με ανώτερη θερμογόνο δύναμη του υδρογόνου, 3.5 kWh/Nm³, η απόδοση των συσκευών ηλεκτρόλυσης του νερού κυμαίνεται μεταξύ 58 – 87%. Η κατανάλωση ισχύος από τη συσκευή ηλεκτρόλυσης γενικά υπολογίζεται πολλαπλασιάζοντας το εφαρμοζόμενο ρεύμα με τη διαφορά δυναμικού της συστοιχίας. Ωστόσο, αυτή η κατανάλωση ενέργειας αναφέρεται στο συνεχές ρεύμα και συνεπώς στη συστοιχία ηλεκτρόλυσης. Η κατανάλωση εναλλασσόμενου ρεύματος δε μετριέται συνήθως, παρά το γεγονός ότι περίπου το 5-10% της ηλεκτρικής ενέργειας χάνεται στο μετασχηματισμό του εναλλασσόμενου ρεύματος σε συνεχές.

Εκτός από την απόδοση της συσκευής ηλεκτρόλυσης του νερού, η συνολική απόδοση ενός ολοκληρωμένου συστήματος παραγωγής υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού, είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος λειτουργίας, στις πραγματικές διεργασίες ηλεκτρόλυσης του νερού για την παραγωγή υδρογόνου. Πρόσφατα, ο Chen και οι συνεργάτες του [48] δημοσίευσαν μια εργασία στην οποία παρατίθενται και συγκρίνονται τρεις εκφράσεις, οι οποίες έχουν αναφερθεί κατά καιρούς στη παγκόσμια βιβλιογραφία, για τη συνολική απόδοση ενός ολοκληρωμένου συστήματος ηλεκτρόλυσης, βασισμένες σε ένα τυπικό σύστημα ηλεκτρόλυσης του νερού (σχήμα 2.10).



Σχήμα 2.10 Σχηματική αναπαράσταση ενός τυπικού συστήματος ηλεκτρόλυσης του νερού, με όλες τις επιμέρους συσκευές που χρησιμοποιούνται κατά τη διεργασία της ηλεκτρόλυσης [48].

Το σύστημα αυτό κυρίως αποτελείται από ένα ηλεκτρολυτικό κελί, έναν διαχωριστή, και δύο εναλλάκτες θερμότητας. Το μοντέλο που καθορίζεται στην εργασία αυτή [48], είναι περισσότερο γενικό και λογικό αφού μπορεί να συνδεθεί με οποιοδήποτε σύστημα παραγωγής ισχύος και η θερμότητα που περιέχεται στα προϊόντα μπορεί να αξιοποιηθεί αποδοτικά. Το νερό, ο ηλεκτρισμός και η θερμότητα, αν είναι ανάγκη μπορούν να οδηγηθούν σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί για τον διαχωρισμό του νερού, παράγοντας υδρογόνο και νερό (αυτό που δεν αντέδρασε) στην κάθοδο, και οξυγόνο στην άνοδο. Δεδομένου ότι ένα μεγάλο ποσοστό της θερμότητας που προστίθεται στο νερό της εισόδου, παραμένει στα προϊόντα της εξόδου, είναι επιθυμητό να επιτευχθεί η ανάκτηση της απορριπτόμενης θερμότητας

μέσω ενός εναλλάκτη. Αφού το οξυγόνο φύγει από τον πρώτο εναλλάκτη, ψύχεται στη θερμοκρασία αναφοράς (298.15 K and 101.325 kPa) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν υποπροϊόν. Το υδρογόνο και το νερό που δεν αντέδρασε, οδηγούνται σε ένα διαχωριστή, από τον οποίο το καθαρό υδρογόνο ψύχεται και αποθηκεύεται, και το ζεστό νερό θερμαίνεται περαιτέρω, έτσι ώστε να φτάσει την θερμοκρασία εισόδου, μέσω ενός δεύτερου εναλλάκτη θερμότητας, για τον επόμενο κύκλο παραγωγής υδρογόνου.

Για το παραπάνω ολοκληρωμένο σύστημα, στη συγκεκριμένη εργασία αναφέρονται τρεις εκφράσεις, που έχουν χρησιμοποιηθεί στην παγκόσμια βιβλιογραφία, για την συνολική απόδοση. Η πρώτη έκφραση δίνεται από τη σχέση 2.26:

$$\eta = \frac{\dot{N}_{H_2, out} HHV}{E + Q_{cell} + Q_{H_2O}} \quad (2.26)$$

όπου $\dot{N}_{H_2, out}$ είναι η παροχή εξόδου του παραγόμενου υδρογόνου, HHV είναι η ανώτερη θερμογόνος δύναμη του υδρογόνου, E είναι η ηλεκτρική ενέργεια που χορηγείται στο ηλεκτρολυτικό κελί, Q_{H_2O} είναι η θερμική ενέργεια του νερού που εισάγεται στο δεύτερο εναλλάκτη και Q_{cell} είναι η θερμότητα που δίνεται από την εξωτερική πηγή και δίνεται από τον τύπο:

$$Q_{cell} = (T\Delta S - IV_{extra}) \quad (2.27)$$

όπου TΔS είναι η θερμότητα που απαιτείται για το διαχωρισμό του νερού και IV_{extra} είναι η θερμότητα που παράγεται από την εσωτερική αντίσταση. Είναι εμφανές ότι η ηλεκτρική ενέργεια και η θερμική ενέργεια στον παρονομαστή, της εξίσωσης 2.26, απλώς προστίθενται μαζί, χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η ουσιώδης διάκριση μεταξύ τους. Έτσι, η εξίσωση 2.26 δεν μπορεί να περιγράψει με ακρίβεια την απόδοση ενός συστήματος παραγωγής υδρογόνου.

Η δεύτερη έκφραση της απόδοσης δίνεται από την εξίσωση 2.28:

$$\eta = \frac{\dot{N}_{H_2, out} HHV}{\frac{E}{\eta_{electric}} + Q_{cell} + Q_{H_2O}} \quad (2.28)$$

όπου $\eta_{electric}$ είναι η απόδοση της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Στην εξίσωση 2.25 αν και υπάρχει διαχωρισμός μεταξύ ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας, εντούτοις η παραγωγή της ηλεκτρικής ενέργειας είναι ανεξάρτητη από το σύστημα ηλεκτρόλυσης του νερού, και κυμαίνεται μεταξύ 25 και 80%. Έτσι η απόδοση που υπολογίζεται από την εξίσωση αυτή μπορεί να διαφέρει σημαντικά, ανάλογα με το σύστημα που χρησιμοποιείται για την παραγωγή της ηλεκτρικής ενέργειας. Από την άλλη πλευρά δεν υπάρχει συσχετισμός μεταξύ της θερμότητας που εισάγεται στο κελί, Q_{cell} , και της θερμότητας του νερού που μπαίνει στον δεύτερο εναλλάκτη.

Η τρίτη έκφραση του βαθμού απόδοσης δίνεται από τη σχέση 2.29:

$$\eta = \frac{\dot{N}_{H_2, out} HHV}{E + Q_{cell} \left(1 - \frac{T_0}{T_s}\right) + Q_{H_2O} \left(1 - \frac{T_0}{T_s}\right)} \quad (2.29)$$

Όπου T_0 και T_s είναι οι θερμοκρασίες του περιβάλλοντος και της εξωτερικής πηγής θερμότητας αντίστοιχα. Σε αυτή τη σχέση, η απόδοση διαχωρίζει την ηλεκτρική ενέργεια από τη θερμική, αλλά και είναι απευθείας συνδεδεμένη με τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος, του κελιού και της πηγής θερμότητας. Τα παραπάνω δείχνουν ότι η εξίσωση 2.29 μπορεί να περιγράψει καλύτερα την απόδοση ενός συστήματος παραγωγής υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης του νερού.

Βιβλιογραφία

1. M. Merrill, “Water electrolysis at the thermodynamic limit”, PhD Thesis, 2007.
2. M. Pourbaix, “Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution”, Cenelcor, Brussels, 1974.
3. A. Roy et al., “Comparison of electrical energy efficiency of atmospheric and high pressure electrolyzers”, International Journal of Hydrogen Energy, 2006.
4. P. Barbaro et al., “Catalysis for Sustainable Energy Production”, Copyright© 2009, Wiley.
5. R. Gupta, “Hydrogen fuel: production, transport, and storage”, Copyright© 2009 by Taylor & Francis Group, LLC

6. D. Rand and R. Dell, “Hydrogen Energy Challenges and Prospects”, Copyright© D.A.J. Rand and R.M. Dell 2008.
7. K. Zeng et al., “Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications”, *Progress in Energy and Combustion Science* 36 (2010) 307–326.
8. A. Djafour et al., “Photovoltaic-assisted alkaline water electrolysis: Basic Principles”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010.
9. J. Ganley, “High temperature and pressure alkaline electrolysis”, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 3604 – 3611.
10. D. Kirk et al., “The role of iron in the prevention of nickel electrode deactivation in alkaline electrolysis”, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 3505–3509.
11. V. Nikolic et al., “Raising efficiency of hydrogen generation from alkaline water electrolysis - Energy saving”, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 12369 – 12373.
12. R. Singh et al., “Novel electrocatalysts for generating oxygen from alkaline water electrolysis”, *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 1369–1373.
13. R. Solmaz et al., “Preparation, characterization and application of alkaline leached CuNiZn ternary coatings for long-term electrolysis in alkaline solution”, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 10045 – 10059.
14. G. Kardas, “The stability of NiCoZn electrocatalyst for hydrogen evolution activity in alkaline solution during long-term electrolysis”, *International journal of hydrogen energy* 34 (2009) 7910 – 7918.
15. O. Srivastava et al., “Hydrogen generation by water electrolysis using carbon nanotube anode”, *International journal of hydrogen energy* 35 (2010) 3945 – 3950.
16. G. Kardas et al., “The stability of hydrogen evolution activity and corrosion behavior of NiCu coatings with long-term electrolysis in alkaline solution”, *International journal of hydrogen energy* 34 (2009) 2089 – 2094.

17. Q. Han et al., “Electrochemical evolution of hydrogen on composite La-Ni-Al/Ni-S alloy film in water electrolysis”, *Renewable Energy* 35 (2010) 2627-2631.
18. R. Solmaz et al., “Electrochemical deposition and characterization of NiFe coatings as electrocatalytic materials for alkaline water electrolysis”, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 3726–3734.
19. M. Pereira et al., “Physicochemical and electrocatalytic properties of Li-Co₃O₄ anodes prepared by chemical spray pyrolysis for application in alkaline water electrolysis”, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 1555–1563.
20. L. Zhou et al., “Catalytic electrolysis of ammonia on platinum in alkaline solution for hydrogen generation”, *International journal of hydrogen energy* 33 (2008) 5897 – 5904.
21. P. Vermeiren et al., “Electrode diaphragm electrode assembly for alkaline water electrolyzers”, *International journal of hydrogen energy* 34 (2009) 9305 – 9315.
22. T. Ohmori et al., “Nickel oxide water electrolysis diaphragm fabricated by a novel method”, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 5094 – 5097.
23. C. Chen et al., “Water electrolysis for H₂ production using a novel bipolar membrane in low salt concentration”, *Journal of Membrane Science* 330 (2009) 334–340.
24. M. Saxe et al., “Advantages of integration with industry for electrolytic hydrogen production”, *Energy* 32 (2007) 42–50.
25. T. Kato et al., “Effective utilization of by-product oxygen from electrolysis hydrogen production”, *Energy* 30 (2005) 2580–2595.
26. D. Kirk et al., “The role of iron in the prevention of nickel electrode deactivation in alkaline electrolysis”, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 3505–3509.
27. D. Kirk et al., “Reactivation of nickel cathodes by dissolved vanadium species during hydrogen evolution in alkaline media”, *Electrochimica Acta*, 47 (2001) 613–621.

28. K. Hashimoto et al., “Oxygen evolution anodes composed of anodically deposited Mn–Mo–Fe oxides for seawater electrolysis”, *Electrochimica Acta*, 48 (2002), 21-28.
29. D. Stojic et al., “Intermetallics as advanced cathode materials in hydrogen production via electrolysis”, *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 841 – 846
30. W. Xing et al., “Study of ruthenium oxide catalyst for electrocatalytic performance in oxygen evolution”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 247 (2006) 7–13.
31. M. Pereira et al, “Physicochemical and electrocatalytic properties of Li–Co₃O₄ anodes prepared by chemical spray pyrolysis for application in alkaline water electrolysis”, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 1555–1563.
32. R. Singh et al., “Novel electrocatalysts for generating oxygen from alkaline water electrolysis”, *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 1369–1373.
33. S. Kim et al., “Water electrolysis activated by Ru nanorod array electrodes”, *Appl Phys Lett* 2006, 88, 2631061–3.
34. D. Stojic et al., “Electrocatalytic effects of Mo–Pt intermetallics singly and with ionic activators. Hydrogen production via electrolysis”, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 2314 – 2319.
35. F. Endres et al., “Air and water stable ionic liquids in physical chemistry”, *PCCP* 8 (2006) 2101–16.
36. Y. Fukunaka et al., “Water electrolysis under microgravity Part II. Description of gas bubble evolution phenomena”, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 4190–4198.
37. Y. Fukunaka et al., “Water electrolysis under microgravity Part 1. Experimental technique”, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 4119–4125.
38. Z. Wei et al., “Water electrolysis on carbon electrodes enhanced by surfactant”, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 3323–3329.
39. F. Barbir, “PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources”, *Solar Energy* 78 (2005) 661–669.

40. P. Millet et al., “PEM water electrolyzers: From electrocatalysis to stack development”, *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2010) 5043 – 5052.
41. X. Wang et al., “Electrocatalytic properties of Ti/Pt–IrO₂ anode for oxygen evolution in PEM water electrolysis”, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 8049 – 8055.
42. P. Millet et al., “GenHyPEM: A research program on PEM water electrolysis supported by the European Commission”, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2010) 4974 – 4982.
43. M. Ni et al., “Prospect of solid oxide steam electrolysis for hydrogen production”, *WHEC 16 / 13-16 June 2006 – Lyon France*.
44. C. Bernuy-Lopez, “Electrochemical Characterisation of Solid Oxide Cell Electrodes for Hydrogen Production”, *Journal of Power Sources*, 2010.
45. P. Kim-Lohsoontorn et al., “Electrochemical performance of solid oxide electrolysis cell electrodes under high-temperature co-electrolysis of steam and carbon dioxide”, *Journal of Power Sources*, 2010.
46. S. Skinner et al., “Solid oxide proton conducting steam electrolyzers”, *Solid State Ionics* 179 (2008) 1120–1124.
47. K. Kalimeri et al., “Electro-reduction of nitrogen oxides using steam electrolysis in a proton conducting solid electrolyte membrane reactor (H⁺-SEMR), *Solid State Ionics* 181 (2010) 223–229.
48. H. Zhang et al., “Evaluation and calculation on the efficiency of a water electrolysis system for hydrogen production”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010), 10851-10858.

3. Κυψελίδες καυσίμου PEM

Περιεχόμενα Κεφαλαίου:

3.1	Εισαγωγή	62
3.2	PEMFCs: Λειτουργικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα.....	63
3.3	Εφαρμογές των PEMFCs.....	65
3.3.1	Μέσα μεταφοράς	65
3.3.2	Αποκεντρωμένη παραγωγή ισχύος.....	66
3.3.3	Φορητές εφαρμογές	68
3.4	Οι κύριες προκλήσεις που αντιμετωπίζει τη τεχνολογία των PEMFCs	69
3.5	Μηχανισμοί υποβάθμισης των PEMFCs και στρατηγικές μείωσης τους	70
3.5.1	Δοκιμές υπό σταθερές συνθήκες και επιταχυνόμενες δοκιμές.....	71
3.5.2	Πολυμερική Μεμβράνη	73
3.5.2.1	Μηχανισμοί υποβάθμισης της πολυμερικής μεμβράνης.....	74
3.5.2.2	Στρατηγικές μείωσης της υποβάθμισης της μεμβράνης	77
3.5.3	Ηλεκτροκαταλυτικό Στρώμα.....	79
3.5.3.1	Μηχανισμοί υποβάθμισης του καταλυτικού στρώματος	79
3.5.3.2	Μείωση της υποβάθμισης του καταλυτικού στρώματος	82
3.5.4	Στρώμα Διάχυσης των Αερίων	84
3.5.4.1	Μηχανισμοί υποβάθμισης του στρώματος διάχυσης των αερίων.....	84
3.5.4.2	Μείωση της υποβάθμισης του στρώματος διάχυσης των αερίων.....	85
3.5.5	Διπολικοί Δίσκοι.....	86
3.5.5.1	Μηχανισμοί υποβάθμισης των διπολικών δίσκων	86
3.5.5.2	Στρατηγικές μείωσης της υποβάθμισης των διπολικών δίσκων	87
3.6	Επιμόλυνση των PEMFCs	90
3.6.1	Πηγές των μολυσματικών παραγόντων.....	90
3.6.2	Επιπτώσεις της επιμόλυνσης	92

3.6.3	Μέθοδοι μείωσης της επιμόλυνσης	95
3.7	Διαγνωστικά εργαλεία για την λειτουργία των PEMFCs	96
3.7.1	Ηλεκτροχημικές Τεχνικές.....	97
3.7.1.1	Καμπύλη ρεύματος-δυναμικού	97
3.7.1.2	Μέθοδος διακοπτόμενου ρεύματος.....	98
3.7.1.3	Ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης	100
3.7.1.4	Κυκλική βολταμετρία.....	103
3.7.1.5	Βολταμετρία απογύμνωσης του μονοξειδίου του άνθρακα	104
3.7.1.6	Βολταμετρία γραμμικής σάρωσης	105
3.7.2	Φυσικές και Χημικές Μέθοδοι	108
3.7.2.1	Μέτρηση της πτώσης πίεσης.....	108
3.7.2.2	Χρωματογραφία αερίων	108
3.7.2.3	Απεικόνιση νετρονίων.....	109
3.7.2.4	Μαγνητική τομογραφία.....	111
3.7.2.5	Οπτικά διαφανείς κυψελίδες καυσίμου.....	112
3.7.2.6	Χαρτογράφηση της θερμοκρασίας με υπέρυθρη ακτινοβολία	113
3.8	Συμπεράσματα	114
	Βιβλιογραφία	115

3.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια, οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας βρίσκονται στο επίκεντρο του παγκόσμιου ενδιαφέροντος εξαιτίας των αυξανόμενων απαιτήσεων σε ενέργεια, της αστάθειας στην αυξανόμενη τιμή του πετρελαίου και των περιβαλλοντικών ζητημάτων που σχετίζονται με την χρήση των ορυκτών καυσίμων. Ανάμεσα στα υπόλοιπα εναλλακτικά συστήματα μετατροπής της ενέργειας, η τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου έχει λάβει μεγάλη προσοχή σαν εναλλακτική λύση σε σχέση με τις συμβατικές μονάδες ισχύος, εξαιτίας της υψηλότερης απόδοσης της, της καθαρής λειτουργίας της και της αποδοτικής οικονομικά παροχής της ενέργειας που απαιτείται από τους καταναλωτές.

Πιο συγκεκριμένα, η τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFCs) έχει πρωταγωνιστικό ρόλο σε πολλές εφαρμογές, συγκριτικά με τους υπόλοιπους ανταγωνιστικούς τύπους κυψελίδων καυσίμου (SOFC, alkaline, κτλ.). Οι κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης πέρασαν πρόσφατα το δοκιμαστικό στάδιο και τη φάση της επίδειξης, και έχουν φτάσει έως ένα βαθμό στο στάδιο της εμπορευματοποίησης, εξαιτίας της εντυπωσιακής παγκόσμιας ερευνητικής προσπάθειας. Ωστόσο, απαιτείται να υπερνικηθούν ακόμα αρκετά εμπόδια που σχετίζονται με τη λειτουργία και χρήση τους, όπως το υψηλό κόστος και τη μειωμένη αντοχή και απόδοση τους.

Στο κεφάλαιο αυτό λοιπόν θα γίνει μια διεξοδική μελέτη των θεμάτων που σχετίζονται με την αντοχή και την απόδοση των κυψελίδων καυσίμου τύπου PEM. Αρχικά θα μελετηθούν οι μηχανισμοί που οδηγούν στην υποβάθμιση της απόδοσης τους και στους τρόπους που έχουν προταθεί για την αντιμετώπιση αυτού του φαινομένου. Στη συνέχεια θα διερευνηθεί μια από τις κυριότερες αιτίες αυτής της υποβάθμισης αυτής που είναι η επιμόλυνση, δίνοντας έμφαση στις πηγές των μολυσματικών παραγόντων, στην επίδραση τους και στις στρατηγικές που έχουν αναπτυχθεί για τον μετριασμό αυτής της επενέργειας. Τέλος, θα εξεταστούν τα διαγνωστικά εργαλεία που έχουν αναπτυχθεί για την πειραματική μελέτη της αντοχής των κυψελίδων καυσίμου, περιγράφοντας τις δυνατότητες και τις αδυναμίες της κάθε τεχνικής, όσον αφορά στην μελέτη των διαφόρων φαινομένων που αναπτύσσονται κατά τη λειτουργία μιας κυψελίδας καυσίμου τύπου PEM.

3.2 PEMFCs: Λειτουργικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα

Έχει γίνει σαφές μέχρι στιγμής ότι η χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας σε συνδυασμό με τα εναλλακτικά συστήματα μετατροπής της ενέργειας, με κυρίαρχο τις κυψελίδες καυσίμου, είναι η απάντηση στη παγκόσμια συνειδητοποίηση περί μείωσης της κατανάλωσης ορυκτών καυσίμων και στην αποφυγή με αυτό τον τρόπο των εκπομπών αέριων ρύπων (πχ. SO_x , NO_x κτλ.) ή αερίων του θερμοκηπίου (πχ. CO_2). Ανάμεσα στους διάφορους τύπους των κυψελίδων καυσίμου, η τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου τύπου PEM έχει βρει ευρεία χρήση σε ποικίλες εφαρμογές, όπως τα μέσα μεταφοράς, οι αποκεντρωμένες μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος και οι φορητές ηλεκτρονικές συσκευές.

Ορισμένα από τα βασικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των PEMFCs, έναντι των άλλων τύπων κυψελίδων καυσίμου είναι τα παρακάτω:

Πλεονεκτήματα:

1. Λειτουργούν σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες.
2. Δείχνουν ανοχή στο διοξείδιο του άνθρακα, και έτσι μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο ατμοσφαιρικός αέρας στην κάθοδο, αντί για καθαρό οξυγόνο.
3. Παράγουν ρεύμα μεγάλης έντασης, πυκνότητας ισχύος και διαφοράς δυναμικού.
4. Δουλεύουν σε χαμηλές πιέσεις (1 με 2 bars), κάτι που προσθέτει ασφάλεια.
5. Δείχνουν καλή ανοχή στη διαφορά πίεσης των αντιδρώντων.
6. Είναι συμπαγείς και ανθεκτικές.
7. Έχουν απλό μηχανολογικό σχεδιασμό.
8. Χρησιμοποιούν σταθερά δομικά υλικά.

Μειονεκτήματα:

1. Είναι ευαίσθητες στις διάφορες προσμίξεις που υπάρχουν στο υδρογόνο.
2. Απαιτούν την ύγρανση των αντιδρώντων, προτού εισέλθουν στην κυψελίδα.
3. Χρησιμοποιούν πολύ ακριβά καταλυτικά υλικά, όπως η πλατίνα και ακριβούς στερεούς ηλεκτρολύτες, όπως η πολυμερική μεμβράνη Nafion.

Η τεχνολογία των PEMFCs βρίσκεται ακόμα υπό διερεύνηση από πολλούς επιστήμονες, με στόχο την τροφοδότηση συστημάτων σε ποικίλες εφαρμογές. Ωστόσο, η καθημερινή λειτουργία συστημάτων όπως τα αυτοκίνητα και οι οικιακές μονάδες παραγωγής ισχύος, με παροδικές μεταβολές στο φορτίο, μπορεί να μην είναι και οι πλέον κατάλληλες εφαρμογές για χρήση ενός μόνο συστήματος PEMFC [1]. Αυτό το φαινόμενο προκαλείται κυρίως από την αδυναμία των κυψελίδων καυσίμου να ανιχνεύουν τις ταχείες μεταβολές του φορτίου, εξαιτίας της αργής δυναμικής τους. Αυτές οι ταχείες απαιτήσεις σε ενέργεια που συμβαίνουν κατά την καθημερινή λειτουργία αυτών των συστημάτων, προκαλεί μεγάλη πτώση του δυναμικού για μικρά χρονικά διαστήματα, κάτι που ορίζεται σαν φαινόμενο «έλλειψης» (starvation phenomenon) [2-5]. Στην περίπτωση της έλλειψης καυσίμου ή οξυγόνου, η απόδοση της κυψελίδας καυσίμου υποβαθμίζεται, και το δυναμικό του κελιού πέφτει. Το ζήτημα αυτό μπορεί να προκαλέσει σημαντικό πρόβλημα στη λειτουργία της συστοιχίας των κυψελίδων καυσίμου. Η έλλειψη καυσίμου μπορεί να οδηγήσει σε παραγωγή υδρογόνου στην κάθοδο, όπως και οξυγόνου στην άνοδο. Για παράδειγμα, στην περίπτωση της έλλειψης υδρογόνου, η ένταση ρεύματος του κελιού δεν μπορεί να διατηρηθεί, προκαλώντας υψηλό ανοδικό δυναμικό. Ως εκ τούτου, το νερό, που βρίσκεται στην άνοδο, μπορεί να διαχωριστεί σε υδρογόνο και οξυγόνο, παράγοντας με αυτό τον τρόπο οξυγόνο στην άνοδο. Ομοίως κατά τη διάρκεια της έλλειψης οξυγόνου, η αντίδραση στην κάθοδο θα παράγει υδρογόνο. Η συμπεριφορά αυτή οδηγεί στην αντιστροφή του δυναμικού του κελιού. Η αντιστροφή του δυναμικού επιταχύνει τη διάβρωση των εξαρτημάτων από άνθρακα στο κελί και τελικά οδηγεί στην καταστροφή της δομής της κυψελίδας [2].

Είναι λοιπόν προφανές ότι η αξιοποίηση των κυψελίδων καυσίμου σε δυναμικές εφαρμογές, θα πρέπει να συνοδεύεται και από τουλάχιστον μια δευτερεύουσα πηγή ενέργειας (μπαταρίες, ultra capacitors, flywheels, κτλ.) ή δευτερεύουσα μονάδα ισχύος (micro-turbines, diesel generators κτλ.) για τη βελτίωση της δυναμικής απόδοσης ολόκληρου του συστήματος. Πιο συγκεκριμένα, οι μονάδες αποθήκευσης της ενέργειας όχι μόνο αντισταθμίζουν το φαινόμενο της αργής ανταπόκρισης αλλά παρέχουν και το πλεονέκτημα ότι ανακτούν μια ποσότητα ενέργειας παραδείγματος χάρη στα υβριδικά αυτοκίνητα κατά την διάρκεια της

στάσης και της πέδησης. Έτσι, η κατανάλωση σε καύσιμο (πχ. υδρογόνο) μπορεί να μειωθεί σημαντικά.

3.3 Εφαρμογές των PEMFCs

Με δεδομένο ότι τα PEMFCs μπορούν να παράγουν ισχύ από μερικά βατ μέχρι εκατοντάδες κιλό-βατ, παρέχοντας φιλική προς το περιβάλλον λειτουργία, μπορούν εν δυνάμει να χρησιμοποιηθούν σε σχεδόν κάθε εφαρμογή που γίνεται χρήση ηλεκτρικής ενέργειας. Αυτό κατ' ουσία δείχνει και όλους του τομείς που μπορεί να βρει εφαρμογή η τεχνολογία των PEMFCs.

3.3.1 Μέσα μεταφοράς

Το πιο κοινό παράδειγμα εναλλακτικού συστήματος παραγωγής και μετάδοσης ισχύος, που δεν βασίζεται στην τεχνολογία των μηχανών εσωτερικής καύσης, είναι το πλήρως ηλεκτρικό αυτοκίνητο, με μπαταρίες. Τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα χρησιμοποιούνται ευρέως σε περιοχές όπου ο θόρυβος, η μόλυνση ή η απουσία αέρα αποκλείουν τη χρήση μηχανών εσωτερικής καύσης (πχ. οχήματα για τη μεταφορά πρώτων υλών και προσωπικού στα ορυχεία, υποβρύχια και διαστημικά οχήματα κτλ.). Το μεγαλύτερο μειονέκτημα όμως αυτής της εναλλακτικής έχει να κάνει με την αποθήκευση της ηλεκτρικής ενέργειας. Συγκεκριμένα, η πολύ μικρή χωρητικότητα, το υψηλό κόστος, ο μεγάλος χρόνος φόρτισης, το μικρό εύρος θερμοκρασίας λειτουργίας και ο μικρός αριθμός κύκλων φόρτισης και αποφόρτισης, είναι οι παράγοντες που σχετίζονται με την αποθήκευση της ηλεκτρικής ενέργειας. Κατ' ουσίαν αυτοί είναι και οι παράγοντες που εμποδίζουν την ευρύτερη χρήση τους στα επιβατηγά αυτοκίνητα [6].

Οι κυψελίδες καυσίμου προσφέρουν πολλά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τις μηχανές εσωτερικής καύσης, όσον αφορά στην χρήση τους στα μέσα μεταφοράς, διότι είναι ενεργειακά αποδοτικότερες, δεν μολύνουν το περιβάλλον, είναι ευέλικτες στο καύσιμο και η χρήση τους αποτρέπει την ηχορύπανση. Η απόδοση των κυψελίδων που χρησιμοποιούν ως καύσιμο το υδρογόνο φτάνει το 60%, με βάση τη κατώτερη θερμογόνο δύναμη (LHV).

Αυτοκίνητα, λεωφορεία, σκούτερ, αμαξάκια του γκολφ, οχήματα εργασίας (όπως περνοφόρα και οχήματα μετακίνησης επιβατών σε αεροδρόμια), μηχανές, τραμ, καράβια, αεροπλάνα και υποβρύχια οχήματα, είναι μόνο μερικές από τις πιο τυπικές εφαρμογές των συστημάτων που μπορούν εν δυνάμει να κάνουν χρήση των PEMFCs, στον τομέα των μεταφορών. Ειδικά στον χώρο των αυτοκινήτων, σχεδόν όλες οι μεγάλες βιομηχανίες παραγωγής αυτοκινήτων έχουν παρουσιάσει πρωτότυπα αυτοκινήτων που κάνουν χρήση των κυψελίδων καυσίμου και έχουν ανακοινώσει στα σχέδια τους τη μαζική παραγωγή και εμπορευματοποίηση αυτών των αυτοκινήτων στο κοντινό μέλλον.

3.3.2 Αποκεντρωμένη παραγωγή ισχύος

Τα μικρής κλίμακας συστήματα παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος, όπως ανεμογεννήτριες, φωτοβολταϊκά, μικρό-στρόβιλοι (micro-turbines) και κυψελίδες καυσίμου παίζουν σημαντικό ρόλο στην αντιμετώπιση της ζήτησης από τους καταναλωτές, χρησιμοποιώντας την ιδέα των αποκεντρωμένων συστημάτων [7]. Ο όρος αποκεντρωμένα συστήματα δηλώνει την παραγωγή ισχύος σε μικρή κλίμακα και κοντά στον τόπο κατανάλωσης, σε αντίθεση με την συγκεντρωμένη παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος σε μεγάλους σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής. Όπως είδαμε και στο πρώτο κεφάλαιο αυτής της εργασίας, το μεγαλύτερο πλεονέκτημα αυτών των συστημάτων είναι η αποφυγή των απωλειών που σχετίζονται με την μετάδοση και διανομή αυτής της ηλεκτρικής ενέργειας στον καταναλωτή, αλλά και με το κόστος εγκατάστασης, την τοπική ρύθμιση της τάσης και την ικανότητα της αντιμετώπισης των περιοδικών φορτίων σε ώρες αιχμής.

Συστήματα PEM έχουν εγκατασταθεί παγκοσμίως σε πολλά νοσοκομεία, καταφύγια, κέντρα φροντίδας ηλικιωμένων, ξενοδοχεία, γραφεία και σχολεία [1]. Επιπλέον, η τεχνολογία των PEMFCs έχει βρει εφαρμογή στον τομέα των τηλεπικοινωνιών, στο οποίο υπάρχει η ανάγκη για μια πλήρως αξιόπιστη παροχή ηλεκτρικής ενέργειας. Σε αυτές τις περιπτώσεις, το σύστημα των PEMFCs είναι συνδεδεμένο με το δίκτυο διανομής ηλεκτρικού ρεύματος, είτε για την παροχή επιπρόσθετης ηλεκτρικής ενέργειας στο σύστημα, είτε σαν ένα ανεξάρτητο σύστημα παροχής ηλεκτρικού ρεύματος σε απομακρυσμένες ή απομονωμένες περιοχές. Η

χρήση των κυψελίδων καυσίμου τύπου PEM σε αυτού του είδους τα συστήματα μπορεί να είναι είτε σαν κύρια πηγή ενέργειας, είτε σαν εφεδρική μονάδα ισχύος.

Η τεχνολογία των PEMFCs στην περίπτωση που χρησιμοποιείται σαν κύρια πηγή ενέργειας σε αποκεντρωμένα συστήματα αποτελεί μια ελκυστική λύση και για αυτό το λόγο γίνεται αρκετά μεγάλη επιστημονική προσπάθεια προς αυτή τη κατεύθυνση [8-10]. Υπάρχουν δυο προσεγγίσεις αυτού του είδους της εφαρμογής των PEMFCs: Το σύστημα των PEMFC μπορεί να συνδυαστεί είτε με μια μονάδα αποθήκευσης ενέργειας (συστοιχία μπαταριών, ultra capacitors, δεξαμενής υδρογόνου κτλ.), είτε με μια δευτερεύουσα μονάδα ισχύος, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω [11]. Το απαιτούμενο υδρογόνο για τη λειτουργία της μονάδας των κυψελίδων καυσίμου γενικά παρέχεται από μια εξωτερική μονάδα αναμόρφωσης.

Στην δεύτερη περίπτωση, ως εφεδρική μονάδα παραγωγής ισχύος χαρακτηρίζεται κάθε συσκευή που παρέχει στιγμιαία, αδιάλειπτη ισχύ, όταν η κύρια πηγή ισχύος δεν είναι διαθέσιμη ή αδυνατεί να ανταποκριθεί στην ζήτηση. Η χρήση της τεχνολογίας των PEMFCs σε αποκεντρωμένα συστήματα σαν εφεδρική μονάδα γενικά εξαρτάται από την τοπολογία, εκεί όπου τα αιολικά ή φωτοβολταϊκά συστήματα θα εγκατασταθούν σαν κύριες πηγές ισχύος και η συστοιχία κυψελίδων καυσίμου θα αξιοποιηθεί εφεδρικά, παράγοντας το υδρογόνο που απαιτείται για τη λειτουργία της μέσω μιας μονάδας ηλεκτρόλυσης. Οι κύριες πηγές ενέργειας σε αυτά τα συστήματα εξαρτάται αποκλειστικά από τα μετεωρολογικά δεδομένα της περιοχής όπου θα εγκατασταθούν. Τις περιόδους που παράγεται ηλεκτρική ενέργεια περισσότερη από τη ζήτηση, η περίσσεια αυτή της ηλεκτρικής ενέργειας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή υδρογόνου μέσω της συσκευής ηλεκτρόλυσης και εν συνεχεία το υδρογόνο αυτό να αποθηκευτεί σε κατάλληλες δεξαμενές για μελλοντική χρήση και όταν οι κύριες πηγές δεν επαρκούν (πχ. όταν έχει συννεφιά, το βράδυ κτλ.). Έτσι, η συμβατική χρήση μεγάλων μονάδων από μπαταρίες ως κύριο εφεδρικό σύστημα μπορεί να αντικατασταθεί από αυτού του είδους τα εφεδρικά συστήματα, που περιγράψαμε παραπάνω, που είναι περισσότερο φιλικά προς το περιβάλλον, οικονομικά και αξιόπιστα. Τέλος, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αυτόνομα συστήματα μικρής κλίμακας, χωρίς τη δέσμευση από το κεντρικό δίκτυο

παροχής του ηλεκτρικού ρεύματος [12-20, ενδεικτικά διότι στη παγκόσμια βιβλιογραφία υπάρχουν πάνω από 200 άρθρα σε αυτόν τον τομέα].

3.3.3 Φορητές εφαρμογές

Οι κυψελίδες καυσίμου μπορούν να παρέχουν ενέργεια σε μέρη που το δίκτυο δεν είναι διαθέσιμο ή μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φορητές συσκευές παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος. Για παράδειγμα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε δραστηριότητες που περιλαμβάνουν κατασκήνωση στη φύση, έναντι των συμβατικών γεννητριών πετρελαίου, αποφεύγοντας έτσι την έκλυση ρύπων και την ηχορύπανση, συμβάλλοντας με αυτό τον τρόπο στην διατήρηση του φυσικού μας περιβάλλοντος. Επιπλέον, οι κυψελίδες καυσίμου χρησιμοποιούνται σε στρατιωτικές εφαρμογές σε περιόδους που δεν υπάρχει υποστήριξη από το κεντρικό δίκτυο. Οι κυψελίδες καυσίμου είναι πιο ελαφριές και ανθεκτικές από τις κοινές μπαταρίες, κάτι που είναι σημαντικό σε περιόδους στρατιωτικών ελιγμών ή ακόμα και πολέμου [21-22].



Σχήμα 3.1 Φορητός υπολογιστής και κινητό τηλέφωνο που τροφοδοτούνται με κυψελίδες καυσίμου και βρίσκονται ήδη προς πώληση [23-24].

Όμως οι κυψελίδες καυσίμου τύπου PEM μπορεί να χρησιμοποιηθούν και στους φορητούς ηλεκτρονικούς υπολογιστές και τα κινητά τηλέφωνα σαν πηγή ηλεκτρικού ρεύματος. Μάλιστα αυτή η ιδέα έχει βρει πολλούς υποστηρικτές, με κυριότερους κάποιες από τις μεγαλύτερες εταιρείες στο χώρο των φορητών υπολογιστών και των κινητών τηλεφώνων, όπως η Motorola, η Toshiba, η Samsung, η Panasonic, η Sanyo, και η Sony. Οι εταιρείες αυτές έχουν παρασκευάσει φορητούς υπολογιστές με αυτοδυναμία σε ενέργεια διπλάσια από αυτή ακόμα των πιο

βέλτιστων από πλευράς αυτοδυναμίας μπαταριών ιόντων λιθίου και κινητά τηλέφωνα με αυτοδυναμία διπλάσια ή και τριπλάσια από αυτή των συμβατικών. Αυτός ο τύπος των κυψελίδων καυσίμου που χρησιμοποιείται σε αυτές τις εφαρμογές συχνά καλείται και με τον όρο “micro fuel cells” και βρίσκει εφαρμογή σε πληθώρα ηλεκτρονικών συσκευών, όπως σε ακουστικά ακοής, ανιχνευτές καπνού, συναγερμούς ασφαλείας και βομβητές.

3.4 Οι κύριες προκλήσεις που αντιμετωπίζει τη τεχνολογία των PEMFCs

Υπάρχουν πολλοί παράγοντες που περιορίζουν την εμπορική ανάπτυξη των κυψελίδων καυσίμου. Οι σημαντικότεροι από αυτούς περιλαμβάνουν το κόστος παραγωγής, το κόστος παραγωγής και διανομής του καυσίμου, την πολυπλοκότητα του συστήματος και την αντοχή. Το υψηλό κόστος παραγωγής οφείλεται στις ακριβές πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται σαν καταλύτες, στα ακριβά υλικά παρασκευής των μεμβρανών και των διπολικών δίσκων, όπως και ας μην ξεχνάμε και στην ακριβή διεργασία παρασκευής όλων αυτών. Πέραν όμως από το κόστος παρασκευής, όπως είχαμε τη δυνατότητα να δούμε στο δεύτερο κεφάλαιο αυτής της εργασίας, αρκετά μεγάλο είναι και το κόστος παραγωγής και διανομής του καυσίμου (πχ. υδρογόνου). Έτσι η παραγωγή, διανομή και αποθήκευση του υδρογόνου είναι ένας μεγάλος ανασταλτικός παράγοντας που ταλανίζει την εμπορευματοποίηση των κυψελίδων καυσίμου.

Εν ολίγοις, η ευρεία χρήση των PEMFCs μπορεί να γίνει εφικτή μόνο όταν θα επιτευχθεί μεγαλύτερη διάρκεια ζωής των συστημάτων αυτών, με καλύτερη σταθερότητα των καταλυτικών στρωμάτων και των μεμβρανών. Επιπλέον, με την μείωση του κόστους των πρώτων υλών, που μπορεί να επιτευχθεί με την αντικατάσταση των συμβατικών καταλυτών και μεμβρανών με άλλα υλικά πιο φτηνά, έχοντας βέβαια ανάλογα χαρακτηριστικά και τέλος, με αντικατάσταση του υδρογόνου με άλλα καύσιμα (μεθανόλη, αιθανόλη κτλ.), κάτι που θα πρέπει να τονίσουμε ότι έχει επιτευχθεί σε σημαντικό βαθμό έως τώρα.

3.5 Μηχανισμοί υποβάθμισης των PEMFCs και στρατηγικές μείωσης τους

Όπως έχουμε αναφέρει πολλές φορές μέχρι στιγμής ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που θα οδηγήσει την τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου σε εμπορευματοποίηση είναι η αντοχή. Η αντοχή των κυψελίδων καυσίμου κάτω από ένα μεγάλο εύρος συνθηκών λειτουργίας είναι ένας από τους πιο σημαντικούς τεχνικούς περιορισμούς για την αποδοχή των PEMFCs ως πρακτική πηγή παραγωγής ισχύος. Οι απαιτήσεις για τη διάρκεια ζωής των κυψελίδων καυσίμου ποικίλουν σημαντικά, ανάλογα με την εφαρμογή, από 5,000 ώρες για τα αυτοκίνητα ή 20,000 ώρες για τα λεωφορεία, σε 40,000 ώρες συνεχούς λειτουργίας για στάσιμες εφαρμογές. Αν και η διάρκεια ζωής που απαιτείται από την αυτοκινητοβιομηχανία είναι πολύ μικρότερη από αυτή που απαιτείται για τις στάσιμες εφαρμογές, εντούτοις κάτω από συνθήκες λειτουργίας παύσης/έναρξης, ψύξης/απόψυξης και κυκλικών δυναμικών φορτίων, ο στόχος αυτός καθίσταται πολύ δύσκολος για την τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου. Δυστυχώς, επί του παρόντος οι περισσότερες συστοιχίες που διατίθενται από τους κατασκευαστές και τα ερευνητικά ινστιτούτα, αδυνατούν να εκπληρώσουν αυτούς τους στόχους.

Η απόδοση μιας κυψελίδας καυσίμου τύπου PEM ή μιας συστοιχίας του ίδιου τύπου, επηρεάζεται από πολλούς εσωτερικούς και εξωτερικούς παράγοντες. Κατά συνέπεια η υποβάθμιση της απόδοσης της είναι αναπόφευκτη, αλλά ο ρυθμός υποβάθμισης μπορεί να ελαχιστοποιηθεί μέσα από μια διεξοδική μελέτη των μηχανισμών υποβάθμισης και αστοχίας. Πριν όμως προχωρήσουμε σε αυτή τη μελέτη κρίνεται σκόπιμο να διευκρινιστούν κάποιοι όροι που στη συνέχεια θα συζητηθούν κατά κόρον:

1. Αξιοπιστία (reliability): Με τον όρο αξιοπιστία ορίζουμε την ικανότητα μιας κυψελίδας καυσίμου να εκτελεί την απαιτούμενη λειτουργία, κάτω από δεδομένες συνθήκες, καθ' όλη τη διάρκεια ζωής της. Η παρέκκλιση από αυτή τη λειτουργία μπορεί να οδηγήσει σε διάφορες καταστάσεις αποτυχίας, που περιλαμβάνουν τόσο την καταστροφική αστοχία, όσο και την μείωση της απόδοσης σε επίπεδα μη επιτρεπτά.

2. Αντοχή (durability): Ως αντοχή ορίζουμε την ικανότητα της κυψελίδας καυσίμου να διατηρεί την απόδοση της καθ' όλη της διάρκεια ζωής της. Σαφώς, η μείωση της αντοχής της δεν μπορεί να οδηγήσει σε καταστροφική αστοχία, αλλά απλώς μειώνει την απόδοση της αναντιστρεπτά.
3. Σταθερότητα (stability): Είναι η ικανότητα της κυψελίδας καυσίμου να ανακτά την απώλεια ισχύος κατά τη διάρκεια συνεχούς λειτουργίας. Η μείωση της σταθερότητας σχετίζεται πάντα με τις συνθήκες λειτουργίας (όπως τη διαχείριση του νερού) και τις αντιστρεπτές μεταβολές των υλικών.

Ο συνολικός ρυθμός μείωσης της απόδοσης μιας κυψελίδας καυσίμου, που μετριέται κατά τη διάρκεια συνεχούς και ανεπηρέαστης λειτουργίας, είναι το άθροισμα του ρυθμού μείωσης της σταθερότητας και της αντοχής. Στόχος μας είναι να επιτευχθεί η κατασκευή κυψελίδων που η απόδοση τους δεν θα πέφτει κάτω από 10% στο τέλος της διάρκειας ζωής τους και ο ρυθμός υποβάθμισης τους δεν θα ξεπερνά το $2 - 10 \mu\text{Vh}^{-1}$ [25]. Για αυτό το λόγο, κρίνεται απαραίτητη η δοκιμή των κυψελίδων καυσίμου πριν αυτές βγουν στο εμπόριο. Υπάρχουν δύο τρόποι δοκιμής της λειτουργίας μιας κυψελίδας καυσίμου. Ο πρώτος εμπεριέχει την δοκιμή της κάτω από σταθερές συνθήκες λειτουργίας, για χρονικό διάστημα ανάλογο με αυτό που ορίσαμε παραπάνω, για την εισαγωγή των κυψελίδων καυσίμου σε πραγματικές εφαρμογές. Ο δεύτερος τρόπος περιλαμβάνει επιταχυνόμενες δοκιμές (accelerated lifetime tests), οι οποίες έχουν σαν στόχο τόσο τη μείωση του χρόνου των δοκιμών, όσο και του κόστους τους. Στη συνέχεια θα δούμε εν συντομία τα αποτελέσματα των δοκιμών αυτών, όπως έχουν δημοσιευτεί στην παγκόσμια βιβλιογραφία και έπειτα θα μελετήσουμε τους μηχανισμούς υποβάθμισης των λειτουργικών στοιχείων μιας κυψελίδας καυσίμου και των τρόπων μείωσης αυτής της υποβάθμισης.

3.5.1 Δοκιμές υπό σταθερές συνθήκες και επιταχυνόμενες δοκιμές

Αν και οι μηχανισμοί υποβάθμισης των λειτουργικών στοιχείων μιας κυψελίδας καυσίμου έχουν μελετηθεί σε σημαντικό βαθμό μέχρι στιγμής από τη παγκόσμια επιστημονική κοινότητα, εντούτοις ο αριθμός των εργασιών που έχουν σαν στόχο την μελέτη της λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου τύπου PEM σε πραγματική διάρκεια ζωής είναι αρκετά μικρός, εξαιτίας κυρίως του υψηλού κόστους

αυτών των δοκιμών, αλλά και των πολύ μεγάλων χρονικών διαστημάτων που απαιτούνται για αυτές. Αξίζει να σημειωθεί ότι απαιτούνται περισσότερα από 4.5 χρόνια δοκιμών, για να ικανοποιηθεί η απαίτηση των 40,000 ωρών συνεχούς λειτουργίας, που απαιτείται από τις στάσιμες εφαρμογές. Επίσης το κόστος του καυσίμου (υδρογόνου) που θα καταναλωθεί σε αυτό τον αριθμό των ωρών ξεπερνάει τα 4 εκατομμύρια δολάρια, στη περίπτωση που μιλάμε για μια συστοιχία κυψελίδων καυσίμου 275 kW (πχ. για την μηχανή ενός λεωφορείου) [25]. Για αυτό το λόγο, κάποιες εταιρείες παραγωγής κυψελίδων καυσίμου, όπως η Ballard Power Systems, η DuPont, η Gore και η General Motors έχουν προτείνει και εφαρμόσει διάφορες επιταχυνόμενες μεθόδους δοκιμών, για τον καθορισμό της αντοχής και της απόδοσης των στοιχείων των κυψελίδων καυσίμου.

Πίνακας 3.1 Σύνοψη των αποτελεσμάτων της βιβλιογραφίας από δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν υπό σταθερές συνθήκες λειτουργίας (Αναδιατυπώθηκε από την εργασία των Wang et al. [25]).

Συγγραφείς	Διάρκεια Δοκιμής [hours]	Ρυθμός Υποβάθμισης [μVh^{-1}]	Αναφορά
Ralph	5,000	4	26
St-Pierre et al.	5,000	1	27
Washington	4,700	6	28
	8,000	2.2	
Endoh et al.	4,000	2	29
Yamazaki et al.	8,000	2-3	30
St-Pierre and Jia	11,000	2	31
Fowler et al.	1,350	11	32
Cheng et al.	4,000	3.1	33
Scholta et al.	2,500	20	34
Cleghorn et al.	26,300	4-6	35

Στον πίνακα 3.1 δίνονται τα αποτελέσματα των δοκιμών, υπό σταθερές συνθήκες, ενώ στον πίνακα 3.2 δίνονται τα αποτελέσματα των δοκιμών που εξήχθησαν με τη χρήση επιταχυνόμενων μεθόδων. Και στις δύο περιπτώσεις τα αποτελέσματα αυτά αφορούν δοκιμές που δημοσιεύτηκαν σε έγκριτα επιστημονικά περιοδικά την τελευταία δεκαετία. Παρά το γεγονός ότι σχεδόν όλα τα αποτελέσματα δείχνουν ρυθμούς υποβάθμισης της τάξης των 2 με 10 μVh^{-1} , που είναι και ο επιθυμητός μας στόχος, παρόλα αυτά τα αποτελέσματα αυτά δίνονται για χρόνους ζωής πολύ μικρότερους από αυτόν των 40,000 ωρών, που είναι ο κυρίαρχος αντικειμενικός μας στόχος. Αυτό δείχνει ότι χρειάζεται να γίνει πολύ ακόμα δουλειά

έτσι ώστε οι συστοιχίες των κυψελίδων καυσίμου τύπου PEM να ικανοποιούν και τους 2 παραπάνω στόχους.

Πίνακας 3.2 Σύνοψη των αποτελεσμάτων της βιβλιογραφίας από επιταχυνόμενες δοκιμές αντοχής (Αναδιατυπώθηκε από την εργασία των Wang et al. [25]).

Συγγραφείς	Διάρκεια Δοκιμής [hours]	Ρυθμός Υποβάθμισης [μVh^{-1}]	Συνθήκες Λειτουργίας	Αναφορά
Sishtla et al.	5,100	6	Αναμορφωμένο Καύσιμο	36
Nakayama	4,000	4.3	»	37
Isono et al.	2,000	10	»	38
Maeda et al.	5,000	6	»	39
Sakamoto et al.	-	50-90	Κύκλοι Έναυσης/Παύσης	40
Fowler et al.	600	120	Κύκλοι Μεταβαλλόμενης Υγρασίας	41
Cho et al.	-	4200 μV	Κύκλοι Μεταβαλλόμενης Θερμοκρασίας	42
Knights et al.	13,000	0.5	Αναμορφωμένο Καύσιμο (Μεθάνιο)	43
Oszcipok et al.	-	22,500 μV	Ψυχρή Εκκίνηση	44
Xie et al.	1,916 1,000	60 54	Υγρανση >100%HR	45
Yu et al.	2,700	21	Χαμηλή Υγρανση	46
Endoh et al.	3,500	3	Υψηλή Θερμοκρασία Χαμηλή Υγρανση	47
Du et al.	1,900	70-800	Ψυχρή Εκκίνηση και Θερμή Παύση	48
Xu et al.	1,000	<10	Υψηλή Θερμοκρασία Χαμηλή Υγρανση	49
Owejan et al.	-	212 μV	Κύκλοι Έναυσης/Παύσης	50

3.5.2 Πολυμερική Μembrάνη

Σε μια τυπική κυψελίδα καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης, η μεμβράνη είναι τοποθετημένη μεταξύ των δύο ηλεκτροκαταλυτικών στρωμάτων και λειτουργεί ως διαχωριστής μεταξύ του ρεύματος του καυσίμου και του οξειδωτικού μέσου. Ως εκ τούτου, οι απαιτήσεις για μια αποδοτική μεμβράνη είναι αυξημένες, συμπεριλαμβανομένου της υψηλής πρωτονιακής αγωγιμότητας, της μικρής διαπερατότητας στα αντιδρώντα αέρια, της θερμικής και χημικής σταθερότητας και

ούτω καθεξής. Οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται πιο συχνά στις κυψελίδες καυσίμου τύπου PEM είναι οι μεμβράνες υπερφθοροσουλφονικού οξέως (PFSA), όπως οι μεμβράνες Nafion[®] (DupontTM), Gore-Select[®] (GoreTM), Aciplex[®] και Flemion[®] (AsahiTM). Εκτεταμένες μελέτες έχουν διεξαχθεί σχετικά με τους μηχανισμούς υποβάθμισης και αστοχίας της μεμβράνης, όταν αυτές χρησιμοποιούνται στις κυψελίδες καυσίμου. Παρόλα αυτά, η αντοχή και η αξιοπιστία των μεμβρανών παραμένει μη ικανοποιητική και αυτό είναι ένας από τους σημαντικούς παράγοντες που εμποδίζουν την εμπορευματοποίηση των κυψελίδων καυσίμου.

3.5.2.1 Μηχανισμοί υποβάθμισης της πολυμερικής μεμβράνης

Οι μηχανισμοί υποβάθμισης της μεμβράνης μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες: τη μηχανική, τη θερμική και τη χημική ή ηλεκτροχημική υποβάθμιση.

Μηχανική Υποβάθμιση της μεμβράνης

Η μηχανική υποβάθμιση προκαλεί πρόωρη αστοχία εξαιτίας των διατρήσεων, των ρωγμών, των σχισμών ή των οπών, οι οποίες μπορούν να δημιουργηθούν από εγγενείς ανωμαλίες της μεμβράνης ή από λανθασμένη παρασκευή της διάταξης ηλεκτροδίου μεμβράνης (MEA). Η περιοχή της διεπιφάνειας της μεμβράνης με τα κανάλια ροής ή η περιοχή στεγανοποίησης στις κυψελίδες καυσίμου τύπου PEM, πέραν των υπερβολικών και μη κατανεμημένων μηχανικών καταπονήσεων που δέχεται, είναι επίσης ευάλωτη σε μικρές διατρήσεις και σχισμές. Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου, η ολική διαστατική μεταβολή εξαιτίας της απουσίας ύγρανσης, των συνθηκών χαμηλής ύγρανσης ή των κύκλων της σχετικής υγρασίας είναι επίσης επιζήμια για τη μηχανική αντοχή. Σε συνθήκες χαμηλής σχετικής υγρασίας, η μεμβράνη υπόκειται σε επίπεδο εφελκυσμό εξαιτίας της συρρίκνωσης που υφίσταται και σε συνθήκες υψηλής υγρασίας υπόκειται σε επίπεδη θλίψη, εξαιτίας της διόγκωσης της. Εκτός όμως των μηχανικών φορτίων που δρουν στη μεμβράνη και εξαρτώνται από το επίπεδο υγρασίας της, η μετακίνηση και η συσσώρευση του καταλύτη και η αποσύνθεση του στεγανοποιητικού στη μεμβράνη, επιδρούν αρνητικά στην αγωγιμότητα της, στη μηχανική της αντοχή και μειώνουν

σημαντικά την ολκιμότητα της. Μια φυσική ρηγμάτωση της μεμβράνης εξαιτίας τοπικών οπών και διατρήσεων μπορεί να οδηγήσει σε διαπερατότητα των αντιδρώντων αερίων στα αντίστοιχα αντίστροφα ηλεκτρόδια. Αν συμβεί κάτι τέτοιο, τότε η εξώθερμη αντίδραση που λαμβάνει χώρα από την απευθείας καύση του αναγωγικού και οξειδωτικού μέσου, πάνω στη καταλυτική επιφάνεια, οδηγεί στην εμφάνιση θερμών σημείων (hot points). Η αύξηση της διαπερατότητας των αερίων, σε συνδυασμό με την αύξηση της δημιουργίας οπών οδηγεί σε ένα καταστροφικό κύκλο που αναμφίβολα επιταχύνει την υποβάθμιση της μεμβράνης και κατά συνέπεια ολόκληρου του κελιού.

Θερμική υποβάθμιση της μεμβράνης

Προκειμένου οι μεμβράνες να διατηρούνται καλά ενυδατωμένες, η πιο ευνοϊκή θερμοκρασία λειτουργίας είναι μεταξύ των 60 και 80°C. Ένας παράγοντας που περιορίζει την αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τους 80°C είναι ότι οι πολυμερείς αυτές μεμβράνες έχουν θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης περίπου στους 80°C. Ωστόσο, για να είναι εφικτή η εμπορευματοποίηση των κυψελίδων καυσίμου, είναι απαραίτητη η γρήγορη εκκίνηση τους, η σταθερή απόδοση τους και η εύκολη λειτουργίας τους σε θερμοκρασίες υπό το μηδέν, κάτι που θα συμβεί πολλές φορές στην πράξη, αν για παράδειγμα χρησιμοποιηθούν στα αυτοκίνητα. Από την άλλη πλευρά, πρόσφατα έχει γίνει μεγάλη προσπάθεια για την ανάπτυξη κυψελίδων καυσίμου τύπου PEM, οι οποίες θα λειτουργούν πάνω από τους 100°C, προκειμένου να ενισχυθεί η ηλεκτροχημική κινητική, να απλοποιηθεί η διαχείριση του νερού και να βελτιστοποιηθεί η ανεκτικότητα του συστήματος στο μονοξείδιο του άνθρακα. Η πρωτονιακή αγωγιμότητα της μεμβράνης μειώνεται σημαντικά με την μείωση του περιεχομένου της σε νερό, όταν η κυψελίδα καυσίμου λειτουργεί σε υψηλές θερμοκρασίες και σε χαμηλή σχετική υγρασία.

Το ζήτημα της θερμικής σταθερότητας και της θερμικής υποβάθμισης των μεμβρανών PFSA έχει απασχολήσει σημαντικά την επιστημονική κοινότητα. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 150 °C, οι μεμβράνες τύπου Nafion αρχίζουν να αποσυντίθενται, μέσω των πλευρικών ομάδων σουλφονικού οξέως. Λεπτομερείς μηχανισμοί για τη θερμική υποβάθμιση των μεμβρανών PFSA έχουν προταθεί από

τον Wilkie και τους συνεργάτες του [51] και από τον Samms και τους συνεργάτες του [52], περιλαμβάνοντας τη διάσπαση του δεσμού C-S προς παραγωγή διοξειδίου του θείου, ριζών OH^\bullet και άλλων ριζών με βάση τον άνθρακα για περεταίρω διάσπαση σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Επίσης, έχουν γίνει αρκετές εργασίες για τη μελέτη της κατάστασης του νερού που περιέχεται σε μια μεμβράνη τύπου PFSA σε θερμοκρασίες χαμηλότερες το σημείο τήξεως. Ο Kim και οι συνεργάτες του [53] έχουν προτείνει τρεις διαφορετικές καταστάσεις για το νερό που περιέχεται στη μεμβράνη, με το υπόλοιπο νερό εκτός μεμβράνης να παγώνει σε θερμοκρασία κάτω από το μηδέν. Επιπλέον, έχει μελετηθεί και η επίδραση των θερμικών κύκλων, και έχει βρεθεί ότι η αντίσταση επαφής μεταξύ μεμβράνης και ηλεκτροδίου αυξάνεται, ενώ η ιοντική αγωγιμότητα δεν επηρεάζεται έπειτα από μια σειρά θερμικών κύκλων (Cho et al. [42]). Ωστόσο, ο McDonald και οι συνεργάτες του [54] σε αποτελέσματα που έχουν δείξει σε εργασία τους βρήκαν ότι έπειτα από 385 θερμοκρασιακούς κύκλους από τους $+80^\circ\text{C}$ στους -40°C , η ιοντική αγωγιμότητα, η διαπερατότητα των αερίων και η μηχανική αντοχή των μεμβρανών τύπου Nafion διαταράσσονται σημαντικά, παρά το γεγονός ότι δεν παρατηρήθηκε καταστροφική αστοχία. Ο μετασχηματισμός της φάσης και η μεταβολή του όγκου του νερού εξαιτίας των κύκλων ψύξης/απόψυξης έχει αρνητική επίδραση στην διάρκεια ζωής της μεμβράνης.

Χημική ή Ηλεκτροχημική υποβάθμιση της Μεμβράνης

Η διαπερατότητα τόσο του υδρογόνου όσο και του οξυγόνου μέσω της μεμβράνης στην κάθοδο και στην άνοδο αντίστοιχα έχει αποδειχθεί ότι είναι σχετικά μικρή και ότι έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης της κυψελίδας καυσίμου κατά 1-3% [55]. Ωστόσο, όπως αναφέραμε και πριν, η εξώθερμη καύση του υδρογόνου με το οξυγόνο οδηγεί σε οπές στη μεμβράνη, και κατά συνέπεια οδηγεί το MEA σε καταστροφική αστοχία. Η χημική αυτή αντίδραση στην άνοδο και την κάθοδο (του οξυγόνου και του υδρογόνου όμως αντίστοιχα) μπορεί να παράγει ρίζες υπεροξειδίου (HO^\bullet) και υδρουπεροξειδίου (HOO^\bullet), οι οποίες θεωρούνται υπεύθυνες για τη χημική προσβολή της μεμβράνης και των καταλυτών [56].

Η παρουσία ξένων κατιόντων μπορεί να μειώσει σημαντικά την απόδοση του κελιού, όταν αυτά προσροφούνται πάνω στη μεμβράνη ή τους καταλύτες. Οι ιοντικές

αυτές προσμείξεις πιθανώς προέρχονται από τη διάβρωση των στοιχείων της συστοιχίας και από ακαθαρσίες στο ρεύμα του αέρα, της δεξαμενής του υγραντήρα κτλ, και πολλές φορές ευθύνονται για τη λέπτυνση της μεμβράνης και τον σχηματισμό οπών που με τη σειρά τους μπορούν να οδηγήσουν σε καταστροφική αστοχία της κυψελίδας καυσίμου [57]. Κατά τη λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου, περισσότερα ενεργά κέντρα δεσμεύονται από αυτά τα ξένα κατιόντα, έχοντας σαν συνέπεια οι ιδιότητες της μεμβράνης, όπως η ιοντική της αγωγιμότητα, το περιεχόμενο της σε νερό και ο αριθμός μεταφοράς των κατιόντων υδρογόνου να αλλάζουν ανάλογα με το φορτίο των ξένων κατιόντων [58]. Ο δεύτερος πιθανός τρόπος αλλοίωσης της μεμβράνης εξαιτίας των ιοντικών προσμείξεων προέρχεται από την μεταβολή της ροής του νερού μέσα στη μεμβράνη. Η εκτόπιση των κατιόντων του υδρογόνου από τα κατιόντα αυτών των ξένων προσμείξεων έχει επίσης σαν αποτέλεσμα την μείωση της ροής του νερού και κατά συνέπεια και τη μείωση της πρωτονιακής αγωγιμότητας της μεμβράνης, κάτι που οδηγεί στη αφυδάτωση της με ακόμα πιο γρήγορο ρυθμό, ειδικά από την πλευρά της ανόδου [59].

3.5.2.2 Στρατηγικές μείωσης της υποβάθμισης της μεμβράνης

Για να εμποδίσουμε τη μηχανική αστοχία της μεμβράνης, η δομή της διάταξης ηλεκτροδίου μεμβράνης και των καναλιών ροής θα πρέπει να σχεδιαστεί προσεκτικά με στόχο την αποφυγή της τοπικής αφυδάτωσης της μεμβράνης, ειδικά στην περιοχή εισόδου των αντιδρώντων. Η μεμβράνη που κατασκευάστηκε από την Gore Fuel Cell Technologies, ενισχύθηκε με e-PTFE και επέδειξε διάρκεια ζωής μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από αυτή των μη ενισχυμένων μεμβρανών, αντίστοιχου πάχους [60]. Παρόμοια αποτελέσματα για ενισχυμένη μηχανική αντοχή της μεμβράνης έχουν αναφερθεί από τον Wakizoe και τους συνεργάτες του [61], χρησιμοποιώντας ενισχυμένες μεμβράνες Aciplex® και από τον Xu και τους συνεργάτες του [62] χρησιμοποιώντας σύνθετες μεμβράνες από Nafion®, Teflon® και ενώσεων του βολφραμίου και του φωσφόρου.

Οι μεμβράνες που έχουν αναπτυχθεί μέχρι στιγμής μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

1. Τις τροποποιημένες μεμβράνες PFSA, στις οποίες έχουν προστεθεί μη πτητικοί διαλύτες ή υδροφιλικά οξείδια και στερεοί ανόργανοι πρωτονιακοί αγωγοί.
2. Τα εναλλακτικά σουλφονωμένα πολυμερή και τις συνθετικές μεμβράνες από αυτά, όπως το SPSF, το SPEEK, το PBI, και το PVDF.
3. Και τέλος, τις πολυμερείς μεμβράνες με βάση οξέα, όπως οι συνθετικές μεμβράνες φωσφορικού οξέως, με πρόσμειξη από Nafion και PBI.

Η χημική και ηλεκτροχημική υποβάθμιση της μεμβράνης έχει καταστήσει αναγκαία την ανάπτυξη μεμβρανών χημικά σταθερών στις ρίζες υπεροξειδίου. Αρχικά, μια λύση είναι η ανάπτυξη καινοτόμων μεμβρανών με υψηλότερη χημική σταθερότητα, όπως η μεμβράνη πολυστυρενίου (radiation-grafted FEP-g-polystyrene membrane), στην οποία το πολυστυρένιο καταναλώνεται εξαιτίας της χαμηλής αντίστασης του στην επενέργεια των ελεύθερων ριζών [63]. Επίσης, κατά τη διάρκεια της παρασκευής της μεμβράνης υπάρχει και η δυνατότητα ανάμειξης σταθεροποιητών και αναστολέων των ελεύθερων ριζών, όπως οι αμίνες και αντιοξειδωτικά. Δεύτερον, αυξημένη χημική σταθερότητα μπορεί να επιτευχθεί τροποποιώντας τη δομή της διαθέσιμης μεμβράνης. Ο Curtin με τους συνεργάτες του πρότειναν ότι ο κύριος μηχανισμός υποβάθμισης είναι η προσβολή του τελευταίου τμήματος της αλυσίδας της μεμβράνης PFSA, που περιέχει το μόριο του υδρογόνου, από τις ελεύθερες ρίζες. Έτσι εξαλείφοντας αυτή την ασταθή τελευταία ομάδα, η χημική σταθερότητα ενισχύεται σημαντικά [64]. Τρίτον, η καταστροφή που προκαλείται από το υπεροξείδιο του υδρογόνου μπορεί να κατασταλεί επανασχεδιάζοντας το MEA. Για παράδειγμα, στη συνθετική μεμβράνη που προτάθηκε από τον Yu και τους συνεργάτες του [63], μια λεπτή στρώση από Nafion τοποθετήθηκε πάνω σε μια μεμβράνη PSSA (polystyrene sulfonic acid) εμποδίζοντας τη οξείδωση της μεμβράνης από τη πλευρά της καθόδου. Τέταρτον, η εισαγωγή καταλυτών αποικοδόμησης του υπεροξειδίου, όπως ετεροπολικά οξέα μέσα στη μεμβράνη έχει αποδειχθεί ότι μειώνουν ή και εξαλείφουν την επενέργεια των υπεροξειδίων [64]. Ωστόσο, αν και με τη μέθοδο αυτή αυξάνεται η χημική σταθερότητα της μεμβράνης, εντούτοις η παρουσία καταλυτών σε αυτή έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της αγωγιμότητας της. Τελευταίο αλλά όχι λιγότερο

σημαντικό, η ανάπτυξη και χρήση νέων μεταλλικών επικαλύψεων με βελτιωμένη αντίσταση στη διάβρωση και καταλυτών που παράγουν μικρότερες ποσότητες υπεροξειδίου του υδρογόνου θα ενισχύσει την αντοχή των μεμβρανών.

3.5.3 Ηλεκτροκαταλυτικό Στρώμα

Τα ηλεκτροκαταλυτικά στρώματα που προτείνονται και χρησιμοποιούνται στις κυψελίδες καυσίμου τύπου PEM αποτελούνται από πλατίνα ή διμερή, τριμερή ή ακόμα και τετραμερή κράματα πλατίνας με άλλα μέταλλα μετάπτωσης, όπως το κράμα PtCo, Pt-Cr-Ni ή Pt-Ru-Ir-Sn. Τα υποστρώματα που χρησιμοποιούνται πιο συχνά περιλαμβάνουν υλικά από άνθρακα με μεγάλη ενεργό επιφάνεια, όπως τα υλικά Vulcan-XC 72, Ketjen black και Black pearls BP2000. Οι καταλύτες αυτοί είναι σε θέση να ανταποκριθούν στις απαιτήσεις που σχετίζονται με τα λειτουργικά χαρακτηριστικά και το κόστος των εφαρμογών των κυψελίδων καυσίμου. Ωστόσο, από πλευράς αντοχής του καταλυτικού στρώματος, η απόδοση των σημερινών υλικών είναι δεν ακόμα ικανοποιητική κάτω από σκληρές συνθήκες λειτουργίας, συμπεριλαμβανομένης της υψηλής υγρασίας, των χαμηλών τιμών pH, των υψηλών θερμοκρασιών και των δυναμικών φορτίων, σε συνδυασμό με το οξειδωτικό ή αναγωγικό περιβάλλον [57].

3.5.3.1 Μηχανισμοί υποβάθμισης του καταλυτικού στρώματος

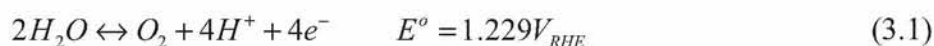
Σημαντική προσπάθεια έχει γίνει για τη λεπτομερή εξέταση των μηχανισμών υποβάθμισης του καταλυτικού στρώματος της πλατίνας κάτω από συνεχή λειτουργία για μεγάλο χρονικό διάστημα. Αρχικά, ένα καταλυτικό στρώμα από καθαρή πλατίνα μπορεί να επιμολυνθεί από τις ακαθαρσίες που προέρχονται στα αντιδρώντα αέρια ή στο σύστημα παροχής της κυψελίδας καυσίμου [55]. Επίσης, ο καταλύτης μπορεί να χάσει την καταλυτική του ενεργότητα εξαιτίας της συσσωμάτωσης ή της μετακίνησης των σωματιδίων της πλατίνας στο υπόστρωμα από άνθρακα, της αποκόλλησης και διάλυσης της πλατίνας στον ηλεκτρολύτη ή της διάβρωσης του υποστρώματος από άνθρακα.

Στην βιβλιογραφία έχουν προταθεί αρκετοί μηχανισμοί για την εξήγηση της αύξησης του μεγέθους των σωματιδίων του καταλύτη (coarsening of the catalyst

particle size) κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου. Τα μικρά σωματίδια της πλατίνας μπορούν να διαλυθούν στην ιονομερή φάση και να εναποτεθούν εκ νέου στην επιφάνεια των μεγάλων σωματιδίων, οδηγώντας σε περεταίρω ανάπτυξη των ήδη μεγάλων σωματιδίων. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό και ως «ωρίμανση» Ostwald (Ostwald ripening) [65]. Από την άλλη, τα διαλυμένα σωματίδια πλατίνας μπορούν να διαχυθούν στην ιονομερή φάση και στη συνέχεια να καθιζάνουν στην μεμβράνη, μέσω της αναγωγής των ιόντων της πλατίνας εξαιτίας της διαπερατότητας του υδρογόνου από την πλευρά της ανόδου. Ο μηχανισμός αυτός οδηγεί σε δραματική μείωση της σταθερότητας και της αγωγιμότητας της μεμβράνης [66]. Η συσσωμάτωση των σωματιδίων της πλατίνας στο υπόστρωμα του άνθρακα συμβαίνει σε κλίμακα νανόμετρου, εξαιτίας των τυχαίων συγκρούσεων μεταξύ συστάδων (clusters), και έχει ως αποτέλεσμα μια τυπική λογαριθμική διασπορά των μεγεθών των σωματιδίων με μέγιστη διασπορά στα μικρότερα μεγέθη σωματιδίων και ελάχιστη στα μεγαλύτερα μεγέθη σωματιδίων [67]. Η ανάπτυξη των σωματιδίων του καταλύτη μπορεί επίσης να λαμβάνει χώρα στην ατομική κλίμακα, εξαιτίας της ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs των συστάδων. Σε αυτή την περίπτωση, η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων χαρακτηρίζεται από μια «ουρά» προς τα μικρότερα μεγέθη σωματιδίων και η μέγιστη κατανομή εμφανίζεται στα μεγαλύτερα μεγέθη σωματιδίων [68]. Ωστόσο, μέχρι στιγμής δεν έχει υπάρξει συμφωνία για το ποιος μηχανισμός υπερισχύει στην ανάπτυξη του μεγέθους των σωματιδίων [69]. Η κίνηση των σωματιδίων και η συνένωση στο υπόστρωμα του άνθρακα οδηγεί τα σωματίδια του καταλύτη στο να γίνουν πιο χονδρόκοκκα, κάτι που μειώνει την ενεργό επιφάνεια του καταλύτη. Τέλος, ο σχηματισμός οξειδίων των μετάλλων στην άνοδο και στην κάθοδο, οδηγεί στην αύξηση των σωματιδίων, γεγονός που μειώνει την καταλυτική ενεργότητα.

Η διάβρωση του υποστρώματος από άνθρακα του καταλύτη είναι ένα άλλο σημαντικό πρόβλημα που μειώνει την αντοχή του ηλεκτροκαταλυτικού στρώματος και γι' αυτό έχει προσελκύσει την προσοχή της ακαδημαϊκής έρευνας [43, 70]. Στις κυψελίδες καυσίμου τύπου PEM, δύο λόγοι πιστεύεται ότι προκαλούν την διάβρωση του άνθρακα. Ο πρώτος είναι η μετάβαση μεταξύ των κύκλων έναυσης και παύσης και δεύτερος είναι η έλλειψη καυσίμου (fuel starvation), εξαιτίας της παρεμπόδισης

της διέλευσης του υδρογόνου από μια περιοχή της ανόδου κάτω από σταθερές συνθήκες λειτουργίας. Η πρώτη περίπτωση μπορεί να προκαλείται από την ανομοιόμορφη διασπορά του καυσίμου στην άνοδο και την διαπερατότητα του οξυγόνου στη μεμβράνη, που συμβαίνει κατά την έναυση ή παύση της λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου. Στη δεύτερη περίπτωση, η έλλειψη καυσίμου σε μεμονωμένα κελία της συστοιχίας μπορεί να προκαλείται από την διαφορετική κατανομή του καυσίμου μεταξύ των κελιών, κατά τη διάρκεια της συνολικής αξιοποίησης της συστοιχίας ή από την παρεμπόδιση της ροής των αερίων, όταν η συστοιχία των κυψελίδων καυσίμου λειτουργεί σε θερμοκρασίες υπό του μηδενός. Και στις δύο περιπτώσεις, το ηλεκτρόδιο της ανόδου καλύπτεται μερικώς από υδρογόνο και κάτω από συνθήκες εξάντλησης του υδρογόνου, το δυναμικό της ανόδου γίνεται αρνητικό, μέχρις ότου να λάβει χώρα η οξείδωση του άνθρακα με το νερό, σύμφωνα με τις παρακάτω εξισώσεις:



Παρά την θερμοδυναμική αστάθεια, η διάβρωση του άνθρακα σε μια συμβατική κυψελίδα καυσίμου είναι αμελητέα σε δυναμικά μικρότερα από 1.1V (vs.RHE) εξαιτίας της αργής κινητικής. Ωστόσο, πρόσφατα πειράματα έχουν επιβεβαιώσει ότι η παρουσία ηλεκτροκαταλυτών όπως η πλατίνα σε υπόστρωμα από άνθρακα και κράματος πλατίνας ρουθηνίου στο ίδιο υπόστρωμα μπορεί να επιταχύνει την διάβρωση του άνθρακα και να μειώσει το δυναμικό για την αναγωγή του άνθρακα σε 0.55V (vs.RHE) ή και χαμηλότερα [71].

Η αντιστροφή του δυναμικού σαν αποτέλεσμα της έλλειψης καυσίμου έχει αντίκτυπο στην αντοχή του καταλυτικού στρώματος του στρώματος διάχυσης των αερίων, ή ακόμα και των διπολικών δίσκων. Κατά συνέπεια, το σχετικό ποσοστό του αγωγίμου υλικού στο ηλεκτρόδιο μειώνεται και έτσι η αντίσταση επαφής με το συλλέκτη του ρεύματος, αλλά και η εσωτερική αντίσταση του κελιού, αυξάνονται. Ακόμη χειρότερα, ο αριθμός των κενών θέσεων για την εναπόθεση του καταλύτη μειώνεται με τη διάβρωση του άνθρακα, προκαλώντας συσσωμάτωση του μετάλλου

του καταλύτη, και σε ακραία περίπτωση ακόμα και δομική κατάρρευση του ηλεκτροδίου.

Η λειτουργία της κυψελίδας σε θερμοκρασίες υπό του μηδενός μπορεί επίσης να επηρεάσει την αντοχή της κυψελίδας καυσίμου, εξαιτίας της αλλαγής της φάσης και του όγκου του νερού. Η αλλαγή αυτή προκαλεί μεταβολή των φυσικών ιδιοτήτων της μεμβράνης και του ηλεκτροδίου, αλλά και της διεπιφάνειας τους. Ο Cho και οι συνεργάτες του [42] παρατήρησαν ένα ρυθμό υποβάθμισης της τάξης του 2.3% ανά κύκλο ψύξης/απόψυξης, από του 80 στου -10 °C. Η υποβάθμιση αυτή αποδόθηκε στην φυσική καταστροφή της δομής του ηλεκτροδίου αλλά και συνολικά της διάταξης ηλεκτροδίου μεμβράνης, λόγω της διαστολής του πάγου κατά τη διάρκεια της κατάψυξης. Μια λεπτομερής περιγραφή της έρευνας πάνω στην ψύξη και γρήγορη έναυση των κυψελίδων καυσίμου τύπου PEM μπορεί να βρεθεί στην αναφορά [72].

3.5.3.2 Μείωση της υποβάθμισης του καταλυτικού στρώματος

Η πρόσφατη έρευνα έχει προτείνει και χρησιμοποιήσει με επιτυχία αρκετές στρατηγικές για την ενίσχυση της αντοχής του ηλεκτροκαταλύτη. Πρώτα απ' όλα, οι συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην υποβάθμιση του καταλύτη. Η αποσύνθεση της πλατίνας από το υπόστρωμα του άνθρακα ευνοείται λιγότερο σε χαμηλά δυναμικά, κάτι που καθιστά τους καταλύτες από πλατίνα πιο σταθερούς στην άνοδο από ότι στην κάθοδο. Πειραματικά αποτελέσματα των Mathias και των συνεργατών του [73] έχουν δείξει ότι η απώλεια της ενεργούς επιφάνειας της πλατίνας μπορεί να μειωθεί με τη λειτουργία της κυψελίδας σε χαμηλή σχετική υγρασία και χαμηλή θερμοκρασία. Ωστόσο, η διάβρωση του άνθρακα του καταλυτικού στρώματος βρέθηκε πρόσφατα ότι αυξάνεται με την μείωση της σχετικής υγρασίας [74].

Δεύτερον, η διάβρωση του υποστρώματος άνθρακα εξαιτίας της έλλειψης καυσίμου μπορεί να μετριασθεί με την ενίσχυση της κατακράτησης του νερού στην πλευρά της ανόδου. Αυτό μπορεί να γίνει με την τροποποίηση του PTFE ή/και του ιονομερούς, με την προσθήκη υλικών που εμποδίζουν την απομάκρυνση του νερού, όπως ο γραφίτης και με τη χρήση βελτιωμένων καταλυτών (πχ. προσθήκη κραματικών στοιχείων, όπως το ρουθίνιο). Όσον αφορά τα προβλήματα που

σχετίζονται με τους κύκλους ψύξης απόψυξης της κυψελίδας καυσίμου, δύο στρατηγικές έχουν προταθεί για την μείωση της υποβάθμισης της απόδοσης της κυψελίδας. Η πρώτη λύση, ή αλλιώς μέθοδος “keep-warm” [75], είναι να καταναλώνουμε ενέργεια από μια συνεχή ή διακοπτόμενη χαμηλή πηγή ισχύος (πχ. μια μπαταρία) για να διατηρούμε το σύστημα πάνω από μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, κατά τη διάρκεια για παράδειγμα που το αυτοκίνητό μας είναι παρκαρισμένο. Η άλλη λύση είναι να θερμαίνουμε την συστοιχία των κυψελίδων καυσίμου κατά την εκκίνηση, έτσι ώστε η θερμοκρασία της να ξεπερνά το σημείο πήξης του νερού [76]. Για αυτή τη μέθοδο απαιτείται περισσότερη θερμότητα και γι’ αυτό συνίσταται η μέθοδος αυτή να συνδυάζεται με την αποτελεσματική αφαίρεση του υπολειπόμενου νερού, έτσι ώστε να εξοικονομούμε ενέργεια αλλά και να μειώνουμε την φυσική καταστροφή του MEA εξαιτίας της διαστολής του νερού. Πιθανές μέθοδοι για την αφαίρεση του νερού είναι να χρησιμοποιήσουμε αέριο καθαρισμού, όπως για παράδειγμα κάποιο αδρανές αέριο [43], ή να χρησιμοποιούμε ένα αντιψυκτικό διάλυμα [42] πριν από την παύση της λειτουργίας της κυψελίδας.

Τρίτον, οι καταλύτες από πλατίνα και άλλα κραματικά στοιχεία, όπως ο καταλύτης PtCo και Pt-Cr-Ni, έχουν επιδείξει υψηλότερη ενεργότητα και σταθερότητα σε σχέση με τους καταλύτες από καθαρή πλατίνα [77]. Η αυξημένη αντίσταση στη συσσωμάτωση που προσφέρεται από τα κραματικά στοιχεία [77] ή το μεγαλύτερο μέγεθος των κραματικών στοιχείων [78], εξηγούν αυτή την βελτίωση. Ωστόσο, η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X (XRD) αποκάλυψε ότι μετά από μεγάλη διάρκεια δοκιμών δημιουργείται ένα στρώμα καθαρής πλατίνας πάνω στον καταλύτη από κραματικά στοιχεία [79]. Αυτό δείχνει ότι τα μη πολύτιμα μέταλλα που χρησιμοποιούνται σαν κραματικά στοιχεία διαλύονται πολύ πιο εύκολα στην ιονομερή φάση, υποβαθμίζοντας τα πλεονεκτήματα της χρήσης των κραματικών στοιχείων που αναφέραμε προηγουμένως. Αξίζει να σημειωθεί ότι πρόσφατα ο Zhang και οι συνεργάτες του [80] βελτίωσαν σημαντικά την σταθερότητα του καταλυτικού στρώματος, τροποποιώντας τα νανοσωματίδια της πλατίνας με συστάδες από χρυσό (Au). Αν και η ενεργότητα του καταλυτικού στρώματος δεν μεταβλήθηκε αισθητά, παρόλα αυτά η σταθερότητα του καταλυτικού στρώματος αυξήθηκε κυρίως λόγω του γεγονότος ότι ο χρυσός δεν διαλύεται εύκολα στο ιονομερές. Με την ενίσχυση της

αλληλεπίδρασης μεταξύ των μετάλλων και του υποστρώματος άνθρακα, η συσσωμάτωση και η διάλυση των κραματικών μετάλλων μπορεί να μετριαστεί. Επίσης, τα υποστρώματα από νανοσωλήνες άνθρακα έχουν αποδειχθεί πολύ υποσχόμενα υλικά για τις εφαρμογές των κυψελίδων καυσίμου. Ο Shao και οι συνεργάτες του [81] έχουν αναφέρει ότι ο ρυθμός υποβάθμισης ενός καταλυτικού στρώματος από πλατίνα με υπόστρωμα νανοσωλήνων άνθρακα (Pt/CNTs) είναι 2 φορές μικρότερος από αυτόν του συμβατικού καταλυτικού στρώματος πλατίνας σε φορέα άνθρακα (Pt/C), κάτω από τις ίδιες επιταχυνόμενες δοκιμές αντοχής. Αυτό αποδίδεται στην καλύτερη αλληλεπίδραση της πλατίνας με τους νανοσωλήνες και στην μεγαλύτερη αντίσταση των νανοσωλήνων της ηλεκτροχημική οξείδωση.

3.5.4 Στρώμα Διάχυσης των Αερίων

Το στρώμα διάχυσης των αερίων (gas diffusion layer – GDL) αποτελείται συνήθως από δύο στρώσεις. Η πρώτη ονομάζεται μακροπορώδες στρώμα και αποτελείται από χαρτί από ίνες άνθρακα ή ύφασμα άνθρακα. Η πρώτη στρώση είναι επικαλυμμένη με μια δεύτερη, το μικροπορώδες στρώμα (microporous layer – MPL), το οποίο αποτελείται από σκόνη άνθρακα και κάποιο υδροφοβικό συντελεστή.

3.5.4.1 Μηχανισμοί υποβάθμισης του στρώματος διάχυσης των αερίων

Διάφορες μελέτες έχουν δείξει ότι η υδροφιλικότητα του στρώματος διάχυσης των αερίων αυξάνεται έπειτα από τις 11,000 ώρες λειτουργίας [31] και συνθήκες ψυχρής εκκίνησης [44]. Μέχρι στιγμής, μόνο ένας μικρός αριθμός μελετών επικεντρώνεται στους μηχανισμούς υποβάθμισης του GDL (gas diffusion layer) ή στη σχέση μεταξύ των ιδιοτήτων του GDL και της μείωσης της απόδοσης της κυψελίδας. Επιπλέον, οι μελέτες αυτές χρησιμοποιούν ex situ διαδικασίες γήρανσης του GDL, με στόχο να αποφευχθεί η πιθανή επίδραση της υποβάθμισης των υπολοίπων εξαρτημάτων, όπως του καταλυτικού στρώματος ή των διπολικών δίσκων.

Τα αποτελέσματα του Borup και των συνεργατών του [82] έδειξαν ότι τη απώλεια της υδροφοβικότητας του GDL αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και όταν χρησιμοποιείται αέρας αντί του αζώτου για την έκπλυση. Επιπρόσθετα, κατέληξαν ότι οι μεταβολές στις ιδιότητες του GDL οφείλονταν στο μικροπορώδες στρώμα. Ο Frisk και οι συνεργάτες του [83] προκάλεσαν γήρανση στο GDL

βυθίζοντάς το σε 15% κατά βάρος υπεροξείδιο του υδρογόνου στους 82 °C. Βρήκαν ότι η απώλεια βάρους και η γωνία επαφής του MPL (microporous layer) αυξάνονταν με την αύξηση του χρόνου έκθεσης. Αυτό αποδόθηκε στη οξείδωση του άνθρακα στο MPL. Ο Kangasniemi και οι συνεργάτες του [84] κατέδειξαν την επίδραση της οξείδωσης της ηλεκτροχημικής επιφάνειας στις ιδιότητες του GDL και βρήκαν ότι η γωνία επαφής της επιφάνειας του μικροπορώδους στρώματος μειώνεται σημαντικά με το χρόνο όταν δείγματα από GDL βυθίστηκαν σε διάλυμα 1M H₂SO₄ και σταθερής τάσης 1.2V (vs.SHE). Πιο πρόσφατα, οι Lee και Mérida [85] μελέτησαν διεξοδικά τις ιδιότητες του GDL, όπως την ηλεκτρική αντίσταση, τη δυσκαμψία, τη διαπερατότητα του αέρα, την γωνία επαφής της επιφάνειας, το πορώδες και τη διάχυση των υδρατμών, κάτω από σταθερές συνθήκες λειτουργίας με χρόνο γήρανσης 1,500 ωρών σε θερμοκρασία 80 °C και πίεση 200 psi και συνθήκες κατάψυξης 54 κύκλων ψύξης απόψυξης μεταξύ -35 και 20 °C. Καθώς η κυψελίδα καυσίμου λειτουργεί, το PTFE και ο άνθρακας που περιέχεται στο GDL είναι ευάλωτα στην χημική προσβολή και την ηλεκτροχημική οξείδωση [83]. Όσον αφορά την ποσοτική συσχέτιση μεταξύ της απώλειας σε απόδοση και της μεταβολής των ιδιοτήτων του GDL, ο Schulze και οι συνεργάτες του [86] βρήκαν ότι η αποσύνθεση του PTFE στα ηλεκτρόδια προκαλεί διπλάσια μείωση στην απόδοση, από ότι προκαλεί η συσσωμάτωση της πλατίνης έπειτα από 1,000 ώρες λειτουργίας.

3.5.4.2 Μείωση της υποβάθμισης του στρώματος διάχυσης των αερίων

Στην βιβλιογραφία δεν υπάρχουν πολλές πληροφορίες σχετικά με την μείωση της υποβάθμισης του GDL. Για τη βελτίωση την οξειδωτικής και ηλεκτρο-οξειδωτικής σταθερότητας του GDL, ο Borup [87] πρότεινε την χρήση γραφίτοποιημένων ινών στην παρασκευή του GDL. Επίσης, πρότεινε ότι το υψηλότερο φορτίο σε PTFE θα ωφελήσει την ικανότητα διαχείρισης του νερού του γερασμένου GDL. Χρησιμοποιώντας γραφίτοποιημένο υλικό από άνθρακα τύπου Pureblack[®] στο μικροπορώδες στρώμα, ο Owejan και οι συνεργάτες του [50] ανέφεραν 25% βελτίωση στο ρυθμό υποβάθμισης, έπειτα από κύκλους έναυσης παύσης.

3.5.5 Διπολικοί Δίσκοι

Ο διπολικός δίσκος σε μια συστοιχία κυψελίδων καυσίμου είναι ένα εξάρτημα με πολλές λειτουργίες. Ενεργεί ως διαχωριστής μεταξύ του καυσίμου, του οξειδωτικού αερίου και των ψυκτικών, διανέμει ομοιόμορφα το ρεύμα των αντιδρώντων και των προϊόντων και συλλέγει το ηλεκτρικό ρεύμα που παράγεται από την ηλεκτροχημική αντίδραση. Για την εκπλήρωση όλων των απαιτούμενων λειτουργιών, απαιτούνται πολλαπλές ιδιότητες για τα υλικά για να είναι αποδεκτά για τους διπολικούς δίσκους. Αυτές περιλαμβάνουν την υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, την χαμηλή διαπερατότητα στα αέρια, την υψηλή αντίσταση στη διάβρωση, την ικανοποιητική αντοχή, τη χαμηλή θερμική αντίσταση και το χαμηλό κόστος. Πέρα από τον γραφίτη, υλικά όπως διάφορα μέταλλα, σύνθετα υλικά από γραφίτη ή άνθρακα και σύνθετα με βάση πολυμερή υλικά με αγωγίμα πληρωτικά υλικά από γραφίτη, βρίσκονται υπό δοκιμή και αξιολόγηση από τους ερευνητές [88].

3.5.5.1 Μηχανισμοί υποβάθμισης των διπολικών δίσκων

Ο συνδυασμός όλων των παραπάνω χαρακτηριστικών καθιστούν τον γραφίτη και τα σύνθετα υλικά με βάση το γραφίτη ελκυστικά για την χρήση τους στους διπολικούς δίσκους. Ωστόσο, η αντοχή τους κάτω από συνθήκες κραδασμών και δονήσεων, αλλά και η δυσκολία κατασκευής τους, τα καθιστούν λιγότερο ευνοϊκά από τα μέταλλα. Έτσι χρειάζεται η αύξηση του βάρους και του όγκου τους για να υπερνικηθούν αυτές τους οι ελλείψεις. Τα ευγενή μέταλλα όπως η πλατίνα (Pt), το ταντάλιο (Ta), το νιόβιο (Nb) και το ζirkόνιο (Zr) έχουν υψηλή αντίσταση στη διάβρωση και μπορούν εύκολα να παρασκευαστούν από αυτά ελαφρές λεπτές πλάκες. Όμως το κόστος της πρώτης ύλης αυτών των υλικών είναι απαγορευτικό για την μαζική παραγωγή και χρήση τους. Παρόλα αυτά στο εμπόριο διατίθενται και άλλα μεταλλικά υλικά και κράματά τους, όπως το αλουμίνιο (Al), το τιτάνιο (Ti) και το νικέλιο (Ni), που αποτελούν πιθανά υλικά παρασκευής των διπολικών δίσκων, εξαιτίας κυρίως της καλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας τους, των άριστων μηχανικών ιδιοτήτων τους και του χαμηλού κόστους τους. Ωστόσο, η μεγάλη ανησυχία με αυτούς τους μεταλλικούς διπολικούς δίσκους είναι η αντίσταση επαφής μεταξύ αυτών και του στρώματος διάχυσης των αερίων, που αποδίδεται στην ηλεκτρική αντίσταση των οξειδίων που δημιουργούνται στην επιφάνεια μεταξύ του διπολικού

δίσκου και του GDL, αυξάνοντας συνολικά την εσωτερική αντίσταση της κυψελίδας. Ο ανοξειδωτος χάλυβας έχει λάβει αξιοσημείωτη προσοχή εξαιτίας της μεγάλης ποικιλίας των κραματικών στοιχείων που υπάρχουν διαθέσιμα και της εύκολης μαζικής παραγωγής τους. Όμως, το μειονέκτημα του ανοξειδωτου χάλυβα είναι ότι είναι επιρρεπής στη διάβρωση που υφίσταται λόγω του όξινου και υγρού περιβάλλοντος μέσα στην κυψελίδα καυσίμου τύπου PEM [89], κάτι που αυξάνει ακόμα περισσότερο της αντίσταση επαφής. Τέλος, η διάβρωση των μετάλλων οδηγεί στην παραγωγή κατιόντων που μπορούν να βλάψουν σοβαρά την αντοχή της μεμβράνης και του καταλύτη [88].

3.5.5.2 Στρατηγικές μείωσης της υποβάθμισης των διπολικών δίσκων

Η έρευνα σε αυτόν το τομέα εστιάζεται κυρίως στη χρήση σύνθετων υλικών από γραφίτη και πολυμερή υλικά, μεταλλικών υλικών επικαλυμμένων με ευγενή μέταλλα, ή διάφορων κραμάτων με βάση νιτρίδια ή καρβίδια για την βελτίωση της αντίστασης στη διάβρωση [90]. Στην εργασία του Wu και των συνεργατών του [91] δίνεται συγκεντρωτικά η πιο πρόσφατη έρευνα πάνω στις επικαλύψεις με βάση τον άνθρακα και στις επικαλύψεις με βάση τα διάφορα μέταλλα για τους διπολικούς δίσκους, αλλά και οι αντίστοιχες τεχνικές επικάλυψης.

Ωστόσο, ένας πιθανός κίνδυνος που συνδέεται με την επικάλυψη των διπολικών δίσκων είναι η παραμόρφωση του υλικού επικάλυψης όταν η κυψελίδα καυσίμου τύπου PEM λειτουργεί κάτω από συνθήκες θερμικών κύκλων. Ο Woodman και οι συνεργάτες του [92] έχουν προτείνει μια λογική εξήγηση για την διαστολή του υλικού επικάλυψης και του υποστρώματος του με διαφορετικό ρυθμό εξαιτίας των διαφορετικών συντελεστών θερμικής διαστολής τους. Οι μικροπόροι και οι μικρορωγμές που αναπτύσσονται στο παραμορφωμένο στρώμα της επικάλυψης μπορεί να οδηγήσουν σε απευθείας έκθεση του μεταλλικού υποστρώματος στο εξαιρετικά διαβρωτικό περιβάλλον, και στη συνέχεια τα διαλυμένα μεταλλικά ιόντα να διαχυθούν μέσα στην μεμβράνη και να εγκλωβιστούν στις θέσεις ανταλλαγής των ιόντων του υδρογόνου, με αποτέλεσμα την ραγδαία μείωση της πρωτονιακής αγωγιμότητας της μεμβράνης. Μια αποτελεσματική στρατηγική είναι η προσθήκη ενδιάμεσων στρωμάτων με υλικό επικάλυψης με ενδιάμεσο συντελεστή θερμικής

διαστολής, έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθεί αυτή η μεγάλη κλίση στο συντελεστή θερμικής διαστολής μεταξύ των δύο υλικών.

Μια άλλη συχνή ανησυχία που συνδέεται με τους διπολικούς δίσκους είναι η πιθανή παραμόρφωση ή ακόμα και θραύση που μπορεί να προκληθεί από τις θλιπτικές δυνάμεις που ασκούνται για την διασφάλιση της καλής ηλεκτρικής επαφής και της στεγανοποίησης των αντιδρώντων κατά τη λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου [93]. Επίσης, κάποιοι παράγοντες λειτουργίας, όπως οι θερμικοί κύκλοι, ή η ανομοιόμορφη κατανομή της θερμότητας και του ρεύματος στην ενεργό επιφάνεια, μπορούν να βλάψουν τις μηχανικές ιδιότητες των υλικών των διπολικών δίσκων. Ο Lee και οι συνεργάτες τους [94] υπέβαλαν την επιφάνεια ενός μεταλλικού υλικού, όπως του ανοξείδωτου χάλυβα ή κραμάτων πλούσιων σε περιεκτικότητα νικελίου, σε ένα ηλεκτρικό ρεύμα, παρουσία ενός όξινου ηλεκτρολύτη. Μετά από αυτή την επεξεργασία, η αντίσταση σε διάβρωση του μεταλλικού αυτού υλικού βελτιώθηκε, κάτι που αποδόθηκε στην μετατροπή της σύνθεσης και της μορφολογίας της επιφάνειας. Αυτή η μέθοδος επεξεργασίας της επιφάνειας είναι ιδιαίτερα ελπιδοφόρος αφού η επιφάνεια τροποποιείται μορφολογικά και δεν επικαλύπτεται από κάποιο άλλο υλικό. Έτσι η αποκόλληση του υλικού επικάλυψης δεν αποτελεί πλέον πρόβλημα.

Πρόσφατα, υλικά από άνθρακα και πολυμερή, ειδικά αυτά με τις θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες, καθίστανται ανταγωνιστικά για τη χρήση τους στους διπολικούς δίσκους, εξαιτίας της αγωγιμότητας τους και της διαστατικής ανοχής τους. Ωστόσο, φορτία με υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα είναι πάντα απαραίτητα για την επίτευξη καλής ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας, κάτι που τελικά οδηγεί σε δυσκολίες στην επεξεργασιμότητά τους. Ένα άλλο πρόβλημα που σχετίζεται με τα υλικά από άνθρακα και πολυμερή είναι η υποβάθμιση των ρητινών, όταν αυτές έρχονται αντιμέτωπες με το περιβάλλον των κυψελίδων καυσίμου τύπου PEM, εξαιτίας των έμφυτων ιδιοτήτων αυτών των πολυμερών υλικών [95]. Σαν συνέπεια, τα βαριά άτομα που απελευθερώνονται από αυτές τις ρητίνες, όπως το ασβέστιο, το μαγνήσιο, ή ο ψευδάργυρος, μπορούν να διαχυθούν και να επιμολύνουν της κυψελίδα, με αποτέλεσμα την πτώση της απόδοσης και της αντοχής της.

Πίνακας 3.3 Οι σημαντικότεροι μηχανισμοί αστοχίας των εξαρτημάτων των κυψελίδων καυσίμου τύπου PEM.

Εξάρτημα	Μηχανισμός Αστοχίας	Αιτίες
Πολυμερική Μεμβράνη	<ol style="list-style-type: none"> 1. Μηχανική Υποβάθμιση 2. Θερμική Υποβάθμιση 3. Χημική/Ηλεκτροχημική Υποβάθμιση 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Μηχανική καταπόνηση εξαιτίας των ανομοιομόρφων τάσεων συμπίεσης, ανεπαρκής ύγρανση ή διείσδυση ιχνών μετάλλου από τον καταλύτη ή τους διπολικούς δίσκους. 2.Θερμική καταπόνηση και θερμικοί κύκλοι 3. Επιμόλυνση και προσβολή από ελεύθερες ρίζες.
Καταλυτικό Στρώμα	<ol style="list-style-type: none"> 1. Απώλεια ενεργότητας 2. Απώλεια αγωγιμότητας 3. Μείωση της μεταφοράς μάζας των αντιδρώντων 4. Απώλεια της ανεκτικότητας στο αναμορφωμένο καύσιμο 5. Μείωση ικανότητας διαχείρισης του νερού 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Συσσωμάτωση και αποκράμωση του καταλύτη 2. Διάβρωση του καταλυτικού υποστρώματος 3. Μηχανική καταπόνηση 4. Επιμόλυνση 5. Μεταβολή στην υδροφοβικότητα των υλικών εξαιτίας της διάλυσης του Nafion ή του PTFE
Στρώμα Διάχυσης Αερίων	<ol style="list-style-type: none"> 1. Μείωσης της μεταφοράς μάζας 2. Μείωση της ικανότητας διαχείρισης του νερού 3.Απώλεια αγωγιμότητας 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Υποβάθμιση του υποστηρίγματος 2. Μηχανική Καταπόνηση 3. Μεταβολή στην υδροφοβικότητα 4. Διάβρωση
Διπολικός Δίσκος	<ol style="list-style-type: none"> 1. Απώλεια αγωγιμότητας 2. Παραμόρφωση ή θραύση 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Διάβρωση και οξείδωση 2. Μηχανική καταπόνηση
Φλάντζα Στεγανοποίησης	Μηχανική αστοχία	<ol style="list-style-type: none"> 1. Διάβρωση 2.Μηχανική καταπόνηση

3.6 Επιμόλυνση των PEMFCs

Ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που επηρεάζουν την λειτουργία μιας κυψελίδας καυσίμου τύπου PEM είναι η επιμόλυνση που υφίσταται από διάφορους μολυσματικούς παράγοντες. Στη συνέχεια γίνεται μια σύντομη αναφορά στις πηγές αυτών των μολυσματικών παραγόντων, στις επιπτώσεις της δράσης τους κατά τη λειτουργία μιας κυψελίδας καυσίμου, αλλά και στις μεθόδους που έχουν αναπτυχθεί για την μείωση αυτής της επιμόλυνσης.

Οι μολυσματικοί παράγοντες, υπό τη μορφή προσμείξεων, περιλαμβάνουν ακαθαρσίες στο καύσιμο (CO , CO_2 , H_2S και NH_3), ατμοσφαιρικούς ρύπους (NO_x , SO_x , CO και CO_2) και κατιόντα μετάλλων όπως του σιδήρου (Fe^{3+}) και του χαλκού (Cu^{2+}), που προέρχονται από τη διάβρωση των εξαρτημάτων μιας συστοιχίας κυψελίδων καυσίμου. Έχει βρεθεί ότι ακόμα και μια πολύ μικρή ποσότητα ακαθαρσιών στο καύσιμο, στο ρεύμα του αέρα ή στα εξαρτήματα του συστήματος, θα μπορούσε να δηλητηριάσει σοβαρά την άνοδο, τη μεμβράνη και την κάθοδο, ειδικά σε συνθήκες λειτουργίας χαμηλής θερμοκρασίας, κάτι που θα είχε ως αποτέλεσμα μια δραματική μείωση της απόδοσης της κυψελίδας. Ωστόσο, έχει γίνει σημαντική πρόοδος στον προσδιορισμό των πηγών αυτών των μολυσματικών παραγόντων και στην κατανόηση της επίδρασης τους στην απόδοση της κυψελίδας καυσίμου. Η επιμόλυνση επηρεάζει τρία βασικά στοιχεία της απόδοσης μια κυψελίδας καυσίμου: την κινητική των ηλεκτροδίων, την αγωγιμότητα και την μεταφορά μάζας. Σε αυτή την υποενότητα θα επικεντρωθούμε αρχικά στις πηγές αυτών των μολυσματικών παραγόντων, στη συνέχεια στην επίδραση τους και τέλος στις μεθόδους χρησιμοποιούνται για τη μείωση της επιμόλυνση αυτής.

3.6.1 Πηγές των μολυσματικών παραγόντων

Την πρώτη πηγή των μολυσματικών παραγόντων αποτελεί το ίδιο το καύσιμο (υδρογόνο). Στο σημερινό στάδιο της τεχνολογίας, το υδρογόνο που χρησιμοποιείται ως καύσιμο στην έρευνα, ανάπτυξη και επίδειξη της τεχνολογίας των κυψελίδων καυσίμου τύπου PEM, προέρχεται κυρίως από τις εμπορικά διαθέσιμες πηγές. Η αναμόρφωση των υδρογονανθράκων και/ή των οξυγονωμένων υδρογονανθράκων (oxygenated hydrocarbons), συμπεριλαμβανομένου του μεθανίου από το φυσικό

αέριο και της μεθανόλης από τη βιομάζα, είναι οι κύριες μέθοδοι παραγωγής του υδρογόνου [57]. Ωστόσο, η διεργασία της αναμόρφωσης οδηγεί σε αναπόφευκτες προσμείξεις στο παραχθέν καύσιμο, όπως το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και των ενώσεων του θείου, συμπεριλαμβανομένου του υδρόθειου (H₂S) και άλλων θειούχων οργανικών ενώσεων. Το προϊόν της αναμόρφωσης είναι ένα αέριο πλούσιο σε υδρογόνο, που περιέχει συνήθως 40 με 70% υδρογόνο, 15 με 20% διοξείδιο του άνθρακα, 1 με 2% μονοξείδιο του άνθρακα, μικρές ποσότητες αδρανών αερίων (όπως ατμό νερού και άζωτο) και προσμείξεις του θείου. Από την άλλη πλευρά, η χρήση της αμμωνίας σαν αέριο ιχνηθέτη στο σύστημα διανομής του φυσικού αερίου μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή προσμείξεων αμμωνίας (σε επίπεδο λίγων ppm) στο αναμορφωμένο αέριο. Όμως για την διασφάλιση της υψηλής απόδοσης και του μεγάλου χρόνου ζωής της κυψελίδας καυσίμου απαιτείται υδρογόνο υψηλής καθαρότητας. Κατά συνέπεια, απαιτούνται διεργασίες διαχωρισμού για την αφαίρεση των παραπάνω προσμείξεων, κάτι που όμως αυξάνει αρκετά το κόστος του καυσίμου. Επίσης, για τις πολύ μικρές ποσότητες μονοξειδίου του άνθρακα και θειούχων ενώσεων, η διαδικασία του φιλτραρίσματος είναι ακόμα πιο δύσκολη και δαπανηρή. Στο σημείο αυτό, εντοπίζουμε για ακόμα μια φορά το μεγάλο πλεονέκτημα που προσφέρει η ηλεκτρόλυση του νερού, αφού μέσω αυτής παράγεται εντελώς καθαρό υδρογόνο.

Η δεύτερη μεγάλη πηγή μολυσματικών παραγόντων είναι ο αέρας, που αποτελεί τον πιο πρακτικό και οικονομικό τρόπο τροφοδοσίας της κυψελίδας καυσίμου με οξυγόνο. Ωστόσο, οι αέριοι ρύποι που περιέχονται σε αυτόν, όπως τα διάφορα οξείδια του αζώτου (NO_x, όπως του NO και του NO₂), τα οξείδια του θείου (SO_x, όπως του SO₂ και του SO₃), τα οξείδια του άνθρακα (CO_x, όπως του CO και του CO₂), του όζοντος (O₃) και των άλλων χημικών ενώσεων που περιέχονται σε αυτόν, επιμολύνουν την κυψελίδα καυσίμου, καταστρέφοντας τη διάταξη ηλεκτροδίου μεμβράνης και υποβαθμίζοντας με αυτόν τον τρόπο την απόδοσή της. Αξίζει να σημειωθεί ότι η κύρια πηγή αυτών των ρύπων είναι τα μέσα μεταφοράς, όπως το αυτοκίνητο. Και στην περίπτωση του αέρα, μπορεί να εντοπιστεί το πλεονέκτημα που παρέχει η ηλεκτρόλυση του νερού, αφού πέραν το υδρογόνου παράγεται και καθαρό οξυγόνο, που αν αποθηκευτεί μπορεί να τροφοδοτηθεί στις

κυψελίδες καυσίμου, αποφεύγοντας τους μολυσματικούς παράγοντες που αναφέρθηκαν.

Όμως εκτός από τις προσμείξεις που περιέχονται στο καύσιμο και το οξειδωτικό μέσο, οι μικρές ποσότητες από μεταλλικά ιόντα, που προέρχονται από τη διάβρωση των εξαρτημάτων της κυψελίδας, όπως των διπολικών δίσκων, των στεγανοποιητικών και των μεμβρανών, αλλά και των εξαρτημάτων ολόκληρου του συστήματος, όπως του υγραντήρα, των ψυκτικών μέσων και των σωληνώσεων, μπορούν να επιμολύνουν την κυψελίδα καυσίμου. Άλλες προσμείξεις όπως το πυρίτιο, το οποίο έχει διαλυθεί από το περίβλημα στεγανοποίησης, έχει επίσης αναφερθεί ότι έχει αρνητική επίδραση στην απόδοση της κυψελίδας [96]. Στον πίνακα 3.4 συνοψίζονται αναφορικά οι μολυσματικοί παράγοντες που εντοπίζονται κατά τη λειτουργία των κυψελίδων καυσίμου τύπου PEM.

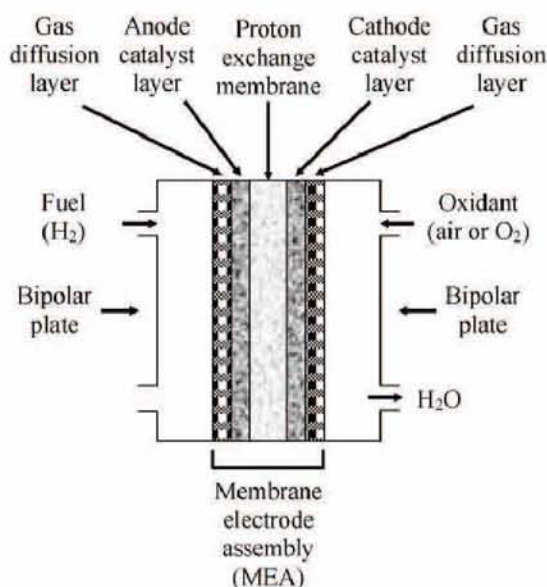
Πίνακας 3.4 Σημαντικές προσμείξεις που εντοπίζονται κατά τη λειτουργία των κυψελίδων καυσίμου τύπου PEM [57].

Πηγή Πρόσμειξης	Τυπικές Προσμείξεις
Αέρας	N ₂ , NO _x (NO, NO ₂), SO _x (SO ₂ , SO ₃), NH ₃ , O ₃
Αναμορφωμένο Υδρογόνο	CO, CO ₂ , H ₂ S, NH ₃ , CH ₄
Μεταλλικοί Διπολικοί Δίσκοι	Fe ³⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Cr ³⁺
Μεμβράνες	Na ⁺ , Ca ²⁺
Στεγανοποιητικό Περίβλημα	Si
Ψυκτικά, Απεσταγμένο νερό	Si, Al, S, K, Fe, Cu, Cl, V, Cr
Συμπιεστές	Λιπαντικά

3.6.2 Επιπτώσεις της επιμόλυνσης

Με το όρο επιμόλυνση θεωρείται οποιαδήποτε επίδραση που προκαλεί υποβάθμιση της κυψελίδας καυσίμου τύπου PEM. Μια σχηματική αναπαράσταση της δομής της κυψελίδας καυσίμου δίνεται στο σχήμα 3.2. Η διάταξη ηλεκτροδίου μεμβράνης (MEA), είναι το πιο σημαντικό δομικό στοιχείο, περιέχοντας το

καταλυτικό στρώμα της ανόδου και της καθόδου (CLs), τα στρώματα διάχυσης των αερίων (GDLs) και την μεμβράνη ανταλλαγής των πρωτονίων (PEM).



Σχήμα 3.2 Βασικά δομικά στοιχεία μιας κυψελίδας καυσίμου τύπου PEM [57].

Τόσο στο καταλυτικό στρώμα της ανόδου, όσο και της καθόδου, οι προσμίξεις που προέρχονται από τα αντιδρώντα αέρια και τα εξαρτήματα του συστήματος μπορούν να εισχωρήσουν απευθείας στην ζώνη αντίδρασης, δηλητηριάζοντας τα ενεργά κέντρα του καταλύτη, μεταβάλλοντας τις ιδιότητες του MEA, όπως η υδροφοβικότητα και υδροφιλικότητα, μεταβάλλοντας την διαδρομή μεταφοράς των πρωτονίων και επηρεάζοντας την διαχείριση του νερού. Η σημαντικότερη επίδραση πιστεύεται ότι είναι η μείωση της ενεργότητας του καταλύτη, κάτι που προκαλεί απευθείας υποβάθμιση στην απόδοση της κυψελίδας.

Στην πολυμερική μεμβράνη (PEM), οι προσμίξεις και πιο συγκεκριμένα τα κατιόντα, μπορούν να διεισδύσουν σε αυτή με συνέπεια να δυσκολέψουν την διέλευση των κατιόντων του υδρογόνου και την ίδια στιγμή να μειώσουν το περιεχόμενο της σε νερό, έχοντας ως αποτέλεσμα την μείωση της πρωτονιακής αγωγιμότητας της. Από την άλλη, τα ιόντα των μετάλλων, όπως του σιδήρου ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$), μέσα στη μεμβράνη μπορούν να επιταχύνουν την υποβάθμιση της κυψελίδας καυσίμου, μέσω του σχηματισμού υπεροξειδίου, όπως είδαμε με λεπτομέρειες στην προηγούμενη ενότητα.

Το στρώμα διάχυσης των αερίων γίνεται λιγότερο υδροφοβικό με την επενέργεια μολυσματικών παραγόντων. Οι παράγοντες αυτοί που περιλαμβάνουν ιόντα μετάλλων μετάπτωσης, μπορούν να ενσωματωθούν στο στρώμα διάχυσης των αερίων και να εκτοπίσουν τις ίνες του άνθρακα, μεταβάλλοντας με αυτόν τον τρόπο τις ιδιότητες της επιφάνειας, όπως η υδροφοβικότητα και η υδροφιλικότητα, οδηγώντας σε προβλήματα διαχείρισης του νερού και μεταφοράς μάζας. Στον πίνακα 3.5 συνοψίζονται οι επιδράσεις των κυριότερων μολυντών των κυψελίδων καυσίμου τύπου PEM.

Πίνακας 3.5 Επίδραση των παραγόντων επιμόλυνσης στην κυψελίδα καυσίμου.

Μολυσματικοί Παράγοντες	Επίδραση
Μονοξείδιο του άνθρακα (CO)	Μείωση της ενεργούς επιφάνειας του καταλύτη λόγω της προσρόφησης του CO στα ενεργά κέντρα.
Διοξείδιο του άνθρακα (CO₂)	Καταλυτική μετατροπή του CO ₂ σε CO και στη συνέχεια δηλητηρίαση του καταλύτη.
Υδρόθειο (H₂S)	Μείωση της ενεργότητας του καταλύτη και δηλητηρίαση του.
Αμμωνία (NH₃)	Μείωση της πρωτονιακής αγωγιμότητας της μεμβράνης και του ιονομερούς στα καταλυτικά στρώματα.
Κατιόντα Μετάλλων (Cu²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺ και Na⁺)	1. Προβλήματα στη διαχείριση του νερού 2. Μείωση της μεταφοράς μάζας 3. Μείωσης της ιοντικής αγωγιμότητας της μεμβράνης
Ατμοσφαιρικοί ρύποι (NO_x, SO_x, H₂S κτ.)	Μείωση του pH του MEA με αποτέλεσμα την ενίσχυση των φαινομένων διάβρωσης.
Άλλες ακαθαρσίες (Si, ψυκτικά, N₂ κτλ.)	Πτώση της απόδοσης της κυψελίδας.

Γενικά, η επίδραση της επιμόλυνσης στην κυψελίδα καυσίμου μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε τρεις σημαντικούς τύπους [97]:

1. Κινητικές απώλειες εξαιτίας της δηλητηρίασης των ηλεκτροκαταλυτών της ανόδου και της καθόδου,

2. ωμικές απώλειες λόγω της αύξησης της αντίστασης των εξαρτημάτων του κελιού, και
3. απώλειες στη μεταφορά μάζας εξαιτίας της μεταβολής της δομής και της υδροφοβικότητας των δομικών στοιχείων της κυψελίδας.

3.6.3 Μέθοδοι μείωσης της επιμόλυνσης

Όπως ήδη αναφέρθηκε, το καύσιμο περιέχει σημαντικές ποσότητες μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα, τα οποία αποτελούν τις κυριότερες προσμείξεις στην άνοδο της κυψελίδας καυσίμου. Παρόλα αυτά, υπάρχουν διαθέσιμοι διάφοροι αποτελεσματικοί τρόποι για τη μείωση της δηλητηρίασης της ανόδου από το μονοξείδιο του άνθρακα, όπως μέσω της ενίσχυσης της οξειδωσης του μονοξειδίου με την προετοιμασία του αναμορφωμένου καυσίμου, της εισαγωγής ενός οξειδωτικού μέσου στην άνοδο (anode oxidant-bleed), όπως ο αέρας ή το καθαρό οξυγόνο, της ανάπτυξης καταλυτών ανεκτικών στο μονοξείδιο του άνθρακα και της βελτιστοποίησης των συνθηκών λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου.

Η προετοιμασία του αναμορφωμένου καυσίμου είναι ένας από τους δημοφιλέστερους τρόπους καθαρισμού του αερίου πλούσιου σε υδρογόνο, που αποτελεί προϊόν της διεργασίας αναμόρφωσης των υδρογονανθράκων, για τη μείωση της περιεκτικότητας του σε μονοξείδιο του άνθρακα, έως τα 10 ppm. Επίσης, η εισαγωγή αέρα ή οξυγόνου έχει αποδειχθεί μια άλλη αποτελεσματική τεχνική για την μείωση της επιμόλυνσης από το μονοξείδιο του άνθρακα, κατά την οποία αέρας ή καθαρό οξυγόνο διαρρέει μέσω της ανόδου, κατά τη διάρκεια λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου. Μια άλλη σημαντική μέθοδος είναι η ανάπτυξη καταλυτών ανεκτικών στο μονοξείδιο του άνθρακα. Αυτό επιτυγχάνεται με την προσθήκη ενός δεύτερου ή τρίτου μετάλλου στον καταλύτη πλατίνας, σχηματίζοντας έναν κραματικό καταλύτη. Το δεύτερο ή το τρίτο μέταλλο βοηθά σημαντικά στην οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα. Τέλος, η λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από του 80 °C, βοηθά σημαντικά στην ανεκτικότητα του καταλύτη στο μονοξείδιο του άνθρακα, εξαιτίας της ασθενέστερης προσρόφησής του και της γρηγορότερης οξειδωσης του στο καταλυτικό στρώμα. Ο Zhang και οι

συνεργάτες του έχουν μελετήσει διεξοδικά τις κυψελίδες καυσίμου τύπου PEM υψηλών θερμοκρασιών [98].

Η αναμόρφωση των υδρογονανθράκων για παραγωγή υδρογόνου δεν είναι η πιο βέλτιστη τεχνική, κυρίως εξαιτίας της μη διαθεσιμότητας των υδρογονανθράκων στο απώτερο μέλλον. Έτσι, με την παραγωγή του υδρογόνου μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού τα παραπάνω προβλήματα δεν θα υφίστανται πλέον. Ωστόσο, για την βραχυπρόθεσμη χρήση του υδρογόνου, η αναμόρφωση των υδρογονανθράκων εξακολουθεί να αποτελεί μια επιλογή, εξαιτίας κυρίως του κόστους και της αξιοπιστίας της.

Τέλος, για τους μολυσματικούς παράγοντες που υπάρχουν στον αέρα, προτείνεται η χρήση φίλτρων για τον καθαρισμό του ρεύματος τροφοδοσίας της καθόδου, για την αποτελεσματική εξάλειψη της επιμόλυνσης που οφείλεται στους ρύπους αυτούς.

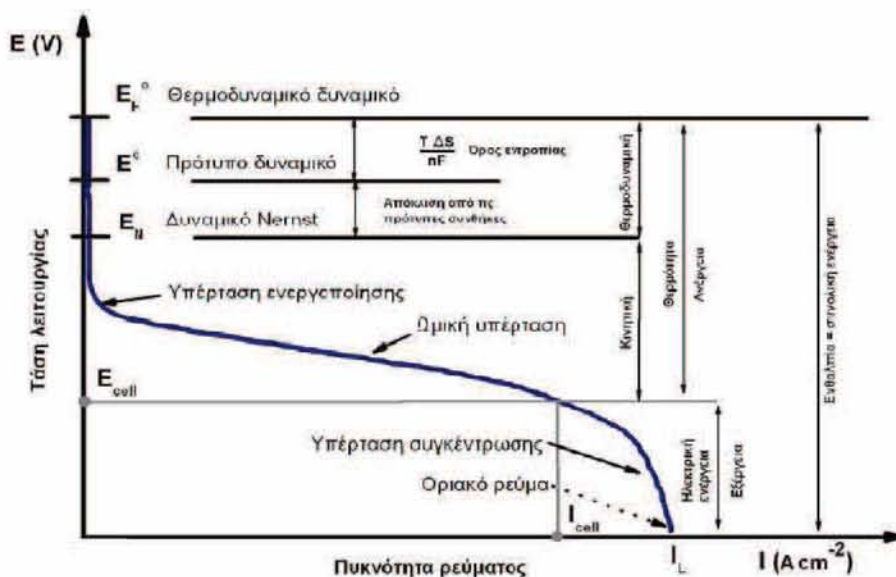
3.7 Διαγνωστικά εργαλεία για την λειτουργία των PEMFCs

Για να επιτευχθούν όμως οι απαιτήσεις της πυκνότητας ισχύος, της αξιοπιστίας και του κόστους, έτσι ώστε να επιτραπεί η εκτεταμένη χρήση των κυψελίδων καυσίμου, πολλές ερευνητικές δραστηριότητες εστιάζονται στην κατανόηση της θερμοδυναμικής, καθώς και των μηχανικών και ηλεκτροχημικών διεργασιών, που λαμβάνουν χώρα μέσα σε μια κυψελίδα καυσίμου. Μέχρι στιγμής, ένα μεγάλο εύρος πειραματικών διαγνωστικών τεχνικών είναι αναγκαίο για την κατανόηση σε θεμελιώδες επίπεδο της δυναμικής των κυψελίδων καυσίμου, αλλά επίσης και για την παροχή δεδομένων αναφοράς που θα βοηθήσουν στην περεταίρω έρευνα και μοντελοποίηση. Σε αυτή την ενότητα γίνεται μια ανασκόπηση των διάφορων εργαλείων που έχουν αναπτυχθεί για τη διάγνωση της λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης και των συστοιχιών αυτών. Αρχικά, γίνεται μια ανασκόπηση των διαφόρων ηλεκτροχημικών τεχνικών και στη συνέχεια των φυσικών και χημικών μεθόδων που έχουν αναπτυχθεί στην κατεύθυνση αυτή, δίνοντας έμφαση στις δυνατότητες και τις αδυναμίες της κάθε μίας.

3.7.1 Ηλεκτροχημικές Τεχνικές

3.7.1.1 Καμπύλη ρεύματος-δυναμικού

Η καμπύλη δυναμικού του κελιού με την πυκνότητα ρεύματος ($V - I$), κάτω από σταθερές συνθήκες λειτουργίας, είναι γνωστή ως καμπύλη ρεύματος-δυναμικού ή αλλιώς πόλωσης και είναι μια τυπική ηλεκτροχημική τεχνική για τον χαρακτηρισμό της απόδοσης των κυψελίδων καυσίμου (τόσο των κυψελίδων καυσίμου μονού κελιού, όσο και των συστοιχιών) [1, 99]. Από το διάγραμμα αυτό εξάγονται πληροφορίες σχετικά με τις απώλειες στην απόδοση μιας κυψελίδας. Μια καμπύλη πόλωσης σταθερής κατάστασης μπορεί να ληφθεί καταγράφοντας το ρεύμα σαν συνάρτηση του δυναμικού του κελιού ή και το αντίστροφο. Ωστόσο, υπάρχουν και οι καμπύλες πόλωσης μη σταθερής κατάστασης, οι οποίες λαμβάνονται χρησιμοποιώντας ταχεία σάρωση του ρεύματος. Με τις καμπύλες πόλωσης ορισμένες παράμετροι όπως η επίδραση της σύνθεσης, της ταχύτητας ροής, της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας των αντιδρώντων αερίων στην απόδοση της κυψελίδας, μπορούν να χαρακτηριστούν και να συγκριθούν συστηματικά.



Σχήμα 3.3 Σχηματική αναπαράσταση μιας ιδανικής καμπύλης πόλωσης [100].

Η ιδανική καμπύλη πόλωσης για μια μοναδιαία (μονού κελιού) κυψελίδα καυσίμου, που χρησιμοποιεί υδρογόνο και οξυγόνο σαν αντιδρώντα αέρια, έχει τρεις κύριες περιοχές, οι οποίες φαίνονται στο Σχήμα 3.3. Σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος (περιοχή ενεργοποίησης), το δυναμικό του κελιού πέφτει απότομα και η

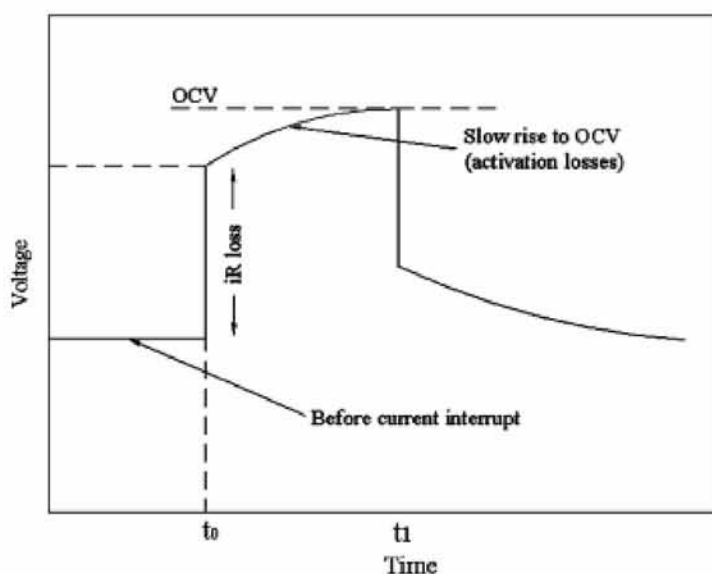
πλειονότητα αυτών των απωλειών οφείλονται στην αργή κινητική της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου (ORR). Σε ενδιάμεσες πυκνότητες ρεύματος (ωμική περιοχή), η απώλεια του δυναμικού οφείλεται στις ωμικές αντιστάσεις και γίνεται σημαντική όταν η αντίσταση των ιόντων να κινηθούν μέσα στον ηλεκτρολύτη, ή των ηλεκτρονίων να κινηθούν μέσα στο ηλεκτρόδιο είναι μεγάλη. Σε αυτή την περιοχή, το δυναμικό του κελιού μειώνεται σχεδόν γραμμικά με την πυκνότητα ρεύματος, σε αντίθεση με την υπέρταση ενεργοποίησης που έχει σχεδόν μια σταθερή τιμή. Σε υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος (περιοχή υπερτάσεων συγκέντρωσης), οι επιπτώσεις από τη μεταφορά μάζας κυριαρχούν, εξαιτίας του ορίου μεταφοράς μάζας μέσα από τα πορώδη δομικά στοιχεία της κυψελίδας, και η απόδοση πέφτει δραστικά. Από το διάγραμμα 3.3 μπορεί επίσης να δειχθεί η διαφορά μεταξύ προτύπου δυναμικού (1.23 V) και θερμοδυναμικού δυναμικού (1.4 V), που αναπαριστά την απώλεια ενέργειας υπό αντιστρεπτές συνθήκες. Πολύ συχνά επίσης, οι καμπύλες πόλωσης μετατρέπονται σε καμπύλες πυκνότητας ισχύος με την πυκνότητα ρεύματος, πολλαπλασιάζοντας το δυναμικό με την πυκνότητα ρεύματος στο κάθε σημείο της καμπύλης.

Οι καμπύλες πόλωσης παρέχουν πληροφορίες για την απόδοση του κελιού ή της συστοιχίας συνολικά. Παρά το γεγονός ότι είναι χρήσιμοι δείκτες της συνολικής απόδοσης κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας, ωστόσο αποτυγχάνουν να παράσχουν πληροφορίες για την απόδοση των επιμέρους στοιχείων της κυψελίδας καυσίμου. Κατά δεύτερον οι μετρήσεις αυτές δεν μπορούν αν γίνουν κατά τη διάρκεια της φυσιολογικής λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου και απαιτούν αρκετό χρόνο για να τελειώσουν. Επιπρόσθετα, αποτυγχάνουν να διαφοροποιήσουν τους διαφορετικούς μηχανισμούς που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα μέσα στην κυψελίδα. Τέλος, δεν είναι ικανές να περιγράψουν τις χρονοεξαρτώμενες διεργασίες που πραγματοποιούνται σε μια κυψελίδα καυσίμου και αυτός είναι και ο κυρίαρχος λόγος που αναπτύχθηκαν κάποιες από τις τεχνικές που θα δούμε στη συνέχεια.

3.7.1.2 Μέθοδος διακοπόμενου ρεύματος

Γενικά, η μέθοδος διακοπής του ρεύματος (current interruption method) χρησιμοποιείται για την μέτρηση των ωμικών απωλειών σε μια κυψελίδα καυσίμου τύπου PEM. Η αρχή λειτουργίας της τεχνικής αυτής είναι ότι οι ωμικές απώλειες

εξαφανίζονται πιο γρήγορα από τις ηλεκτροχημικές υπερτάσεις (υπερτάσεις ενεργοποίησης), όταν το ρεύμα διακόπτεται [101]. Ένα τυπικό διάγραμμα διακοπής του ρεύματος, παρουσιάζεται στο σχήμα 3.4 καταγράφοντας την παροδική τάση μετά τη διακοπή του ρεύματος, έπειτα από λειτουργία της κυψελίδας κάτω από συνθήκες συνεχούς ρεύματος. Οι ωμικές απώλειες εξαφανίζονται σχεδόν ακαριαία ενώ οι ηλεκτροχημικές υπερτάσεις φθίνουν με πολύ χαμηλότερο ρυθμό, μέχρις ότου το δυναμικό του κελιού φτάσει το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (OCV). Ως εκ τούτου, η ταχεία ανάκτηση της παροδικής τάσης είναι ζωτικής σημασίας για τον επαρκή διαχωρισμό των ωμικών απωλειών με τις απώλειες ενεργοποίησης.



Σχήμα 3.4 Μεταβολή του παροδικού δυναμικού του κελιού έπειτα από τη διακοπή του ρεύματος [99].

Ο Buchi και οι συνεργάτες του [102] έδειξαν ότι το χρονικό διάστημα της διακοπής του ρεύματος για ακριβείς μετρήσεις θα πρέπει να είναι μεταξύ 0.5 και 10 ns. Με την τεχνική του διακοπτόμενου ρεύματος, ο Jaouen και οι συνεργάτες του [103] έλαβαν συγκεκριμένες τιμές για διάφορες παραμέτρους, όπως της πυκνότητας του ρεύματος ανταλλαγής, της κλίσης Tafel και της διαλυτότητας του οξυγόνου. Ο Abe και οι συνεργάτες του [104] μελέτησαν την επίδραση της θερμοκρασίας ύγρανσης των αερίων στην ωμική αντίσταση, χρησιμοποιώντας την ίδια τεχνική και βρήκαν ότι η ωμική αντίσταση αυξάνεται 3.5 mΩ, όταν η θερμοκρασία ύγρανσης του αερίου στην κάθοδο μειώνεται από τους 80 στους 35 °C. Με την ίδια μέθοδο, μελετήθηκε η επίδραση των συνθηκών λειτουργίας στις ωμικές αντιστάσεις μιας

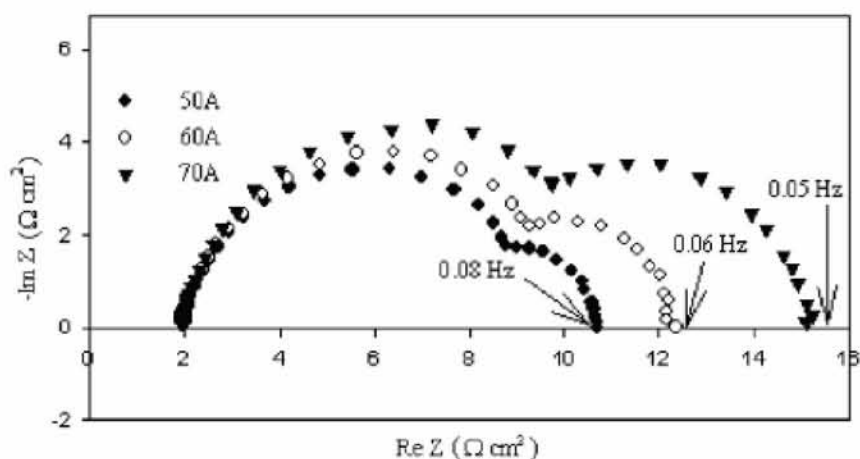
κυψελίδας καυσίμου που σαν οξειδωτικό μέσω χρησιμοποιήθηκε ο αέρας, από τον Noronen και τους συνεργάτες του [105]. Επιπλέον, και ο Mennola και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν την συγκεκριμένη τεχνική για τον καθορισμό των ωμικών αντιστάσεων των ανεξάρτητων κελίων μιας συστοιχίας κυψελίδων καυσίμου τύπου PEM [106]. Από την μελέτη αυτή βρέθηκε ότι το άθροισμα των ωμικών απωλειών του κάθε κελιού ξεχωριστά συμφωνεί με τις συνολικές ωμικές απώλειες της συστοιχίας που βρέθηκαν με αυτή τη μέθοδο.

Συγκριτικά με τις άλλες μεθόδους, όπως της φασματοσκοπίας εμπέδησης, η μέθοδος του διακοπόμενου ρεύματος έχει το πλεονέκτημα της σχετικά απλής ανάλυσης των δεδομένων. Ωστόσο, μία από τις αδυναμίες της μεθόδου αυτής είναι ότι η πληροφορία που λαμβάνεται για μια κυψελίδα καυσίμου είναι περιορισμένη και έχει να κάνει μόνο με τις ωμικές απώλειες. Τέλος, ένα άλλο πρόβλημα που σχετίζεται με τη μέθοδο αυτή είναι η δυσκολία καθορισμού του ακριβούς σημείου στο οποίο το δυναμικό αυξάνεται ακαριαία, και έτσι χρειάζεται ένας πολύ γρήγορος παλμογράφος για την καταγραφή των μεταβολών του δυναμικού.

3.7.1.3 Ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης

Σε αντίθεση με τις μεθόδους γραμμικής σάρωσης και των βηματικών μεθόδων δυναμικού (linear sweep and potential step methods), στις οποίες το σύστημα διαταράσσεται μακριά από την ισορροπία, η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy – EIS) εφαρμόζει ένα μικρό δυναμικό εναλλασσόμενου ρεύματος ή ένα ρεύμα διαταραχής (η αλλιώς σήμα διαταραχής) στο κελί, γνωστού πλάτους και συχνότητας, και το πλάτος και η φάση του σήματος που προκύπτει μετρώνται σαν συνάρτηση της συχνότητας. Αυτό μπορεί να επαναληφθεί μέσω ενός μεγάλου εύρους συχνοτήτων (ή αλλιώς φάσματος συχνοτήτων). Βασικά, η εμπέδηση μετράει την ικανότητα ενός συστήματος να αντιστέκεται στην ροή του ηλεκτρικού ρεύματος, και έτσι η μέθοδος EIS είναι μια πανίσχυρη τεχνική, που μπορεί να ανιχνεύει τις διάφορες πηγές απωλειών πόλωσης, σε μικρό χρονικό διάστημα και γι' αυτό έχει εφαρμοστεί ευρέως σε έναν μεγάλο αριθμό μελετών. Μια συνηθισμένη χρήση της ανάλυσης EIS στις κυψελίδες καυσίμου τύπου PEM είναι στη μελέτη της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου [107], στην αξιολόγηση της ωμικής αντίστασης και των ιδιοτήτων του ηλεκτροδίου,

όπως της αντίστασης μεταφοράς του φορτίου [108] και στην αξιολόγηση και βελτιστοποίηση της διάταξης ηλεκτροδίου μεμβράνης [109-111].



Σχήμα 3.5 Τυπικά φάσματα εμπέδησης μιας κυψελίδας καυσίμου τύπου PEM [112].

Τα φάσματα εμπέδησης (Impedance spectra) συνήθως απεικονίζονται τόσο στη μορφή Bode, όσο και στη μορφή Nyquist. Σε ένα διάγραμμα Bode, το πλάτος και η φάση της εμπέδησης σχεδιάζονται σαν συνάρτηση της συχνότητας, ενώ σε ένα διάγραμμα Nyquist το φανταστικό μέρος της εμπέδησης σχεδιάζεται ενάντια στο πραγματικό μέρος της κάθε συχνότητας. Το σχήμα 3.5 δείχνει ένα τυπικό φάσμα εμπέδησης για τις κυψελίδες καυσίμου τύπου PEM, στη μορφή Nyquist με 2 τόξα, στα οποία η συχνότητα αυξάνεται από τα δεξιά προς τα αριστερά [112]. Το τόξο της υψηλής συχνότητας αναφέρεται στην χωρητικότητα της διπλής στοιβάδας (double-layer capacitance) στο καταλυτικό στρώμα, στην αποτελεσματική αντίσταση στη μεταφορά του φορτίου και στην ωμική αντίσταση. Το τόξο χαμηλής συχνότητας αναφέρεται πάντα στην εμπέδηση εξαιτίας των περιορισμών στην μεταφορά μάζας.

Εξαιτίας της γρήγορης αντίδρασης οξείδωσης του υδρογόνου στην άνοδο και της πολύ αργής αναγωγής του οξυγόνου στην κάθοδο, το φάσμα εμπέδησης είναι σχεδόν ίσο με την καθοδική εμπέδηση. Έτσι, η εμπέδηση μιας κυψελίδας καυσίμου (H_2/O_2) χρησιμοποιείται κυρίως για την μελέτη της συμπεριφοράς της καθόδου. Το τόξο υψηλής συχνότητας αναπαριστά την μεταφορά του φορτίου της καθόδου στο καταλυτικό στρώμα. Η ωμική αντίσταση, συμπεριλαμβανομένου της αντίστασης της μεμβράνης, μαζί με τις αντιστάσεις του στρώματος διάχυσης των αερίων, των διπολικών δίσκων και των αντιστάσεων επαφής, δίνονται από το πραγματικό μέρος

της υψηλής συχνότητας στο τέλος του τόξου υψηλής συχνότητας [113]. Επίσης θεωρείται ότι οποιαδήποτε μεταβολή σε αυτή την τιμή κατά τη διάρκεια λειτουργίας προκαλείται από την ιοντική αντίσταση της μεμβράνης εξαιτίας της ενυδάτωσης της. Ως εκ τούτου, η υψηλής συχνότητας αντίσταση αποτελεί πάντα ένα μέτρο της περιεκτικότητας της μεμβράνης σε νερό, και γι' αυτό έχει χρησιμοποιηθεί από πολλούς επιστήμονες για την διερεύνηση των συνθηκών που οδηγούν σε ξήρανση ή σε πλημμύριση της μεμβράνης [114-115]. Αν και η τομή της υψηλής συχνότητας αντιστοιχεί στις ωμικές αντιστάσεις, η διάμετρος του τόξου σχετίζεται με την αντίσταση στη μεταφορά του φορτίου στο καταλυτικό στρώμα σε υψηλές συχνότητες [99].

Έχει αποδειχτεί ότι η εμφάνιση του τόξου χαμηλής συχνότητας, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.5, μπορεί να αποδοθεί στον περιορισμό την διάχυσης του οξυγόνου μέσα από το άζωτο στους πόρους του ηλεκτροδίου [116]. Αυτό αποδεικνύεται από το γεγονός ότι το τόξο χαμηλής συχνότητας δεν υπάρχει όταν στην κάθοδο χρησιμοποιείται καθαρό οξυγόνο και από το γεγονός ότι η ακτίνα του τόξου αυξάνεται όταν τροφοδοτούμε αέρα [117].

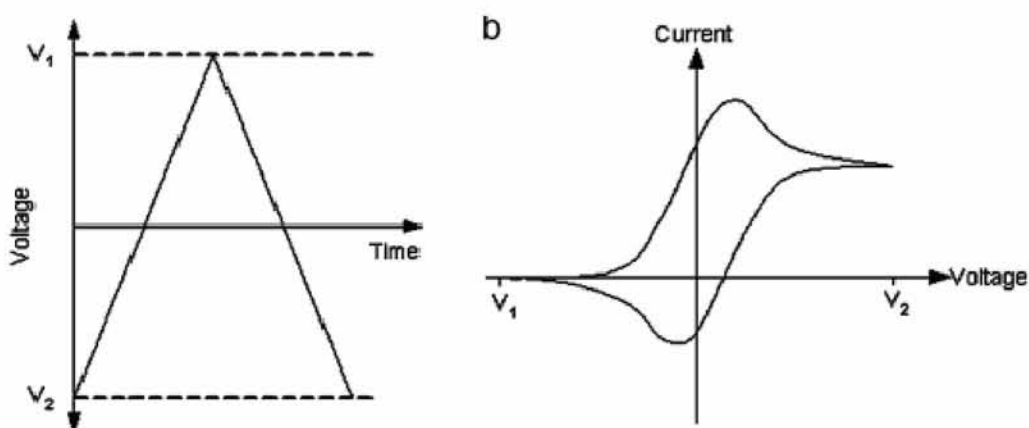
Συμπερασματικά, η μέθοδος EIS είναι μια πανίσχυρη τεχνική για την μελέτη της λειτουργίας μιας κυψελίδας καυσίμου. Αυτή η δυναμική μέθοδος παρέχει περισσότερες πληροφορίες από τα πειράματα σταθερής κατάστασης και επίσης παρέχει διαγνωστικά κριτήρια για την αξιολόγηση της απόδοσης μιας κυψελίδας καυσίμου τύπου PEM. Το κύριο πλεονέκτημα της μεθόδου, σαν διαγνωστικό εργαλείο για την αξιολόγηση της κυψελίδας, είναι η ικανότητα της να αναλύει, στο πεδίο των συχνοτήτων, τις ανεξάρτητες συνεισφορές των διαφόρων παραγόντων που καθορίζουν τις συνολικές απώλειες σε ισχύ μιας κυψελίδας καυσίμου τύπου PEM (ωμικές, κινητικές και μεταφοράς μάζας). Αυτός ο διαχωρισμός παρέχει χρήσιμες πληροφορίες τόσο για την βελτίωση του σχεδιασμού της κυψελίδας καυσίμου, όσο και για την επιλογή των πιο κατάλληλων συνθηκών λειτουργίας.

Ωστόσο, η ερμηνεία των φασμάτων εμπέδησης είναι δύσκολη, εξαιτίας της πολυπλοκότητας του πορώδους ηλεκτροδίου. Συνοψίζοντας, υπάρχουν ακόμα άλυτα προβλήματα που σχετίζονται με την ερμηνεία του φάσματος εμπέδησης. Για παράδειγμα, είναι δύσκολο να γίνει σαφής διάκριση μεταξύ των ανεξάρτητων

συνεισφορών από την πλευρά της ανόδου και της καθόδου, αν και γενικά θεωρείται ότι η γρήγορη κινητική και μεταφορά μάζας της οξείδωσης του υδρογόνου στην άνοδο, έχει ως αποτέλεσμα αμελητέα συνεισφορά στην εμπέδηση.

3.7.1.4 Κυκλική βολταμετρία

Η κυκλική βολταμετρία (Cyclic Voltammetry - CV) είναι μια συνηθισμένη ηλεκτροχημική τεχνική για την περιγραφή της καταλυτικής ενεργότητας των ηλεκτροδίων και αλλά και για τον υπολογισμό της ηλεκτροχημικής ενεργούς επιφάνειάς τους (ECA). Με την τεχνική αυτή, το δυναμικό του συστήματος σαρώνεται προς τα εμπρός και προς τα πίσω μεταξύ δύο ορίων δυναμικού, ενώ την ίδια στιγμή καταγράφεται το ηλεκτρικό ρεύμα. Η σάρωση του δυναμικού είναι συνήθως γραμμική με το χρόνο (βλ. σχήμα 3.6α) και η καμπύλη ρεύματος δυναμικού ονομάζεται κυκλικό βολταμογράφημα (βλ. σχήμα 2.6β).



Σχήμα 3.6 (α) Τυπική σάρωση του δυναμικού μεταξύ των δύο ορίων σε σύγκριση με το χρόνο αυτή της σάρωσης; **(β)** Τυπικό βολταμογράφημα έντασης του ρεύματος έναντι του δυναμικού [118].

Σε ένα φυσιολογικό κυκλικό βολταμογράφημα μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι όταν το δυναμικό φτάσει σε μια συγκεκριμένη τιμή που σχετίζεται μια ενεργό ηλεκτροχημική αντίδραση το μετρούμενο ρεύμα αυξάνεται, δημιουργώντας μια κορυφή. Μετά από αυτή τη κορυφή, το ρεύμα θα σταθεροποιηθεί μόλις τα διαθέσιμα αντιδρώντα καταναλωθούν σχεδόν εξ' ολοκλήρου. Στην αντίστροφη σάρωση του δυναμικού, θα λάβει χώρα η ακριβώς αντίστροφη ηλεκτροχημική αντίδραση, δημιουργώντας μια δεύτερη κορυφή. Τα χαρακτηριστικά αυτών των δύο κορυφών

μας δίνουν πληροφορίες για τους σχετικούς ρυθμούς της αντίδρασης και της διάχυσης στο ηλεκτροχημικό σύστημα.

Σε μια κυψελίδα καυσίμου, το υδρογόνο τροφοδοτείται στην μια πλευρά του κελιού, δρώντας τόσο σαν ηλεκτρόδιο μέτρησης (counter electrode) όσο και σαν ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode), και λειτουργεί έτσι σαν δυναμικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου (Dynamic Hydrogen Electrode – DHE). Η άλλη πλευρά ξεπλένεται με ένα αδρανές αέριο (N_2 ή Ar) και συνδέεται με ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode). Η τεχνική αυτή πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας είτε ένα γαλβανοστάτη, είτε ένα ποτενσιοστάτη και τα κυκλικά βολταμογραφήματα μπορούν να καταγραφούν με διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης. Ο ελάχιστος ρυθμός σάρωσης έχει βρεθεί ότι είναι τα 10 mV/s, ούτως ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι απώλειες αντιστάσεων στα πορώδη ηλεκτρόδια [119]. Η ηλεκτροχημική επιφάνεια του ηλεκτροδίου εκτιμάται από την σχέση μεταξύ ενεργούς επιφάνειας και φορτίου προσρόφησης του υδρογόνου στο ηλεκτρόδιο, όπως καθορίζεται από τη μέτρηση της κυκλικής βολταμετρίας. Το φορτίο προσρόφησης του υδρογόνου σε ένα λείο ηλεκτρόδιο πλατίνας έχει μετρηθεί και είναι $210 \mu C/cm^2$ πλατίνας στο καταλυτικό στρώμα. Η ενεργός ηλεκτροχημική επιφάνεια του ηλεκτροδίου υπολογίζεται από τη σχέση:

$$ECA(cm^2 Pt / gPt) = \frac{charge(\mu C / cm^2)}{210(\mu C / cm^2) \times catalyst\ loading(gPt / cm^2)} \quad (3.3)$$

Το μειονέκτημα αυτής της τεχνικής είναι ότι ο άνθρακας που χρησιμοποιείται σαν υποστήριγμα στα ηλεκτρόδια καλύπτει τα χαρακτηριστικά της προσρόφησης και εκρόφησης του υδρογόνου. Έτσι, για την αποφυγή της οξείδωσης του άνθρακα, το ανοδικό όριο πρέπει πάντα να τίθεται χαμηλότερα από το 1.0 V (vs.DHE) [120].

3.7.1.5 Βολταμετρία απογύμνωσης του μονοξειδίου του άνθρακα

Η βολταμετρία απογύμνωσης του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) είναι άλλη μια συνηθισμένη τεχνική για τον καθορισμό της ενεργούς ηλεκτροχημικής επιφάνειας των ηλεκτροδίων, μέσα από την οξείδωση του προσροφημένου CO, σε θερμοκρασία δωματίου και συνθήκες λειτουργίας παρόμοιες με αυτές της κυκλικής βολταμετρίας [121]. Η μια πλευρά της κυψελίδας καυσίμου τροφοδοτείται με μονοξείδιο του

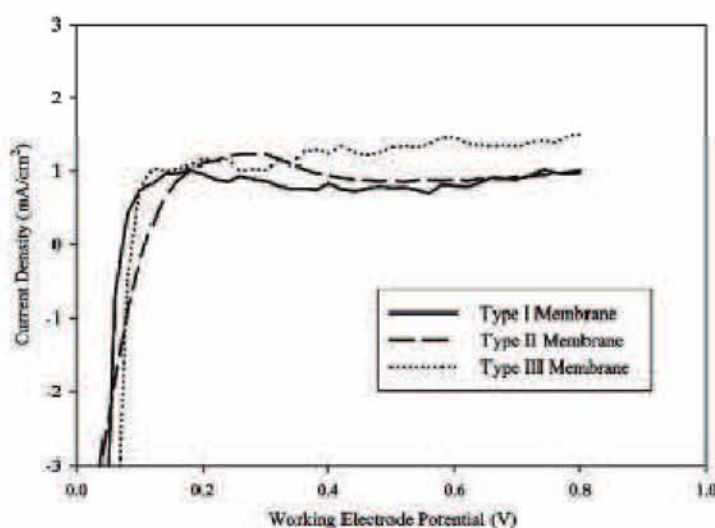
άνθρακα και κάποιο αδρανές αέριο και συνδέεται με το ηλεκτρόδιο εργασίας, ενώ η άλλη πλευρά τροφοδοτείται με ενυδατωμένο υδρογόνο, λειτουργώντας σαν ηλεκτρόδιο DHE. Κατά τη διάρκεια της προσρόφησης, το μονοξείδιο του άνθρακα μαζί με το αδρανές αέριο τροφοδοτούνται στην άνοδο με μια συγκεκριμένη παροχή, διατηρώντας το δυναμικό του ηλεκτροδίου περίπου στο 1.0 V (vs.DHE). Έπειτα, η παροχή του μονοξειδίου σταματά και το αέριο αποτελείται πλέον μόνο από υψηλής καθαρότητας αδρανές αέριο. Αυτό γίνεται για μεγάλο χρονικό διάστημα, ούτως ώστε το μονοξείδιο που είχε προσροφηθεί στο ηλεκτρόδιο να εκροφηθεί εντελώς. Για την καταγραφή του βολταμογραφήματος απογύμνωσης του μονοξειδίου του άνθρακα, το δυναμικό σαρώνεται από την τιμή της προσρόφησης μέχρι τη τιμή των 0.9 V, με ρυθμό σάρωσης 5-10 mV/s. Για τον υπολογισμό της ενεργούς ηλεκτροχημικής επιφάνειας μπορεί να χρησιμοποιηθεί και εδώ η εξίσωση 3.3, χρησιμοποιώντας όμως τώρα σαν φορτίο προσρόφησης του μονοξειδίου την τιμή $424 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ για την πολυκρυσταλλική πλατίνα [122].

Η κορυφή του φορτίου απογύμνωσης του μονοξειδίου μας παρέχει πληροφορίες σχετικά με τα ενεργά κέντρα του καταλυτικού στρώματος. Πειραματικά αποτελέσματα έχουν δείξει ότι το δυναμικό της κορυφής απογύμνωσης του μονοξειδίου μπορεί να μας παράσχει πληροφορίες σχετικά με την σύνθεση μιας αστήρικτης μεταλλικής επιφάνειας, κάτι που είναι χρήσιμο για την ανάπτυξη καταλυτικών κραμάτων με υψηλή αντοχή στο μονοξείδιο του άνθρακα [123]. Ο Song και οι συνεργάτες του [124] χρησιμοποίησαν αυτή την τεχνική για την διερεύνηση την επίδρασης της μεθόδου παρασκευής του ηλεκτροδίου στις δομικές ιδιότητες των διατάξεων ηλεκτροδίου μεμβράνης. Τέλος, έχει βρεθεί ότι η μέθοδος της απογύμνωσης του μονοξειδίου του άνθρακα από ένα ηλεκτρόδιο, είναι ένας αρκετά καλός τρόπος για τον καθαρισμό και την ενεργοποίηση της πλατίνας, ύστερα από την έκθεση της σε αέρια που περιέχουν μονοξείδιο του άνθρακα. Επίσης, είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι η προσρόφηση και εκρόφηση του μονοξειδίου του άνθρακα στο ηλεκτρόδιο δεν οδήγησε σε υποβάθμιση της διάταξης ηλεκτροδίου μεμβράνης.

3.7.1.6 Βολταμετρία γραμμικής σάρωσης

Η βολταμετρία γραμμικής σάρωσης (Linear sweep voltammetry – LSV) διεξάγεται πάντα σε θερμοκρασία δωματίου για την αξιολόγηση και τον έλεγχο της

διαπερατότητας του καυσίμου (fuel crossover) και της παρουσίας ηλεκτρικού βραχυκυκλώματος [125]. Η πειραματική διαδικασία είναι παρόμοια με αυτή της κυκλικής βολταμετρίας, με την βασική διαφορά ότι σε αυτή δεν υπάρχει η αντίστροφη σάρωση. Υδρογόνο και άζωτο με υψηλά ποσοστά υγρασίας παρέχονται στην άνοδο και κάθοδο αντίστοιχα. Το δυναμικό σάρωσης κυμαίνεται από 0 έως 0.8V, με τα υψηλότερα δυναμικά να αποφεύγονται προκειμένου να αποφθεχθεί η οξείδωση της πλατίνας. Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει τον έλεγχο του δυναμικού της κυψελίδας καυσίμου, παρακολουθώντας οποιαδήποτε ηλεκτροχημική δραστηριότητα εμφανίζεται με τη μορφή ρεύματος. Δεδομένου ότι το άζωτο είναι η μόνη ουσία που εισάγεται στην κάθοδο, οποιοδήποτε ρεύμα παραχθεί σε αυτό το δεδομένο εύρος δυναμικού αποδίδεται αποκλειστικά στην ηλεκτροχημική οξείδωση του υδρογόνου που διαπερνά τη μεμβράνη από την άνοδο στην κάθοδο.



Σχήμα 3.7 Τυπικό Βολταμογράφημα γραμμικής σάρωσης για διαφορετικές μεμβράνες [126].

Το ρεύμα, που οφείλεται στη διαπερατότητα του καυσίμου στην κάθοδο, συνήθως αυξάνεται με το δυναμικό σάρωσης και γρήγορα φτάνει σε μια μέγιστη τιμή, όταν το δυναμικό έχει πάρει την περίπου την τιμή των 300 mV [125]. Σε αυτή την τιμή, σχεδόν όλη η ποσότητα του υδρογόνου που έχει διαπεράσει τη μεμβράνη οξειδώνεται, εξαιτίας της υψηλής υπέρτασης που εφαρμόζεται. Με βάση αυτό το μέγιστο ρεύμα που δημιουργείται, κάποιος μπορεί μέσω του νόμου του Faraday να υπολογίσει την παροχή του υδρογόνου από την άνοδο στην κάθοδο. Όπως μπορεί να αντιληφθεί κανείς, η μέθοδος αυτή αποτελεί μια πολύ καλή τεχνική υπολογισμού της

3. PEMFCs

διαπερατότητας του καυσίμου μέσα από τη μεμβράνη σε μια κυψελίδα καυσίμου, με αρκετά μεγάλη ακρίβεια.

Πίνακας 3.6 Συνοπτικός πίνακας με τις κυριότερες δυνατότητες και αδυναμίες των ηλεκτροχημικών τεχνικών.

Τεχνική	Δυνατότητες	Αδυναμίες
Καμπύλη πόλωσης	1. Μέτρηση συνολικής απόδοσης 2. Μέτρηση συνολικών απωλειών	1. Μέτρηση των επιμέρους απωλειών 2. Διαφοροποίηση των μηχανισμών που συμβαίνουν ταυτόχρονα στην Κ.Κ 3. Περιγραφή χρονοεξαρτώμενων διεργασιών
Διακοπτόμενου ρεύματος	1. Μέτρηση ωμικών απωλειών 2. Απλή ανάλυση δεδομένων	1. Περιορισμένη Πληροφορία (μόνο ωμικές αντιστάσεις) 2. Απαίτηση γρήγορου παλμογράφου για την καταγραφή του δυναμικού
Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης	1. Μέτρηση απωλειών πόλωσης 2. Μέτρηση της ικανότητας της Κ.Κ. να αντιστέκεται στο ηλ. Ρεύμα 3. Μέτρηση των ιδιοτήτων του ηλεκτροδίου 4. Ανάλυση των ανεξάρτητων συνεισφορών στις απώλειες	1. Δύσκολη ερμηνεία των διαγραμμάτων εμπέδησης 2. Δύσκολη διάκριση των συνεισφορών μεταξύ ανόδου και καθόδου (αν και οι ανοδικές συνεισφορές τις περισσότερες φορές θεωρούνται αμελητέες)
Κυκλική Βολταμετρία	1. Μέτρηση καταλυτικής ενεργότητας 2. Μέτρηση της ενεργούς επιφάνειας του ηλεκτροδίου	1. Κάλυψη των χαρακτηριστικών προσρόφησης/εκρόφησης του υδρογόνου εξαιτίας της οξειδωσης του άνθρακα στο υποστήριγμα
Βολταμετρία Απογύμνωσης του CO	1. Μέτρηση της ενεργούς επιφάνειας του ηλεκτροδίου 2. Καθαρισμός και ενεργοποίηση της πλατίνας 3. Δεν οδηγεί σε υποβάθμιση	
Βολταμετρία Γραμμικής Σάρωσης	1. Μέτρηση της διαπερατότητας του καυσίμου από τη μεμβράνη 2. Εύρεση πιθανού ηλεκτρικού βραχυκυκλώματος	

3.7.2 Φυσικές και Χημικές Μέθοδοι

3.7.2.1 Μέτρηση της πτώσης πίεσης

Η πτώση πίεσης είναι μια πολύ σημαντική σχεδιαστική παράμετρος αλλά και ένα πολύ χρήσιμο διαγνωστικό εργαλείο, ειδικά στην καθόδο, όπου σχηματίζεται το νερό. Η αιτία της πτώσης της πίεσης είναι η τριβή που αναπτύσσεται μεταξύ των αντιδρώντων αερίων, με τα κανάλια ροής αλλά και το στρώμα διάχυσης των αερίων. Την πτώση της πίεσης καλείται να υπερνικήσει μια αντλία, έχοντας ως αποτέλεσμα την παρασιτική απώλεια ισχύος [127]. Ωστόσο, η υψηλή πτώση πίεσης επίσης οδηγεί και στην πιο αποτελεσματική αφαίρεση του παραπανίσιου υγρού στην κυψελίδα καυσίμου. Ως εκ τούτου, η πτώση πίεσης θα πρέπει να εξετάζεται προσεκτικά. Σε κατάσταση πλημμύρισης, η περίσσεια του νερού στα κανάλια ροής αυξάνει την αντίσταση στην ροή των αερίων, κάτι που εμποδίζει την μεταφορά των αερίων και οδηγεί σε μείωση της απόδοσης της κυψελίδας καυσίμου. Η πτώση πίεσης στην πλευρά της καθόδου αυξάνεται με την πλημμύριση του κελιού, ενώ παραμένει αμετάβλητη με την ξήρανση του κελιού και έτσι γίνεται σαφής διάκριση μεταξύ αυτών των πολύ σημαντικών φαινομένων. Η αύξηση της πτώσης πίεσης, ειδικά στην πλευρά της καθόδου, είναι ένας αξιόπιστος δείκτης πλημμύρισης στην κυψελίδα καυσίμου.

Γνωρίζοντας την πτώση πίεσης που υφίσταται μέσα σε ένα κελί, διάφορες παράμετροι μπορούν να καθοριστούν, όπως η πλημμύριση, ο σχεδιασμός των καναλιών ροής κτλ. Αρκετοί ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει τη πτώση πίεση σαν διαγνωστικό εργαλείο για την ανίχνευση της πλημμύρισης σε μια κυψελίδα καυσίμου, κυρίως εξαιτίας της ισχυρής εξάρτησης της διαπερατότητας των αερίων από τα πορώδη ηλεκτρόδια από το περιεχόμενό τους σε νερό [128-130]. Τέλος, η πτώση πίεση έχει χρησιμοποιηθεί κατά κόρον και στον σχεδιασμό των κυψελίδων καυσίμου από πολλούς επιστήμονες [131-133].

3.7.2.2 Χρωματογραφία αερίων

Η κατανομή των στοιχείων ή των ενώσεων (H_2 , O_2 , H_2O κτλ.) μέσα σε μια κυψελίδα καυσίμου τύπου PEM είναι πολύ σημαντική για τον χαρακτηρισμό την τοπικής απόδοσης και για την ακριβή ποσοτικοποίηση των διαφορετικών τρόπων της

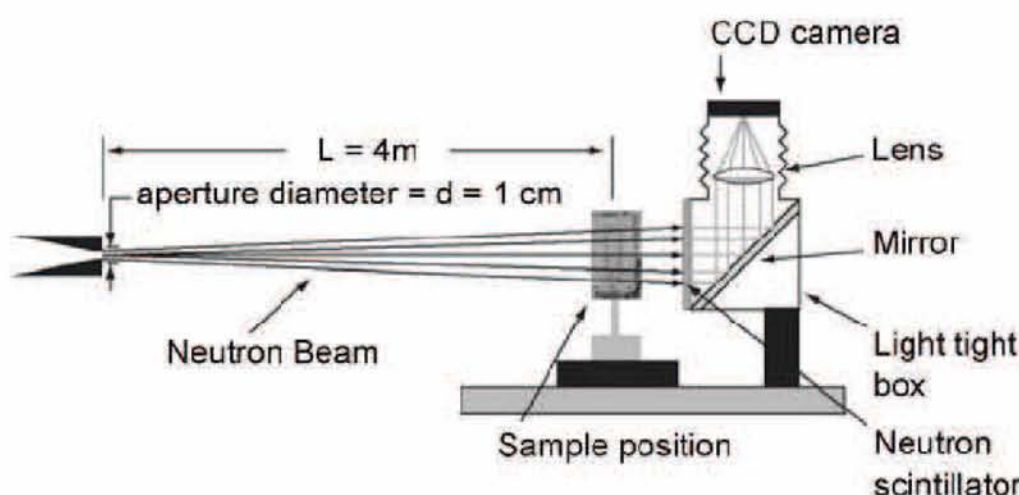
μεταφοράς του νερού. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε από τον Mench και τους συνεργάτες του [134] για την μέτρηση της κατανομής της συγκέντρωσης του ατμού του νερού, του υδρογόνου και του οξυγόνου σε σταθερές συνθήκες. Παρά το γεγονός όμως ότι η χρωματογραφία των αερίων παρέχει μοριακού επιπέδου ακρίβειας του ποσοστού των στοιχείων ή των ενώσεων, εντούτοις απαιτεί χρόνο της τάξης των 5 λεπτών της ώρας ανά ένωση που αναλύεται και περιορίζεται στην ανάλυση της κατανομής των ενώσεων υπό σταθερές συνθήκες [127]. Αυτός είναι και ο λόγος που ο Dong και οι συνεργάτες του [135] χρησιμοποίησαν έναν χρωματογράφο αερίων πραγματικού χρόνου της εταιρείας Agilent Technologies, έτσι ώστε να γίνει η μέτρηση των διαφόρων ενώσεων και στοιχείων σε σχεδόν πραγματικό χρόνο (1 λεπτό ανά μέτρηση). Ωστόσο, μια άλλη αδυναμία της χρωματογραφίας αερίων είναι ότι μπορούν να ληφθούν μόνο διακριτές μετρήσεις των στοιχείων ή των ενώσεων και αυτές μόνο σε συγκεκριμένες θέσεις.

Η μέθοδος της χρωματογραφίας των αερίων έχει χρησιμοποιηθεί επίσης σε αρκετές μελέτες για τη μέτρηση της διαπερατότητας του υδρογόνου και του οξυγόνου μέσα από τη μεμβράνη σε μια κυψελίδα καυσίμου τύπου PEM [136-137]. Τέλος, η μέθοδος της αέριας χρωματογραφίας έχει χρησιμοποιηθεί κατά κόρον στην μέτρηση της κατανομής των προϊόντων της οξειδωσης των διάφορων αλκοολών (αιθανόλη, μεθανόλη κτλ.) στην άνοδο. Συγκεκριμένα, ο Andreadis και οι συνεργάτες του [138] πρόσφατα μέτρησαν την κατανομή των προϊόντων της ηλεκτροχημικής οξειδωσης της αιθανόλης στην άνοδο, κάτω από διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και ρεύματος, μελετώντας την επίδραση των συνθηκών αυτών στα προϊόντα της αιθανόλης. Αξίζει να σημειωθεί ότι μετρήσεις αυτές έγιναν σε πραγματικό χρόνο, δηλαδή κατά τη διάρκεια λειτουργίας της κυψελίδας, με τον χρωματογράφο των αερίων να είναι εν σειρά συνδεδεμένος με την έξοδο της ανόδου.

3.7.2.3 Απεικόνιση νετρονίων

Το νερό στην υγρή φάση παίζει σημαντικό ρόλο στην λειτουργία των κυψελίδων καυσίμου τύπου PEM, αφού η παρουσία του είναι συνδεδεμένη με την λειτουργία των κύριων εξαρτημάτων της κυψελίδας. Μέχρι στιγμής διάφορα πανεπιστήμια και ινστιτούτα έχουν διερευνήσει την μέθοδο της απεικόνισης των νετρονίων, σαν πειραματικό εργαλείο για τη μελέτη της διαχείρισης του νερού σε μια

κυψελίδα καυσίμου. Τα νετρόνια είναι ιδανικά για την μελέτη των ενώσεων που περιέχουν υδρογόνο, όπως το νερό, εξαιτίας του γεγονότος ότι το ασύμφωνο (incoherent) μήκος σκέδασης του νετρονίου για το υδρογόνο είναι σχεδόν δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερο από το μήκος σχεδόν όλων των υπολοίπων στοιχείων [139]. Η τεχνική της απεικόνισης των νετρονίων δίνει την δυνατότητα της καταγραφής δισδιάστατων ροών μέσα σε μια κυψελίδα καυσίμου σε πραγματικό χρόνο ή υπό σταθερή κατάσταση.



Σχήμα 3.8 Πειραματική διάταξη για την απεικόνιση των νετρονίων σε μια κυψελίδα καυσίμου [140].

Η πειραματική διάταξη περιλαμβάνει καλής ποιότητας νετρόνια για την εξέταση του κελιού και ένα σύστημα ανίχνευσης για την καταγραφή των εικόνων από κάμερα υψηλής ευαισθησίας συζευγμένου φορτίου (CCD camera) με ανιχνευτή σπινθηρισμών (scintillation detector), όπως φαίνεται στο σχήμα [3.8]. Στην διάταξη αυτή τα νετρόνια μετατρέπονται σε φωτεινή ακτινοβολία χρησιμοποιώντας μια οθόνη ανίχνευσης σπινθηρισμών και στη συνέχεια η ακτινοβολία αυτή συγκεντρώνεται στην κάμερα CCD για την καταγραφή της εικόνας.

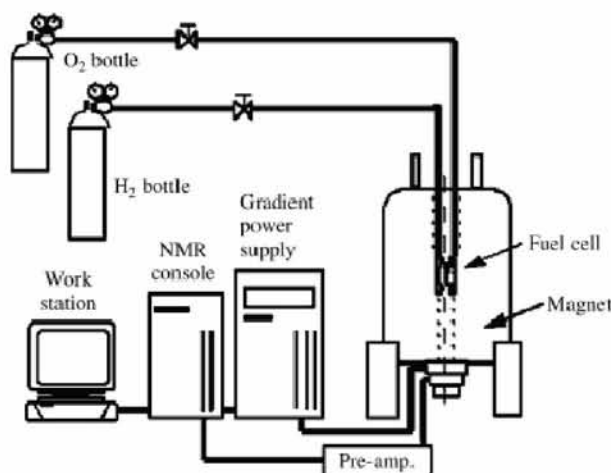
Ο Bellows και οι συνεργάτες του [141] χρησιμοποίησαν την τεχνική αυτή για την μέτρηση της κλίσης του προφίλ του νερού μέσα σε μια μεμβράνη Nafion μιας κυψελίδας καυσίμου κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της. Στη συνέχεια, ο Geiger και οι συνεργάτες του [142] με την ίδια τεχνική σκιαγράφησαν τη διαφανή ροή του νερού στα κανάλια ροής για πρώτη φορά. Η ίδια τεχνική χρησιμοποιήθηκε από τον Pekulla και τους συνεργάτες του [143], δείχνοντας ότι το νερό στην υγρή φάση έχει την τάση να συσσωρεύεται σε συγκεκριμένες θέσεις, ανάλογα με τις συνθήκες

λειτουργίας. Ο Kramer και οι συνεργάτες του [144] περιέγραψαν την σχέση μεταξύ της περιεκτικότητας σε νερό και της πυκνότητας του ρεύματος λειτουργίας σε μια κυψελίδα καυσίμου τύπου PEM. Τέλος, πρόσφατα ο Park και οι συνεργάτες του [145] μελέτησαν την κατανομή του νερού και την επίδραση της στην απόδοση της κυψελίδας καυσίμου, χρησιμοποιώντας για ακόμα μια φορά την ίδια τεχνική.

Η απεικόνιση των νετρονίων, με ικανοποιητική χωρική και χρονική ανάλυση, έχει αποδειχθεί ότι είναι μια πανίσχυρη τεχνική για την λήψη τόσο ποσοτικών όσο και ποιοτικών πληροφοριών για το περιεχόμενο και τη κατανομή του νερού σε μια κυψελίδα καυσίμου. Ωστόσο, η απαίτηση για μια πηγή νετρονίων με υψηλή πυκνότητα ενέργειας περιορίζει την ευρεία εφαρμογή της τεχνικής αυτής.

3.7.2.4 Μαγνητική τομογραφία

Η μαγνητική τομογραφία (Magnetic resonance imaging – MRI), βασίζεται στο φαινόμενο του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (nuclear magnetic resonance – NMR), και είναι μια τεχνική απεικόνισης που χρησιμοποιεί παλμούς ραδιοσυχνότητας σε ένα ισχυρό μαγνητικό πεδίο. Η βασική αρχή της μαγνητικής τομογραφίας είναι ότι ένας συγκεκριμένος πυρήνας ενός ατόμου, αν τοποθετηθεί μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο, μπορεί να διεγερθεί από τους παλμούς κάποιων ραδιοσυχνότητων. Μετά από αυτή τη διέγερση, η πρόσπτωση των παλμών στον πυρήνα σταματά και η ενέργεια επάγεται σε μια κεραία δέκτη για την περαιτέρω ορατή απεικόνιση.

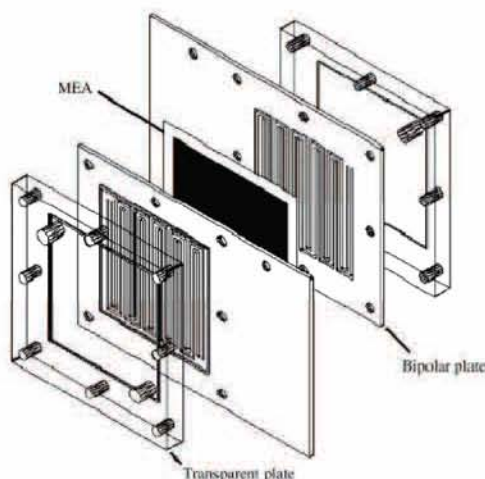


Σχήμα 3.9 Πειραματική διάταξη για τη μαγνητική τομογραφία μιας κυψελίδας καυσίμου [150].

Η μη καταστρεπτική φύση της μαγνητικής τομογραφίας επιτρέπει σε κάποιον να αποκτήσει πληροφορίες για το εσωτερικό της κυψελίδας καυσίμου. Όσον αφορά τις κυψελίδες καυσίμου τύπου PEM, το άτομο του υδρογόνου παρατηρείται στα πειράματα μαγνητική τομογραφίας, εξαιτίας της άριστης σχέσης μεταξύ της έντασης του σήματος και του περιεχομένου σε νερό της μεμβράνης [146]. Η μέθοδος της μαγνητικής τομογραφίας έχει χρησιμοποιηθεί αρκετά από την παγκόσμια επιστημονική κοινότητα για την μελέτη της διαχείρισης του νερού στις κυψελίδες καυσίμου τύπου PEM [146-149]. Η αδυναμία της μεθόδου αυτής είναι ότι απαιτεί τα υλικά να είναι μη μαγνητικά. Για αυτό το λόγο, το περιεχόμενο του νερού στο καταλυτικό στρώμα και στο στρώμα διάχυσης των αερίων, τα οποία είναι φτιαγμένα συνήθως από άνθρακα, είναι δύσκολο να απεικονιστεί με τη συγκεκριμένη μέθοδο.

3.7.2.5 Οπτικά διαφανείς κυψελίδες καυσίμου

Προκειμένου να οριοθετηθεί η προέλευση και η ανάπτυξη της πλημμύρισης (flooding) με υψηλή χωρική και χρονική ανάλυση σε μια κυψελίδα καυσίμου τύπου PEM, οι πρόσφατες έρευνες έχουν επικεντρωθεί στον σχεδιασμό διαφανών κελίων, έτσι ώστε να γίνει εφικτή η οπτική διάγνωση του φαινομένου.



Σχήμα 3.10 Σχηματική απεικόνιση μια διαφανούς κυψελίδας καυσίμου τύπου PEM [151].

Οι μελέτες που έχουν γίνει με τη χρήση διαφανών κελίων είναι πάρα πολλές. Ενδεικτικά, ο Weng και οι συνεργάτες του [151] σχεδίασαν μια διαφανή κυψελίδα καυσίμου, για την οπτικοποίηση και μελέτη της κατανομής του νερού και της πλημμύρισης αυτού στην πλευρά της καθόδου και επίσης με αυτόν τον τρόπο εξήγησαν την αφυδάτωση της μεμβράνης. Το κελί που χρησιμοποιήθηκε στην μελέτη

αυτή αποτελείται από 2 διαφανείς ακρυλικές πλάτες και 2 πλάκες των καναλιών ροής κατασκευασμένες από ορείχαλκο, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.10. Με τον ίδιο τρόπο βέβαια μελετήθηκε το φαινόμενο της πλημμύρισης και σε αρκετές εργασίες ακόμα [152-157]. Τέλος, ο Ge και Wang [158] χρησιμοποίησαν ένα διαφανές κελί για την απεικόνιση και μελέτη του σχηματισμού του νερού και του πάγου, κατά την εκκίνηση της κυψελίδας σε θερμοκρασίες υπό του μηδενός .

3.7.2.6 Χαρτογράφηση της θερμοκρασίας με υπέρυθρη ακτινοβολία

Η λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου συνοδεύεται πάντα από την παραγωγή θερμότητας. Η θερμότητα οφείλεται στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, στη διαπερατότητα του καυσίμου μέσω της μεμβράνης και στην ηλεκτρική θέρμανση των αντιστάσεων διασύνδεσης [127]. Τα τελευταία χρόνια, έχουν υπάρξει αρκετές μελέτες σχετικά με την κατανομή της θερμοκρασίας κατά μήκος της ενεργούς επιφάνειας μιας κυψελίδας καυσίμου, χρησιμοποιώντας κάμερες υπέρυθρων (IR).

Ο Wang και οι συνεργάτες του [159] ανέπτυξαν μια κυψελίδα καυσίμου με ένα παράθυρο από φθοριούχο βάριο, που είναι διαπερατό στην υπέρυθρη ακτινοβολία, στην πλευρά της ανόδου, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.1. Με τον τρόπο αυτόν μέτρησαν τη θερμοκρασία σε συγκεκριμένα σημεία κατά μήκος των καναλιών ροής, και σχεδίασαν αυτή τη θερμοκρασία σαν συνάρτηση της θέσης. Παρόμοια, ο Hakenjos και οι συνεργάτες του [160] για τη μέτρηση της θερμοκρασίας χρησιμοποίησαν αντί του φθοριούχου βαρίου, ένα παράθυρο από σεληνιούχο ψευδάργυρο, στην κάθοδο. Σε άλλες παρόμοιες μελέτες, για την παρασκευή του διαπερατού στις υπέρυθρες ακτίνες παραθύρου, χρησιμοποιήθηκε ο σάπφειρος [161] και κρύσταλλοι από φθοριούχο ασβέστιο [162]. Τέλος, η NASA [163] έχει χρησιμοποιήσει την τεχνική της υπέρυθρης θερμογραφίας για τη καταγραφή της κατανομής της θερμοκρασίας στις κυψελίδες καυσίμου και σε συστοιχίες αυτών, με σκοπό την περαιτέρω βελτιστοποίηση του σχεδιασμού αυτών, χρησιμοποιώντας κάμερα υπέρυθρων εξοπλισμένη με κβαντικούς ανιχνευτές εικόνας (QWIPs), οι οποίοι μπορούν να ανιχνεύσουν θερμοκρασιακές διαφορές της τάξης του 0.005K.

Πίνακας 3.7 Συνοπτικός πίνακας με τις κυριότερες δυνατότητες και αδυναμίες των φυσικών/χημικών μεθόδων.

Μέθοδος	Δυνατότητες	Αδυναμίες
Πτώση Πίεσης	1. Διαχείριση του νερού 2. Ανίχνευση Πλημύρισης	1. Δεν μπορεί να διαγνώσει την ξήρανση της Κ.Κ.
Χρωματογραφία Αερίων	1. Μέτρηση κατανομής των στοιχείων/ενώσεων σε διάφορα σημεία της Κ.Κ. 2. Μέτρηση της διαπερατότητας της μεμβράνης	1. Δύσκολη καταγραφή σε πραγματικό χρόνο, αν και έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες σε αυτή την κατεύθυνση. 2. Μεγάλος πειραματικός χρόνος ανάλυσης των ενώσεων.
Απεικόνιση Νετρονίων	1. Διαχείριση του νερού 2. Δυνατότητα καταγραφής 2D ροών μέσα στην Κ.Κ.	1. Απαιτεί αρκετά μεγάλη χωρική και χρονική ανάλυση 2. Απαιτεί πηγή νετρονίων με υψηλή πυκνότητα ισχύος.
Μαγνητική Τομογραφία	Διαχείριση του νερού	1. Τα υλικά πρέπει να είναι μη μαγνητικά 2. Ο άνθρακας στο CL και το GDL εμποδίζει την διαχείριση του νερού σε αυτά.
Οπτικά Διαφανείς Κ. Κ.	Διαχείριση του νερού	
Υπέρυθρη Ακτινοβολία	1. Μέτρηση της κατανομής της θερμοκρασίας 2. Μέτρηση θερμοκρασιακών διαφορών της τάξης των 0.005K	

3.8 Συμπεράσματα

Τα κρισιμότερα ζητήματα που καθυστερούν την εμπορευματοποίηση των κυψελίδων καυσίμου είναι η αντοχή, το κόστος και η αξιοπιστία τους. Εξ' αυτών η αντοχή επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τους άλλους δύο παράγοντες και γι' αυτό ένα μεγάλο μερίδιο της επιστημονικής κοινότητας που ασχολείται με την τεχνολογία αυτή έχει επικεντρωθεί στην διερεύνηση των μηχανισμών υποβάθμισης των δομικών στοιχείων των συστημάτων αυτών. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάστηκε μια πλήρης βιβλιογραφική ανασκόπηση των εν λόγω μηχανισμών, αλλά και των στρατηγικών μείωσης τους, με στόχο την πλήρη κατανόηση των προβλημάτων που σχετίζονται με την αντοχή των κυψελίδων καυσίμου, αλλά και την ανάπτυξη ενός ισχυρού θεωρητικού υπόβαθρου για την περεταίρω διερεύνηση των ζητημάτων αυτών.

Μια όμως από τις κυριότερες αιτίες της υποβάθμισης της αντοχής των κυψελίδων καυσίμου είναι η επιμόλυνση που υφίσταται από διάφορους εξωτερικούς ή μη παράγοντες. Κυριότερη πηγή αυτών των μολυντών είναι οι προσμείξεις τόσο στο καύσιμο, όσο και στον αέρα. Επίσης, η υποβάθμιση που μπορεί να οδηγήσει στην αποσύνθεση των εξαρτημάτων των κυψελίδων καυσίμου είναι επίσης μία από τις σημαντικές πηγές παραγωγής μολυσματικών παραγόντων που επιμολύνουν την κυψελίδα καυσίμου, οδηγώντας σε περεταίρω φαινόμενα υποβάθμισης.

Τέλος, όλη η παραπάνω μελέτη δεν θα ήταν εφικτή αν δεν είχαν αναπτυχθεί τα κατάλληλα διαγνωστικά εργαλεία για την πειραματική μελέτη της λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου. Έτσι, έγινε μια εκτενής περιγραφή των εργαλείων που έχουν αναπτυχθεί για την μελέτη όλων το φαινομένων που σχετίζονται με την λειτουργία των κυψελίδων καυσίμου και οδηγούν σε μείωση της απόδοσης τους, αλλά και φαινόμενα υποβάθμισης. Οι τεχνικές αυτές χωρίστηκαν σε δύο μεγάλες κατηγορίες, της ηλεκτροχημικές τεχνικές και τις φυσικές/χημικές μεθόδους.

Βιβλιογραφία

1. F. Barbir, “PEM fuel cells: theory and practice”, London UK: Elsevier Press, 2005.
2. Z. Mao et al., “Behavior of PEMFC in starvation”, Journal of Power Sources 157 (2006) 166–176.
3. W.R. Baumgartner et al., “Polarization study of a PEMFC with starvation conditions”, Journal of Power Sources 182 (2008) 413–421.
4. K. Yasuda et al., “Analysis of degradation in PEMFC caused by cell reversal during air starvation”, International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 2323 – 2329.
5. M. Gerard et al., “Oxygen starvation analysis during air feeding faults in PEMFC”, International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 12295 – 12307.
6. M. Ehsani, Y. Gao and A. Emadi, “Modern Electric, Hybrid Electric, Fuel Cell Vehicles”, © 2010 by Taylor and Francis Group, LLC.

7. O. Erdinc et al., “Recent trends in PEM fuel cell hybrid systems: Investigation of application areas, design architectures and energy management approaches”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 2874–2884.
8. O.C. Onar et al., “Grid interaction operation of a telecommunications power system with a novel topology for multiple-input buck-boost converter”, *IEEE Transactions on Power Delivery*, VOL. 25, NO. 4, OCTOBER 2010
9. P. Thounthong et al., “Control Algorithm of Fuel Cell and Batteries for Distributed Generation System”, *IEEE Transactions on Energy Conversion* VOL. 23, NO. 1, MARCH 2008
10. M. Uzunoglu et al., “Dynamic modeling, design and simulation of a combined PEM fuel cell and ultra-capacitor system for stand-alone residential applications”, *Transactions on Energy Conversion* VOL. 21, NO. 3, 2006.
11. M.Y. El-Sharkh et al., “Parallel operation characteristics of PEM fuel cell and micro-turbine power plants”, *Journal of Power Sources* 168 (2007) 469–476.
12. K. Zhou et al., “Optimal energy management strategy and system sizing method for stand-alone photovoltaic-hydrogen systems”, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 477 – 489.
13. S. Voutetakis et al., “The effect of hysteresis band on power management strategies in a stand-alone power system”, *Energy* 33 (2008) 1537–1550.
14. T. D. Tsoutsos et al., “Sustainable energy planning based on a stand-alone hybrid renewable energy/hydrogen power system: Application in Karpathos island, Greece”, *Renewable Energy* 34 (2009) 2562–2570.
15. J. L. Galvez et al., “Optimization of the photovoltaic-hydrogen supply system of a stand-alone remote-telecom application”, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 5304 – 5310.
16. J. F. Gonzalez et al., “Weather data and energy balance of a hybrid photovoltaic-wind system with hydrogen storage”, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 7706 – 7715.

17. N. A. Ahmed et al., “Power fluctuations suppression of stand-alone hybrid generation combining solar photovoltaic/wind turbine and fuel cell systems”, *Energy Conversion and Management* 49 (2008) 2711–2719
18. W. Zhou et al., “Current status of research on optimum sizing of stand-alone hybrid solar–wind power generation systems”, *Applied Energy* 87 (2010) 380–389.
19. M. Uzunoglu et al., “Modeling, control and simulation of an autonomous wind turbine/photovoltaic/fuel cell/ultra-capacitor hybrid power system”, *Journal of Power Sources* 185 (2008) 1273–1283.
20. G. J. Dalton et al., “Feasibility analysis of stand-alone renewable energy supply options for a large hotel”, *Renewable Energy* 33 (2008) 1475–1490.
21. M. Oszcipok et al., “Portable proton exchange membrane fuel-cell systems for outdoor applications”, *Journal of Power Sources* 157 (2006) 666–673.
22. J. Wee, “Applications of proton exchange membrane fuel cell systems”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11 (2007) 1720–1738.
23. <http://palscience.com/future-technology/fuel-cell-powered-laptops-in-the-us-market-beginning-2009/>
24. <http://www.slashgear.com/kddi-fuel-cell-for-mobile-phone-offers-plenty-of-talk-time-0859696/>
25. H. Wang et al., “A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies”, *Journal of Power Sources* 184 (2008) 104–119.
26. T. R. Ralph, “Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Progress in the cost reduction of the key components”, *Platinum Metals Rev.*, 1997, 41, (3), 102–113.
27. J. St-Pierre et al., “Relationships between water management, contamination and lifetime degradation in PEFCs”, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 3 (2000) 99–106.
28. K. Washington, *Proceedings of Fuel Cell Seminar 2000*, Portland, USA, November, 2000, pp. 468–472.

29. E. Endoh et al., The Electrochemical Society, 202nd Meeting Abstracts, Salt Lake City, USA, 2002.
30. O. Yamazaki et al., Proceedings of Fuel Cell Seminar 2002, Palm Springs, USA, November, 2002, pp. 105–108.
31. J. St-Pierre et al., “Successful demonstration of Ballard PEMFCs for space shuttle applications, Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 5 (2002) 263–271.
32. M. Fowler et al., “Incorporation of voltage degradation into a generalized steady state electrochemical model for a PEM fuel cell”, Journal of Power Sources 106 (2002) 274 - 283.
33. X. Cheng et al., “Catalyst Microstructure Examination of PEMFC Membrane Electrode Assemblies vs. Time”, Journal of Electrochemical Society 151 (2004) A48–A52.
34. J. Scholta et al, “Development and performance of a 10 kW PEMFC stack”, Journal of Power Sources 127 (2004) 206–212.
35. S. Cleghorn et al., “A polymer electrolyte fuel cell life test: 3 years of continuous operation”, Journal of Power Sources 158 (2006) 446–454.
36. C. Sishla et al., “Performance and endurance of a PEMFC operated with synthetic reformat fuel feed”, Journal of Power Sources 71 (1998) 249–255.
37. T. Nakayama, Proceedings of Fuel Cell Seminar 2000, Portland, USA, 2000, pp. 391–394.
38. T. Isono et al, “Development of a high-performance PEFC module operated by reformed gas”, Journal of Power Sources 86 (2000) 269–273.
39. H. Meada et al., Proceedings of Fuel Cell Seminar 2000, Portland, USA, 2000, pp. 379–400.
40. S. Sakamoto et al., Proceedings of Fuel Cell Seminar 2000, Portland, USA, 2000, pp. 85–94.
41. M. Fowler et al, “Issues associated with voltage degradation in a polymer electrolyte fuel cell stacks”, Journal of New Materials for Electrochemical Systems 5 (2002) 255– 428.

42. E. Cho et al., "Effects of Water Removal on the Performance Degradation of PEMFCs Respectively Brought to $<0^{\circ}\text{C}$ ", *Journal of Electrochemical Society* 151 (2004) A661–A665.
43. S. Knights et al., "Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC", *Journal of Power Sources* 127 (2004) 127–134.
44. M. Oszcipok et al., "Statistic analysis of operational influences on the cold start behavior of PEM fuel cells", *Journal of Power Sources* 145 (2005) 407–415.
45. J. Xie et al., "Durability of PEFCs at High Humidity Conditions", *Journal of Electrochemical Society* 152 (2005) A104–A113.
46. J. Yu et al., "In Situ of Performance Degradation of a PEMFC under Nonsaturated Humidification", *Electrochemical Solid State Letters*, 8 (2005) A156–A158.
47. E. Endoh et al., *Proceedings of Fuel Cell Seminar 2006*, Honolulu, Hawaii, USA, November, 2006, pp. 284–287.
48. B. Du et al., *Proceedings of Fuel Cell Seminar 2006*, Honolulu, Hawaii, USA, November, 2006, pp. 61–64.
49. H. Xu et al., *ECS Transactions* 3 (2006) 561–568.
50. J.E. Owejan et al., *ECS Transactions* 11 (2007) 1049–1057.
51. C. Wilkie et al., "Interaction of Poly (Methyl Methacrylate) and Nafions", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 42,901-909 (1991).
52. S. Samms et al., "Thermal Stability of Nafion® in Simulated Fuel Cell Environments", *Journal of Electrochemical Society* 143 (1996) 1498-1504.
53. Y. Kim et al., "State of water of disulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymers and a perfluorosulfonic acid copolymer (Nafion) and its effect on physical and electrochemical properties," *Macromolecules* 2003, 36(17), 6281-6285.
54. R. McDonald et al., *Fuel Cells* 4 (2004) 208–213.
55. X. Cheng et al., "Hydrogen crossover in high-temperature PEM fuel cells", *Journal of Power Sources* 167 (2007) 25–31.

56. X. Wang et al., "Behavior of Raipore Radiation-Grafted Polymer Membranes in H_2/O_2 Fuel Cells", *Journal of Electrochemical Society* 145 (1998) 780-784.
57. X. Cheng et al., "A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation", *Journal of Power Sources* 165 (2007) 739-756.
58. R. Borup et al., "Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation", *Chem. Rev.* 2007, 107, 3904-3951.
59. D.P. Wilkinson, J. St-Pierre, in: W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm (Eds.), *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications*, vol. 3, John Wiley & Sons Ltd., 2003, pp. 611-626.
60. W. Liu et al., "Membrane durability in PEM fuel cells", *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 4 (2001) 227.
61. M. Wakizoe et al., *Proceedings of Fuel Cell Seminar 1998*, Portland, USA, 1998, pp. 487-490.
62. H. Xu et al., *ECS Transactions* 3 (2006) 561-568.
63. J.R. Yu et al., "Degradation mechanism of polystyrene sulfonic acid membrane and application of its composite membranes in fuel cells", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (3) (2003) 611-615.
64. V. Ramani et al., "Stabilized composite membranes and membrane electrode assemblies for elevated temperature/low relative humidity PEFC operation», *Journal of Power Sources* 152 (2005) 182-188.
65. M. Watanabe et al., "Activity and Stability of Ordered and Disordered Co-Pt Alloys for Phosphoric Acid Fuel Cells", *Journal of electrochemical Society* 141 (1994) 2659-2668.
66. T. Akita et al., "Analytical TEM study of Pt particle deposition in the proton-exchange membrane of a membrane-electrode-assembly", *Journal of Power Sources* 159 (2006) 461-467.
67. Y. Zhai et al., "The stability of Pt/C catalyst in H_3PO_4 /PBI PEMFC during high temperature life test", *Journal of Power Sources* 164 (2007) 126-133.
68. P. Ascarelly et al., "Formation process of nanocrystalline materials from x-ray diffraction profile analysis: Application to platinum catalysts", *Journal of Applied Physics* 91 (2002) 4556-4561.

69. Y. Shao et al., “Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell”, *Journal of Power Sources* 171 (2007) 558–566.
70. A. Taniguchi et al., “Analysis of electrocatalyst degradation in PEMFC caused by cell reversal during fuel starvation”, *Journal of Power Sources* 130 (2004) 42–49.
71. L. Roen et al., “Electrocatalytic corrosion of carbon support in PEMFC cathodes”, *Electrochemical Solid-State Letters*. 7 (2004) A19–A22.
72. A. Perasan et al., “PEM Fuel Cell Freeze and Rapid Startup Investigation”, Milestone Report 2005.
73. M.F. Mathias, *Electrochemical Society Interface* 14 (2005) 24–35.
74. R. Borup et al., “PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements”, *Journal of Power Sources* 163 (2006) 76–81.
75. K. Wakabayashi et al., European Patent 1,414,090 (April 28, 2004).
76. K. Aramaki, Japanese Patent 2,004,047,210 (February 12, 2004).
77. H. Colon-Mercado et al., “Stability of platinum based alloy cathode catalysts in PEM fuel cells”, *Journal of Power Sources* 155 (2006) 253–263.
78. H. Gasteiger et al., “Catalyst Degradation Mechanisms in PEM and Direct Methanol Fuel Cells”, *Applied Catalysis B* 56 (2005) 9–35.
79. L. Wan et al., “*In situ* STM imaging of surface dissolution and rearrangement of a Pt-Fe alloy electrocatalyst in electrolyte solution”, *Chemical Communication* 1 (2002) 58–59.
80. J. Zhang et al., *Science* 315 (2007) 200–222.
81. Y. Shao et al., “Durability Study of Pt/C and Pt/CNTs Catalysts under Simulated PEM Fuel Cell Conditions”, *Journal of Electrochemical Society* 153 (2006) A1093–A1097.
82. R. Borup et al., “PEM fuel cell durability”, DOE Hydrogen Program, FY 2004 Progress Report.
83. J. Frisk et al., Fuel Cell Seminar San Antonio, TX, USA, November 1–5, 2004.

84. K. Kangasniemi et al., “Characterization of Vulcan Electrochemically Oxidized under Simulated PEM Fuel Cell Conditions”, *Journal of Electrochemical Society* 151 (2004) E125–E132.
85. C. Lee et al., “Gas diffusion layer durability under steady-state and freezing conditions”, *Journal of Power Sources* 164 (2007) 141–153.
86. M. Schulze et al., “Combined electrochemical and surface analysis investigation of degradation processes in polymer electrolyte membrane fuel cells”, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 2328–2336.
87. R. Borup, Fuel Cell Durability Conference, Washington, DC, USA, December 8–9, 2005.
88. W. Vielstich et al., “Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications”, vol. 3, John Wiley & Sons Ltd., 2003, pp.294–307.
89. F. Barbir, PEM Fuel Cell: Theory and Practice, Elsevier Academic Press, New York, 2005, pp. 99–113.
90. H. Tawfik et al., “Metal bipolar plates for PEM fuel cell—A review”, *Journal of Power Sources* 163 (2007) 755–767.
91. J. Wu et al., “A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies”, *Journal of Power Sources* 184 (2008) 104–119.
92. A.S. Woodman et al., “Development of Corrosion-Resistant Coatings for Fuel Cell Bipolar Plates”, AESF SUR/FIN ‘99 Proceedings, 6/21–24, 1999.
93. G. Hinds, “Performance and Durability of PEM Fuel Cells: A Review”, National Physics Laboratory, UK, 2004.
94. S. Lee et al., “Corrosion-resistant component for PEM fuel cells”, *Journal of Power Sources* 131 (2004) 162–168.
95. V. Mehta et al., Review and Analysis of PEM Fuel Cell Design and Manufacturing”, *Journal of Power Sources* 114 (2003) 32–53.
96. S.-Y. Ahn et al., “Performance and lifetime analysis of the kW-class PEMFC stack”, *Journal of Power Sources* 106 (2002) 295–303.
97. J. Zhang et al., “Model for the contamination of fuel cell anode catalyst in the presence of fuel stream impurities”, *Journal of Power Sources* 147 (2005) 58–71.

98. J. Zhang et al., “High temperature PEM fuel cells”, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 872–891.
99. J. Wu et al., “Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques”, *International Journal of Hydrogen Energy* (2008) 1735 – 1746.
100. Κ. Πουλιανίτης, «Ανάπτυξη Και Μελέτη Νέων Υλικών Κυψελίδων Καυσίμου Με Στόχο Την Απευθείας Χρήση Βιοαιθανόλης Για Την Παραγωγή Ηλεκτρικής Ισχύος», Διδακτορική Εργασία, Βόλος 2007.
101. W. Wruck et al., “Current Interruption - Instrumentation and Applications”, *Journal of the Electrochemical Society* 134 (1987) 539–46.
102. F. Buchi et al., “In Situ Membrane Resistance Measurements in Polymer Electrolyte Fuel Cells by Fast Auxiliary Current Pulses”, *Journal of the Electrochemical Society* 142 (1995) 1895–901.
103. F. Jaouen et al., “Transient Techniques for Investigating Mass-Transport Limitations in Gas Diffusion Electrodes”, *Journal of the Electrochemical Society* 150 (2003) A1711–7.
104. T. Abe et al., “Study of PEFCs by AC impedance, current interrupt, and dew point measurements”, *Journal of the Electrochemical Society* 151 (2004) A101–5.
105. M. Noponen et al., “Determination of mass diffusion overpotential distribution with flow pulse method from current distribution measurements in a PEMFC”, *Journal of Applied Electrochemistry* 32 (2002) 1081–9.
106. T. Mennola et al., “Measurement of ohmic voltage losses in individual cells of a PEMFC stack”, *Journal of Power Sources* 112 (2002) 261–72.
107. A. Parthasarathy et al., “The platinum microelectrode/Nafion interface: an electrochemical impedance spectroscopic analysis of oxygen reduction kinetics and Nafion characteristics” *Journal of the Electrochemical Society* 139 (1992) 1634–41.
108. K. Cooper et al., “Experimental methods and data analyses for polymer electrolyte fuel cells”, Southern Pines, 2005.

109. T. Romero Castanon et al., Impedance spectroscopy as a tool in the evaluation of MEA's", *Journal of Power Sources* 118 (2003) 179–82.
110. J. Song et al., "Optimal composition of polymer electrolyte fuel cell electrodes determined by the AC impedance method" *Journal of Power Sources* 94 (2001) 78–84.
111. N. Wagner, "Characterization of membrane electrode assemblies in polymer electrolyte fuel cells using ac impedance spectroscopy", *Journal of Applied Electrochemistry* 32 (2002) 859–63.
112. X. Yuan et al., "AC impedance diagnosis of a 500W PEM fuel cell stack: Part I: stack impedance" *Journal of Power Sources* 161 (2006) 920–8.
113. P. Kurzweil et al., "A new monitoring method for electrochemical aggregates by impedance spectroscopy", *Journal of Power Sources* 127 (2004) 331–340.
114. F. Barbir et al., "Relationship between pressure drop and cell resistance as a diagnostic tool for PEM fuel cells", *Journal of Power Sources* 141 (2005) 96–101.
115. M. Oszipok et al., "Statistic analysis of operational influences on the cold start behaviour of PEM fuel cells", *Journal of Power Sources* 145 (2005) 407–15.
116. J. Mueller et al., "Characterization of direct methanol fuel cells by ac impedance spectroscopy", *Journal of Power Sources* 75 (1998) 139–43.
117. T. Freire et al., "Effect of membrane characteristics and humidification conditions on the impedance response of polymer electrolyte fuel cells", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 503 (2001) 57–68.
118. R. O'Hayre et al., "Fuel cell fundamentals", New York, Wiley, 2006.
119. E. Ticianelli et al., "Localization of platinum in low catalyst loading electrodes to attain high power densities in SPE fuel cells", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 251 (1988) 275–95.
120. S. Srinivasan et al., "Advances in solid polymer electrolyte fuel cell technology with low platinum loading electrodes", *Journal of Power Sources* 22 (1988) 359–75.

121. D. Brett et al., "Investigation of reactant transport within a polymer electrolyte fuel cell using localized CO stripping voltammetry and adsorption transients", *Journal of Power Sources* 133 (2004) 205–13.
122. A. Pozio et al., "Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry. *J Power Sources* 105 (2002) 13–9.
123. T. Gu et al., "Effect of reformat components on PEMFC performance", *Journal of Electrochemical Society* 151 (2004) A2100–5.
124. S. Song et al., "Direct methanol fuel cells: the effect of electrode fabrication procedure on MEAs structural properties and cell performance", *Journal of Power Sources* 145 (2005) 495–501.
125. V. Ramani et al., "Stabilized composite membranes and membrane electrode assemblies for elevated temperature/low relative humidity PEFC operation", *Journal of Power Sources* 152 (2005) 182–8.
126. V. Ramani et al., "Investigation of Nafions/HPA composite membranes for high temperature/ low relative humidity PEMFC operation", *Journal of Membrane Science* 232 (2004) 31–44.
127. J. Wu et al., "Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part II Physical/chemical methods", *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 1747 – 1757.
128. H. He et al., "Diagnostic tool to detect electrode flooding in proton-exchange-membrane fuel cells", *AIChE Journal* 49 (2003) 3221–8.
129. F. Barbir et al., "Relationship between pressure drop and cell resistance as a diagnostic tool for PEM fuel cells", *Journal of Power Sources* 141 (2005) 96–101.
130. A. Bosco et al., "Fuel cell flooding detection and correction", US Patent 6,103,409, August 2000.
131. P. Rodatz et al., "Operational aspects of a large PEFC stack under practical conditions", *Journal of Power Sources* 128 (2004) 208–17.
132. H. Ma et al., "Diagnostic tool to detect liquid water removal in the cathode channels of proton exchange membrane fuel cells", *Journal of Power Sources* 162 (2006) 469–73.

133. P. Pei et al., "Hydrogen pressure drop characteristics in a fuel cell stack", *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 371–7.
134. M. Mench et al., "In situ water distribution measurements in a polymer electrolyte fuel cell", *Journal of Power Sources* 124 (2003) 90–8.
135. Q. Dong et al., "In situ water distribution measurements in a polymer electrolyte fuel cell", *Journal of Power Sources* 139 (2005) 106–14.
136. K. Broka et al., "Oxygen and hydrogen permeation properties and water uptake of Nafions 117 membrane and recast film for PEM fuel cell", *Journal of Applied Electrochemical* 27(1997) 117–23.
137. F. Liu et al., "Nafion/PTFE composite membranes for fuel cell applications", *Journal of Membrane Science* 212 (2003) 213–23.
138. G. Andreadis et al., "Direct ethanol fuel cells: The effect of the cell discharge current on the products distribution", *Applied Catalysis B: Environmental* 100 (2010) 157–164.
139. E. Abd et al., "Neutron radiography studies of water migration in construction porous materials", *IEEE Transactions of Nuclear Science* 52 (2005) 299–304.
140. R. Satija et al., "In situ neutron imaging technique for evaluation of water management systems in operating PEM fuel cells", *Journal of Power Sources* 129 (2004) 238–45.
141. R. Bellows et al., "Neutron imaging technique for in situ measurement of water transport gradients within nafion in polymer electrolyte fuel cells", *Journal of Electrochemical Society* 146 (1999) 1099–103.
142. A. Geiger et al., "In situ investigation of two-phase flow patterns in flow fields of PEFC's using neutron radiography", *Fuel cells* 2 (2002) 92–8.
143. N. Pekula et al., "Study of water distribution and transport in a polymer electrolyte fuel cell using neutron imaging" *Nuclear Instrument Methods Physics Resolution Section A* 542 (2005) 134–41.
144. D. Kramer et al., "In situ diagnostic of two-phase flow phenomena in polymer electrolyte fuel cells by neutron imaging: part A. Experimental, data treatment, and quantification", *Electrochimica Acta* 50 (2005) 2603–14.

145. J. Park et al., “Neutron imaging investigation of liquid water distribution in and the performance of a PEM fuel cell”, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 3373 – 3384.
146. K. Minard et al., “Magnetic resonance imaging (MRI) of PEM dehydration and gas manifold flooding during continuous fuel cell operation”, *Journal of Power Sources* 161 (2006) 856–863.
147. Z. Zhang et al., “Magnetic resonance imaging of water content across the Nafion membrane in an operational PEM fuel cell”, *Journal of Magnetic Resonance* 193 (2008) 259–266.
148. W. Zachary et al., “Magnetic resonance imaging investigation of water accumulation and transport in graphite flow fields in a polymer electrolyte membrane fuel cell: Do defects control transport?”, *Journal of Power Sources* 182 (2008) 76–82.
149. A. Bazylak, “Liquid water visualization in PEM fuel cells: A review”, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 3845 – 3857.
150. S. Tsushima et al., “Water diffusion measurement in fuel-cell SPE membrane by NMR”, *Energy* 30 (2005) 235–45.
151. F. Weng et al., “Study of water-flooding behavior in cathode channel of a transparent proton exchange membrane fuel cell”, *Journal of Power Sources* 157 (2006) 674–80.
152. H. Yang et al., “In situ visualization study of CO₂ gas bubble behavior in DMFC anode flow fields”, *Journal of Power Sources* 139 (2005) 79–90.
153. X. Liu et al., “Water flooding and two-phase flow in cathode channels of proton exchange membrane fuel cells”, *Journal of Power Sources* 156 (2006) 267–80.
154. A. Su et al., “Studies on flooding in PEM fuel cell cathode channels”, *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 1031–9.
155. X. Yang et al., “Visualization of liquid water transport in a PEFC”, *Electrochemical Solid State Letters* 7 (2004) A408–11.
156. F. Zhang et al., “Liquid water removal from a polymer electrolyte fuel cell”, *Journal of Electrochemical Society* 153 (2006) A225–32.

157. K. Tuber et al., “Visualization of water buildup in the cathode of a transparent PEM fuel cell”, *Journal of Power Sources* 124 (2003) 403–14.
158. S. Ge et al., “In situ imaging of liquid water and ice formation in an operating PEFC during cold start”, *Electrochemical Solid State Letters* 9 (2006) A499–503.
159. M. Wang et al., “Temperature distribution on the MEA surface of a PEMFC with serpentine channel flow bed”, *Journal of Power Sources* 157 (2006) 181.
160. A. Hakenjos et al., “A PEM fuel cell for combined measurement of current and temperature distribution, and flow field flooding”, *Journal of Power Sources* 131 (2004) 213–6.
161. R. Shimoi et al., “Visualization of the membrane temperature field of a polymer electrolyte fuel cell”, *Journal of Energy Resolution Technologies* 126 (2004) 258–61.
162. Y. Kondo et al., *Proceedings of the international conference on power engineering*, Kobe, Japan, 2003, p. 2-463–8.
163. http://www.techbriefs.com/index.php?option=com_staticxt&staticfile=/Briefs/Nov01/NPO21177.html

4.Καταλυτικά στρώματα χωρίς πλατίνα ή με χαμηλή περιεκτικότητα σε πλατίνα και μέθοδοι παρασκευής τους

Περιεχόμενα Κεφαλαίου:

4.1	Εισαγωγή	130
4.2	Ανοδικοί Καταλύτες	131
4.2.1	Καταλύτες με χαμηλή περιεκτικότητα σε πλατίνα.....	131
4.2.2	Καταλύτες χωρίς πλατίνα	135
4.3	Καθοδικοί καταλύτες.....	136
4.3.1	Καταλύτες με χαμηλή περιεκτικότητα σε πλατίνα.....	137
4.3.1.1	Κράματα από πλατίνα	137
4.3.1.2	Καταλύτες πυρήνα-κελύφους.....	139
4.3.2	Καταλύτες χωρίς πλατίνα	140
4.3.2.1	Μακροκυκλικές ενώσεις μετάλλων μετάπτωσης με βάση τις πορφυρίνες.....	140
4.3.2.2	Καρβίδια, νιτρίδια και οξειδία των μετάλλων μετάπτωσης.....	141
4.3.2.3	Χαλκογεννίτες μετάλλων μετάπτωσης	142
4.5	Πρόσφατες μέθοδοι παρασκευής των ηλεκτροκαταλυτών.....	143
4.5.1	Τροποποιημένες μέθοδοι λεπτού στρώματος.....	144
4.5.2	Μέθοδος ηλεκτρικής εναπόθεσης	146
4.5.3	Εναπόθεση καθοδικού διασκορπισμού	147
4.5.4	Εναπόθεση διπλής υποβοηθούμενης δέσμης ιόντων.....	150
4.5.5	Ηλεκτρολυτική εναπόθεση	151
4.5.6	Μέθοδος ηλεκτρικού ψεκασμού.....	153
4.5.7	Ηλεκτροφορητική εναπόθεση	154
4.5.8	Χημική εναπόθεση διαλύματος πλατίνας ή Sol-Gel Pt Application	155
4.5.9	Νανοδομημένοι ηλεκτροκαταλύτες.....	155
4.6	Συμπεράσματα	159
	Βιβλιογραφία	161

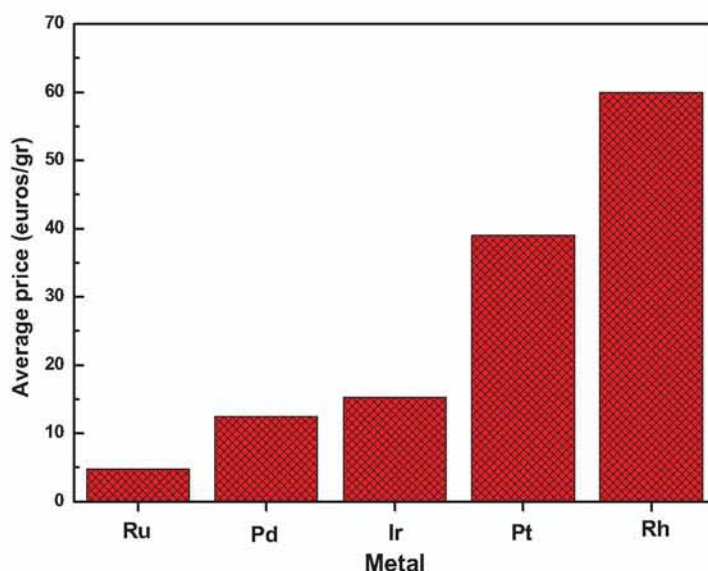
4.1 Εισαγωγή

Η αντοχή και το κόστος των κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης, είναι όπως έχει πολλάκις αναφερθεί μέχρι στιγμής οι δύο βασικότεροι λόγοι που περιορίζουν την μαζική εμπορευματοποίηση των συστημάτων αυτών. Η αντοχή και τα προβλήματα που σχετίζονται με αυτή, καθώς και οι τρόποι μελέτης και αποφυγής των προβλημάτων αυτών, αναλύθηκαν σε βάθος στο προηγούμενο κεφάλαιο. Έτσι στο κεφάλαιο αυτό θα διερευνηθεί εξολοκλήρου ο παράγοντας κόστος.

Το υψηλό κόστος όμως αυτό, οφείλεται κυρίως στην υψηλή τιμή της πλατίνας, η οποία με τη σειρά της οφείλεται στα περιορισμένα αποθέματα της πλατίνας παγκοσμίως. Η πλατίνα όμως είναι μέχρι στιγμής το συνηθέστερα χρησιμοποιούμενο μέταλλο για την παρασκευή των καταλυτικών στρωμάτων, τόσο της ανόδου όσο και της καθόδου. Τα τελευταία χρόνια νέες καινοτόμες δομές έχουν προταθεί και χρησιμοποιηθεί στα καταλυτικά στρώματα για την μείωση της περιεκτικότητας τους σε πλατίνα ή για την αύξηση της αξιοποίησης της σε αυτά, χρησιμοποιώντας υποστρώματα από άνθρακα με υψηλή ενεργό επιφάνεια. Ωστόσο, ακόμα και σε αυτή την περίπτωση το ολικό παγκόσμιο απόθεμα σε πλατίνα δεν επαρκεί. Για παράδειγμα, ένα αυτοκίνητο τροφοδοτούμενο από μια συστοιχία κυψελίδων καυσίμου τύπου PEM, των 100kW, με τα σημερινά δεδομένα απαιτεί 100 γραμμάρια πλατίνας [1]. Με αυτό το δεδομένο, 1.5 δισεκατομμύριο αυτοκίνητα απαιτούν 150,000 τόνους πλατίνας, κάτι που ξεπερνά κατά πολύ τα εκτιμώμενα αποθέματα σε πλατίνα παγκοσμίως (28,000 τόνοι) [2]. Τα πράγματα γίνονται χειρότερα αν συνυπολογιστεί ότι σε συστοιχίες κυψελίδων καυσίμου μεγαλύτερης ισχύος, απαιτούνται ακόμα μεγαλύτερες ποσότητες πλατίνας, όπως επίσης και ότι το μέταλλο αυτό δεν βρίσκει εφαρμογή μόνο στις κυψελίδες καυσίμου αλλά και στη κοσμηματοποιία και σε άλλες ηλεκτροχημικές εφαρμογές (συσκευές ηλεκτρόλυσης κτλ.).

Στο σχήμα 4.1 απεικονίζεται η ανά γραμμάριο μέση τιμή διαφόρων πολύτιμων μετάλλων για το 2010, με το ρόδιο να έχει σχεδόν τη διπλάσια τιμή από την πλατίνα [3]. Τα δεδομένα που απεικονίζονται στο σχήμα αυτό τονίζουν την αναγκαιότητα της μείωσης του φορτίου της πλατίνας, κάτω από $0.15 \text{ mg cm}^{-2}_{\text{MEA}}$, διατηρώντας όμως την υψηλή πυκνότητα ισχύος [1]. Για τον λόγο αυτό, οι επιστήμονες

έχουν επικεντρωθεί στην ανάπτυξη νέων υλικών με χαμηλή περιεκτικότητα σε πλατίνα ή ακόμα και υλικών χωρίς πλατίνα, με στόχο να την χρήση τους στις κυψελίδες καυσίμου, χωρίς όμως αυτό να συνεπάγεται μείωση της απόδοσης και της αντοχής τους. Παράλληλα, αρκετοί επιστήμονες μελετούν την επίδραση που έχει η μέθοδος παρασκευής των καταλυτικών στρωμάτων στην ενεργότητα αυτών, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται όσο το δυνατότερο μεγαλύτερη αντοχή και συνολική απόδοση. Έτσι, υπό το φως των εξελίξεων στους τομείς αυτούς, το παρόν κεφάλαιο παρέχει μια ανασκόπηση των ηλεκτροκαταλυτών με χαμηλή περιεκτικότητα σε πλατίνα ($<0.25 \text{ mg cm}^{-2}_{\text{MEA}}$) ή χωρίς πλατίνα και των μεθόδων παρασκευής αυτών.



Σχήμα 4.1 Μέση τιμή ανά γραμμάριο των διαφόρων πολύτιμων μετάλλων για το 2010 [3].

4.2 Ανοδικοί Καταλύτες

4.2.1 Καταλύτες με χαμηλή περιεκτικότητα σε πλατίνα

Παρά το γεγονός ότι οι καταλύτες από πλατίνα εμφανίζουν την μεγαλύτερη ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα για τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε μια κυψελίδα καυσίμου τύπου PEM, εντούτοις έχει γίνει και γίνεται μεγάλη προσπάθεια από τους ερευνητές με στόχο την μείωση του φορτίου της στο καταλυτικό στρώμα, αλλά και για την εύρεση άλλων καταλυτών με παρόμοιες ιδιότητες. Όσον αφορά στην αντίδραση οξείδωσης του υδρογόνου, είναι γνωστό ότι εξαιτίας της γρήγορης κινητικής της αντίδρασης πάνω στο ηλεκτρόδιο από πλατίνα, η

αντίστοιχη υπέρταση είναι αμελητέα, ακόμα και σε υψηλές πυκνότητες ισχύος. Ωστόσο, η πλατίνα είναι πολύ επιρρεπής στην δηλητηρίαση ακόμα και από την ύπαρξη μικρών ποσοτήτων μονοξειδίου του άνθρακα [4]. Ως εκ τούτου, εκτεταμένες ερευνητικές προσπάθειες έχουν επικεντρωθεί στην ανάπτυξη ηλεκτροκαταλυτών από κράματα πλατίνας με άλλα μέταλλα, όχι μόνο για τη μείωση του φορτίου της πλατίνας, αλλά και για την αποφυγή της δηλητηρίασης του καταλυτικού στρώματος από το μονοξείδιο του άνθρακα.

Τα κράματα από πλατίνα έχουν αναφερθεί στην παγκόσμια βιβλιογραφία ως μια πιθανή λύση για την χρήση τους στις κυψελίδες καυσίμου τύπου PEM με τροφοδοσία υδρογόνου. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, το παλλάδιο (Pd) είναι ένας καλός υποψήφιος για την χρήση του σε κράματα από πλατίνα [5], επιδεικνύοντας αρκετά καλή ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα, κάτι που μπορεί να αντικαταστήσει την πλατίνα, τουλάχιστον μερικώς, στο καταλυτικό στρώμα της ανόδου σε κυψελίδες καυσίμου τύπου PEM χαμηλών θερμοκρασιών. Ως εκ τούτου, το καταλυτικό στρώμα από κράμα πλατίνας και παλλαδίου σε φορέα άνθρακα (PtPd/C) μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της τάξης του 35% κατά βάρος της πλατίνας, αν αντικαταστήσει το συμβατικό καταλυτικό στρώμα από πλατίνα σε φορέα άνθρακα (Pt/C).

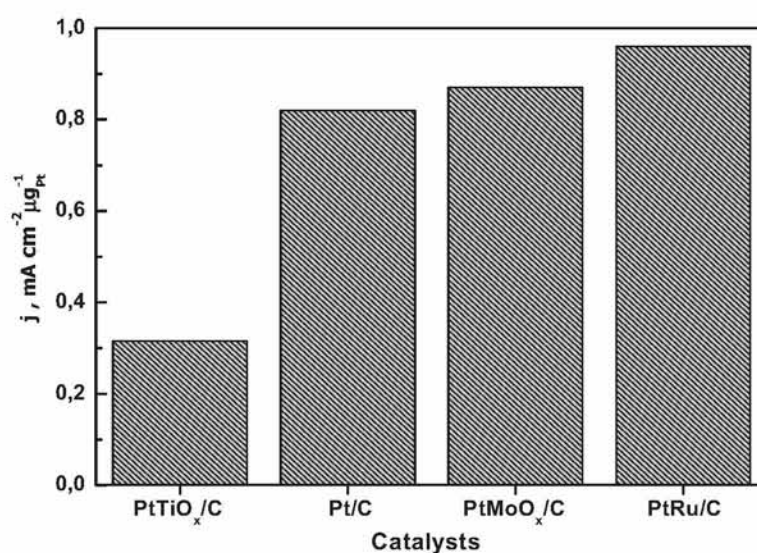
Ένα άλλο κράμα πλατίνας που έχει διερευνηθεί εκτενώς είναι το κράμα πλατίνας ρουθηνίου (PtRu) [6,7]. Έχει βρεθεί ότι η ανεκτικότητα του ηλεκτροδίου PtRu/C στο CO οφείλεται στην αλληλεπίδραση του ρουθηνίου με την πλατίνα, αλλά και στην ηλεκτρονική επίδραση του ρουθηνίου στην πλατίνα, που μπορεί να ενισχυθεί με την εισαγωγή του ρουθηνίου στην fcc δομή (Face-Centered Cubic) της πλατίνας. Επίσης, έχουν γίνει προσπάθειες για την βελτίωση της ανεκτικότητας των καταλυτών PtRu στο μονοξείδιο του άνθρακα, προσθέτοντας ένα τρίτο μέταλλο στον διμεταλλικό καταλύτη, όπως το βολφράμιο (W) [8], τον κασσίτερο (Sn) [8], το όσμιο (Os), το παλλάδιο (Pd) [9], το ιρίδιο (Ir), το μαγνήσιο (Mn), το χρώμιο (Cr) [10], το χρυσό (Au), τον άργυρο (Ag), το ρόδιο (Rh), ή το ανθρακικό βολφράμιο (W_2C) [11] για την παρασκευή ενός τριαδικού κράματος ή αλλιώς ενός τρι-μεταλλικού καταλύτη. Αυτά τα μέταλλα βοηθούν στην οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα και έτσι μειώνεται η προσρόφηση του CO στην πλατίνα, και κατά συνέπεια αποφεύγεται η επιμόλυνση της.

Σε γενικές γραμμές, έχουν διερευνηθεί πολλά κράματα πλατίνας με άλλα μέταλλα μετάπτωσης για την αντίδραση οξείδωσης του υδρογόνου με την παρουσία CO, ωστόσο οι μελέτες με χρήση φορτίου πλατίνας μικρότερου από $0.4 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ είναι λίγες [12-15].

Ένας άλλος αποτελεσματικός τρόπος για τη μείωση του φορτίου της πλατίνας είναι η χρήση ενός διαφορετικού υποστηρίγματος από άνθρακα για την ενίσχυση της διασποράς και του συντελεστή αξιοποίησης της πλατίνας. Στην κατεύθυνση αυτή, ο Kim και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν για πρώτη φορά ένα κέλυφος από μεσοπορώδη άνθρακα με κοίλο πυρήνα (Hollow Core Mesoporous Shell Carbon – HCMSC), σαν υποστήριγμα του ανοδικού καταλύτη [12]. Τα δομικά χαρακτηριστικά του υποστηρίγματος αυτού, όπως η μεγάλη ειδική ενεργός επιφάνεια, ο μεσοπορώδης όγκος, αλλά και το καλά αναπτυγμένο τρισδιάστατο διασυνδεδεμένο δικόρυφο πορώδες, το καθιστούν ένα εξαιρετικό καταλυτικό υπόστρωμα για τις κυψελίδες καυσίμου τύπου PEM. Τα υποστηριζόμενα νάνο-σωματίδια PtRu είχαν μικρότερο μέγεθος και καλύτερη διασπορά στο υποστήριγμα HCMSC, από ότι στο εμπορικό υποστήριγμα Vulcan XC-72. Σημαντικές βελτιώσεις επίσης έγιναν και στην ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα και κατά συνέπεια και την απόδοση της κυψελίδας καυσίμου, χρησιμοποιώντας αυτό το υπόστρωμα έναντι του συμβατικού, επιδεικνύοντας ενίσχυση της τάξης του 60% στη πυκνότητα ισχύος, με συνολικό φορτίο σε πλατίνα μόλις 20 mg Pt cm^{-2} . Επιπρόσθετα, έχει διερευνηθεί η χρησιμοποίηση υποστηριγμάτων από πολύτοιχους νανοσωλήνες άνθρακα (Multi-walled Carbon Nanotubes - MWCNT), για την παρασκευή καταλυτικών στρώματων PtRu/MWCNTs [13]. Τα καταλυτικά στρώματα αυτά, με φορτίο $0.219 \text{ mg Pt cm}^{-2}$, έχουν επιδείξει καλύτερη απόδοση από τα συμβατικά καταλυτικά στρώματα PtRu/C, με φορτίο $0.316 \text{ mg Pt cm}^{-2}$, σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος, ενώ στις χαμηλές η απόδοση ήταν περίπου η ίδια.

Μια άλλη πρακτική για τη μείωση του κόστους των κυψελίδων καυσίμου τύπου PEM είναι η αντικατάσταση του συμβατικού καταλυτικού υποστρώματος από άνθρακα, με μεταλλικά οξείδια. Στην κατεύθυνση αυτή, η πλατίνα υποστηριζόμενη από οξείδιο του τιτανίου, με φορτίο $0.12 \text{ mg Pt cm}^{-2}$, διερευνήθηκε και βρέθηκε ότι η χρήση της επιφέρει την ίδια σχεδόν ειδική ενεργότητα για την οξείδωση του

υδρογόνου, σε σχέση με το συμβατικό καταλυτικό στρώμα Pt/C [14]. Επιπλέον, ο καταλύτης από PtMoO_x (0.23 mg_{Pt} cm⁻²) βρέθηκε ότι έχει συγκρίσιμη απόδοση με τον καταλύτη PtRu/C κατά τη διάρκεια οξείδωσης του υδρογόνου υπό την παρουσία CO [15]. Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.2, η μέγιστη πυκνότητα ισχύος δόθηκε από τον καταλύτη πλατίνας ρουθηνίου. Όμως είναι εμφανές ότι και ο καταλύτης από οξειδίο πλατίνας μολυβδαινίου επέδειξε πυκνότητα ισχύος συγκρίσιμη με αυτή του καταλύτη πλατίνας ρουθηνίου.



Σχήμα 4.2 Μέγιστη πυκνότητας ισχύος μιας κυψελίδας καυσίμου PEM, με συνθήκες λειτουργίας $T_{\text{cell}}=80^{\circ}\text{C}$ and $P=1\text{ atm}$, και με αντίστοιχα φορτία σε πλατίνα: Pt/C: 250 μgcm^{-2} [15], PtRu/C: 260 μgcm^{-2} [15], PtMoO_x: 230 μgcm^{-2} [15], PtTiO_x: 120 μgcm^{-2} [14].

Από γενικής απόψεως, το δεύτερο ή το τρίτο μέταλλο επηρεάζει σημαντικά την κινητική της αντίδρασης οξείδωσης του υδρογόνου, αφού επιδρά στον εσωτερικό ατομικό χώρο μεταξύ των μεταλλικών ατόμων. Επίσης, υπάρχει συνεχής έρευνα για την ανάπτυξη υλικών για την άνοδο που θα είναι ανεκτικά στην ύπαρξη του μονοξειδίου του άνθρακα, είτε προσροφώντας το CO ασθενώς και οξειδώνοντας το υδρογόνο, είτε οξειδώνοντας το CO σε αρκετά μικρή υπέρταση [16-17]. Σε αυτή την κατεύθυνση, η επιστημονική κοινότητα κάνει προσπάθειες για να αναπτύξει νανοδομημένα υλικά για το υπόστρωμα, που επίσης θα παρουσιάζουν υψηλότερη ανοχή στο CO από ότι το υπόστρωμα από άνθρακα [18-19].

4.2.2 Καταλύτες χωρίς πλατίνα

Πρόσφατα, η έρευνα πάνω στους καταλύτες χωρίς πλατίνα έχει κάνει σημαντική πρόοδο, όσον αφορά την οξείδωση του υδρογόνου στις κυψελίδες καυσίμου τύπου PEM. Οι καινοτόμοι καταλύτες χωρίς πολύτιμα μέταλλα που έχουν εμφανιστεί τελευταία είναι τα καρβίδια του μολυβδαινίου και του βολφραμίου, που είναι φτηνότερα από την πλατίνα και αποτελούν πολύ υποσχόμενα υλικά για την αντικατάσταση της.

Έχει αναφερθεί ότι τα καρβίδια μετάλλων, σαν καταλύτες χωρίς πλατίνα, εμφανίζουν καταλυτικές ιδιότητες παρόμοιες με αυτές των κραμάτων πλατίνας με άλλα μέταλλα [20-21]. Ωστόσο, το μεγάλο μέχρι στιγμής μειονέκτημά τους είναι ότι καταλυτική ενεργότητα τους είναι αρκετά μικρή. Για παράδειγμα, η απόδοση μιας κυψελίδας που χρησιμοποιεί αντί για καταλύτη πλατίνας στην άνοδο καταλύτη από WC/C και WNi/C φτάνει στο 5.7% και 7.3% της απόδοσης της κυψελίδας καυσίμου με καταλύτη 20% Pt/C [20]. Ενώ βρέθηκε ότι η μέγιστη πυκνότητα ισχύος του καρβιδίου του κοβαλτίου – βολφραμίου και του καρβιδίου του μολυβδαινίου – βολφραμίου, έφτασε το 14 και 11% της αντίστοιχης του εμπορικού 20% Pt/C [21]. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, ο Hara και οι συνεργάτες του [22] βρήκαν ότι προσθέτοντας μια μικρή ποσότητα πλατίνας στο καρβίδιο του βολφραμίου (WC), το παραχθέν ηλεκτρόδιο παρουσιάζει μεγαλύτερη μεταφορά μάζας από το συμβατικό ηλεκτρόδιο Pt/C [22]. Αυτό αποδόθηκε στην ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ της πλατίνας και του WC, οδηγώντας σε δραστική μείωση της χρήσης της πλατίνας.

Εκτός από το καρβίδιο του βολφραμίου ή των άλλων μετάλλων που περιέχουν το καρβίδιο του βολφραμίου, το ιρίδιο (Ir) υποστηριζόμενο από άνθρακα και οι καταλύτες με βάση το ιρίδιο έχουν δοκιμαστεί σαν ηλεκτροκαταλύτες για την οξείδωση του υδρογόνου στην άνοδο. Η απόδοση που επιτευχθεί με την χρήση καταλύτη 40% Ir και 10% V σε φορέα άνθρακα (IrV/C) ήταν 563 mWcm^{-2} στα 0.512V με 0.4 mgIrcm^{-2} ιρίδιο [23]. Η τιμή αυτή είναι 20% υψηλότερη από την απόδοση μιας εμπορικής κυψελίδας καυσίμου με ηλεκτρόδιο πλατίνας στην άνοδο, κάτω από τις ίδιες συνθήκες λειτουργίας. Επιπλέον, το ηλεκτρόδιο IrV/C επέδειξε την επιθυμητή σταθερότητα κατά τη διάρκεια των 100 ωρών συνεχούς λειτουργίας.

Χάρη σύγκρισης, οι αντίστοιχοι ηλεκτροκαταλύτες χωρίς πλατίνα και οι

αποδόσεις τους συνοψίζονται στον πίνακα 4.1. Από τα αποτελέσματα που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία έχει βρεθεί ότι τα καρβίδια του βολφραμίου ή των άλλων μετάλλων δεν μπορούν να παράσχουν την επιθυμητή απόδοση, όσον αφορά την αντίδραση οξείδωσης του υδρογόνου. Από την άλλη πλευρά, μπορούν να προστεθούν στη πλατίνα για την ενίσχυση της ανοχής της πλατίνας στο CO και να μειώσουν σημαντικά την χρήση της πλατίνας, διατηρώντας την ενεργότητα της ενεργότητα του εμπορικού ηλεκτροδίου Pt/C.

Πίνακας 4.1 Σύνοψη των ηλεκτροκαταλυτών χωρίς πλατίνα για την οξείδωση του υδρογόνου.

Καταλύτες	Μέγιστη πυκνότητα ισχύος (mWcm^{-2})	Σύγκριση με τον εμπορικό καταλύτη Pt/C (%)	Πειραματικές Συνθήκες	Αναφορά
WC/C	6.4	5.7	$T_{\text{cell}}=27^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{atm}$ ($\text{H}_2\&\text{O}_2$)	[20]
NiW/C	8.2	7.3	$T_{\text{cell}}=27^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{atm}$ ($\text{H}_2\&\text{O}_2$)	[20]
CoW/C	15.7	14	$T_{\text{cell}}=65^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{atm}$ ($\text{H}_2\&\text{O}_2$)	[21]
MoW/C	12.0	12	$T_{\text{cell}}=65^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{atm}$ ($\text{H}_2\&\text{O}_2$)	[21]
IrV/C	563	120	$T_{\text{cell}}=70^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{atm}$ ($\text{H}_2\&\text{O}_2$)	[23]
Pd/C	850	85	$T_{\text{cell}}=75^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{atm}$ (H_2), $P=1\text{atm}$ (Air)	[24]

4.3 Καθοδικοί καταλύτες

Σε σύγκριση με τη αντίδραση οξείδωσης του υδρογόνου (HOR), η αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου (ORR) έχει αρκετά αργή κινητική, με πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής της τάξης των 10^{-7} - 10^{-9} Acm^{-2} , έναντι των $10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ της αντίδρασης οξείδωσης του υδρογόνου [25]. Ως εκ τούτου, η αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου

παίζει καθοριστικό ρόλο στον καθορισμό της απόδοσης της κυψελίδας καυσίμου PEM. Μέχρι στιγμής, η πλατίνα θεωρείται ακόμα ο πιο βέλτιστος καταλύτης για την αντίδραση αναγωγής, και γι' αυτό είναι δύσκολο να μειωθεί το φορτίο της πλατίνας στην κάθοδο χωρίς την ταυτόχρονη μείωση της απόδοσης του κελιού. Έτσι, ένα μεγάλο μερίδιο της επιστημονικής κοινότητας έχει επικεντρωθεί στην ανάπτυξη νέων καταλυτών με χαμηλή περιεκτικότητα σε πλατίνα ή καταλυτών χωρίς πλατίνα, διατηρώντας ή βελτιώνοντας την υψηλή απόδοση και αντοχή αυτού του τόσο ακριβού μετάλλου.

4.3.1 Καταλύτες με χαμηλή περιεκτικότητα σε πλατίνα

Αρκετοί επιστήμονες έχουν δείξει ότι κάποια κράματα με βάση την πλατίνα επιδεικνύουν υψηλότερη ενεργότητα στην αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου από ότι οι καταλύτες με καθαρή πλατίνα, εξαιτίας της μετατροπής κάποιων δομικών, ηλεκτρονικών και επιφανειακών παραγόντων [25-26]. Διάφορες μελέτες έχουν δείξει ότι κραματοποίηση της πλατίνας με μια σειρά από μέταλλα μετάπτωσης, βελτιώνει την κινητική της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου, κάτι που αποδίδεται στις αυξημένες κενές θέσεις της τέταρτης ζώνης (d-band vacancy), μειώνοντας τη δύναμη της προσρόφησης του οξυγόνου [27-28]. Συνεπώς, αυτό οδηγεί στην χαμηλότερη κάλυψη του οξειδίου της πλατίνας και στην ταχύτερη αναγωγή των οξυγονούχων ενδιάμεσων ενώσεων, με αποτέλεσμα την επιτάχυνση της κινητικής της συνολικής αντίδρασης αναγωγής [29]. Επιπλέον, τα τελευταία χρόνια εξαιτίας της επιτακτικής ανάγκης να βελτιωθεί η αξιοποίηση των ευγενών μετάλλων, έχουν αναπτυχθεί καταλύτες πυρήνα-κελύφους (core shell catalysts), στους οποίους το ευγενές μέταλλο κατανέμεται μόνο στην επιφάνεια του πυρήνα, ο οποίος αποτελείται από ένα άλλο μέταλλο μετάπτωσης εκτός της πλατίνας.

4.3.1.1 Κράματα από πλατίνα

Η καταλυτική ενεργότητα της πλατίνας στην αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ενέργεια προσρόφησης του οξυγόνου, την ενέργεια διάσπασης του διπλού δεσμού οξυγόνου-οξυγόνου και την ενέργεια δεσμού του OH στην επιφάνεια της πλατίνας. Η κραματοποίηση προκαλεί την

συστολή του πλέγματος, οδηγώντας σε ποιο ευνοϊκή απόσταση μεταξύ των ατόμων της πλατίνας για την αποσύνθεση του μορίου του οξυγόνου μέσω της προσρόφησης. Οι κενές θέσεις της τέταρτης ζώνης μπορούν να αυξηθούν μετά την κραμάτωση, δημιουργώντας μια ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ του μετάλλου και του οξυγόνου, εξασθενώντας το διπλό δεσμό οξυγόνου-οξυγόνου.

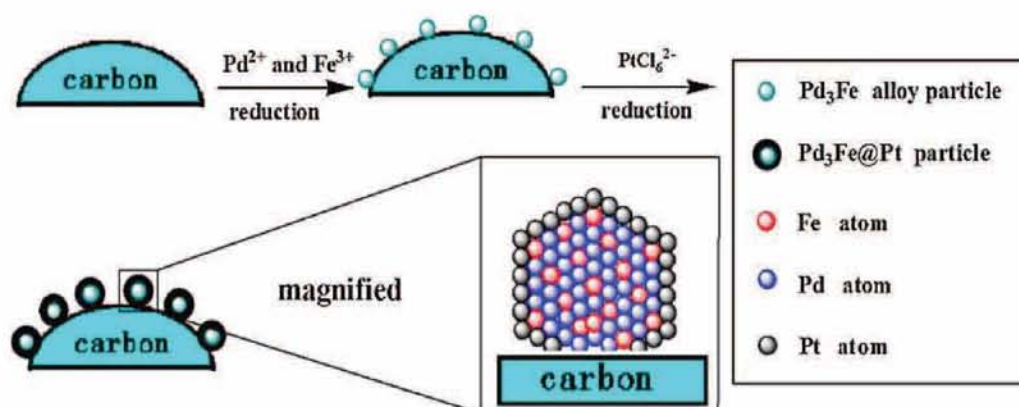
Στη βιβλιογραφία, τα διμεταλλικά κράματα Pt-Cu [30], Pt-Co [31-34] και Pt-Ni [32-33], έχουν αναφερθεί ότι επιδεικνύουν 2 με 3 φορές υψηλότερη μαζική ενεργότητα (mass activity) από τον συμβατικό καταλύτη Pt/C. Επιπλέον, με την προσθήκη μερικών μικρογραμμιών πλατίνας, η ενεργότητα (ανά επιφάνεια του ατόμου της πλατίνας) ενισχύεται περίπου μιάμιση φορά. Στην περίπτωση του κράματος Pt-Cr, με φορτίο πλατίνας $14 \mu\text{gPt cm}^{-2}$, η ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου ενισχύθηκε 2 με 3 φορές [33]. Η ενίσχυση ήταν πολύ μεγαλύτερη με βάση την ηλεκτροχημική ενεργό επιφάνεια της πλατίνας.

Προς το παρόν, καινοτόμοι τριμεταλλικοί ηλεκτροκαταλύτες με χαμηλή περιεκτικότητα σε πλατίνα έχουν αναφερθεί για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου, επιδεικνύοντας ενισχυμένη ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα στις κυψελίδες PEM, αλλά σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρήθηκε διαχωρισμός της φάσης από την πλατίνα [34]. Μερικά από τα πιο κοινά τριμεταλλικά κράματα που εξετάστηκαν ήταν τα κράματα PtFeNi και PtFeCo [34]. Σε σύγκριση με τους προαναφερθέντες καταλύτες, τα κράματα PtFe επέδειξαν την υψηλότερη ενεργότητα για την αντίδραση αναγωγής.

Οι καταλύτες μεταλλικών οξειδίων έχουν επίσης μελετηθεί εκτενώς τις τελευταίες δεκαετίες για την καταλυτική ενεργότητα τους και την ηλεκτροχημική συμπεριφορά τους στην αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου. Οι έρευνες έδειξαν ότι οι καταλύτες μεταλλικών οξειδίων μπορούν να επιτύχουν στις περισσότερες περιπτώσεις μεγαλύτερες αποδόσεις από τον καταλύτη Pt/C. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην ικανότητα τους να αποθηκεύουν το οξυγόνο, στην ικανότητα τους να ανταλλάσσουν το οξυγόνο με το οξυγόνο του ρυθμιστή (buffer), αλλά και στην μεγαλύτερη αντοχή τους σε σύγκριση με το εμπορικό καταλύτη Pt/C [35].

4.3.1.2 Καταλύτες πυρήνα-κελύφους

Οι καταλύτες πυρήνα-κελύφους (core-shell catalysts) υπόσχονται την μείωση της περιεκτικότητας της πλατίνας, αφού ωθούν τα άτομα της πλατίνας στην επιφάνεια των σωματιδίων που αποτελούνται από λιγότερο πολύτιμα μέταλλα, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.3. Με βάση τις πρόσφατες έρευνες, τα κελύφη από πλατίνα και οι πυρήνες από πλατίνα και κοβάλτιο με χαμηλή περιεκτικότητα σε πλατίνα έχουν επιδείξει πολύ καλή ενεργότητα [36]. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην μεγαλύτερη ενεργό επιφάνεια της πλατίνας που εναποτίθεται στο κοβάλτιο, όπως και στην ηλεκτρονιακή αλληλεπίδραση μεταξύ των ατόμων της πλατίνας και του κοβαλτίου [37].



Σχήμα 4.3 Απεικόνιση της προετοιμασίας ενός καταλύτη πυρήνα-κελύφους $\text{Pd}_3\text{Fe@Pt/C}$ [41].

Επιπρόσθετα, οι καταλύτες PtPd@Pt/C [38] και $\text{Pt@Pd}_2\text{Co/C}$ [37] με χαμηλή περιεκτικότητα σε πλατίνα, $0.02 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ and $21.6 \mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ αντίστοιχα, επέδειξαν περισσότερη από μια τάξη μεγέθους υψηλότερη ενεργότητα σε σύγκριση με τους εμπορικούς καταλύτες Pt/C . Επίσης και άλλοι δυαδικοί ή τριαδικοί καταλύτες πυρήνα-κελύφους, όπως οι Ni@Pt [39] $\text{Pt}_{\text{shell}}\text{-Au}_{\text{core}}$ [40] και $\text{Pd}_3\text{Fe@Pt/C}$ [41], έχουν δώσει καλύτερη ηλεκτροκαταλυτική απόδοση και υψηλότερη αξιοποίηση της πλατίνας. Ειδικότερα, η συνολική ειδική μαζική ενεργότητα του ευγενούς μετάλλου του καταλύτη $\text{Pt}_{\text{shell}}\text{Au}_{\text{core}}/\text{C}$ βρέθηκε ότι ήταν 3.1 με 4.9 φορές μεγαλύτερη από αυτή του συμβατικού καταλύτη Pt/C , με το φορτίο σε πλατίνα να είναι της τάξης των μερικών μικρογραμμωμάτων. Έτσι, οι συγκεκριμένοι καταλύτες αποτελούν μια ελκυστική προσέγγιση, αφού προφέρουν την δυνατότητα της αύξησης της αξιοποίησης της πλατίνας με την ταυτόχρονη μείωση του φορτίου της.

4.3.2 Καταλύτες χωρίς πλατίνα

Όσον αφορά τους καταλύτες της καθόδου χωρίς πλατίνα των κυψελίδων τύπου PEM, σε αυτούς μέχρι στιγμής περιλαμβάνονται οι εξής 3 κατηγορίες: (1) οι μακροκυκλικές ενώσεις των μετάλλων μετάπτωσης με βάση την πορφυρίνη (porphyrin-based macrocyclic compounds of transition metal), (2) τα μεταλλικά καρβίδια, νιτρίδια και οξειδία (FeC_x , MnO_x), και (3) οι χαλκογεννίτες (chalcogenides) μετάλλων μετάπτωσης με βάση το ρουθένιο ($\text{Mo}_4\text{Ru}_2\text{Se}_8$, Ru_xSe_y , RuN_x).

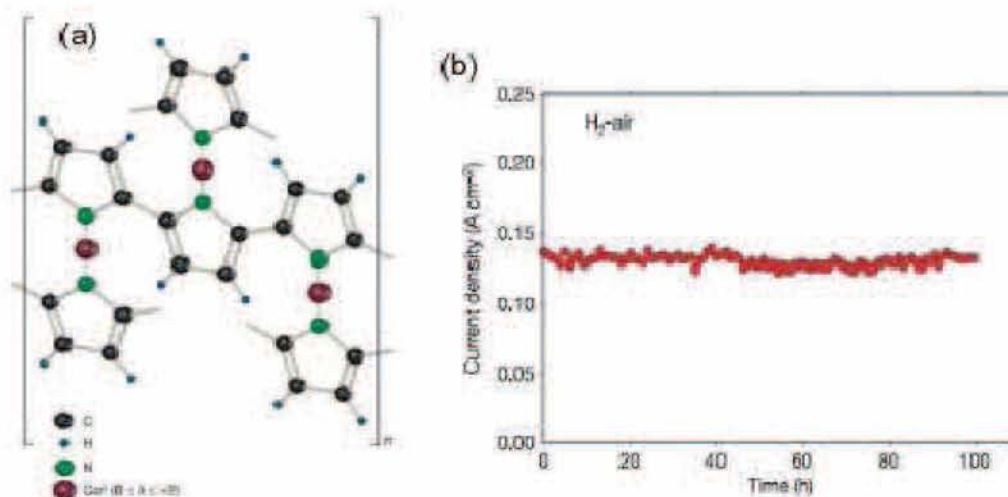
4.3.2.1 Μακροκυκλικές ενώσεις μετάλλων μετάπτωσης με βάση τις πορφυρίνες

Μεταξύ των καταλυτών χωρίς πλατίνα για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου, οι πορφυρίνες έχουν μελετηθεί περισσότερο. Οι ηλεκτροκαταλύτες CoTMPP/BP [42], σε μια κυψελίδα καυσίμου PEM με υδρογόνο επιδεικνύουν την μέγιστη πυκνότητα ισχύος, η οποία φτάνει τα 150 mWcm^{-2} , στους 50°C . Το χαρακτηριστικό αυτών των τύπων των καταλυτών είναι ότι μπορούν να δώσουν καλύτερες αποδόσεις αν υποστούν θερμική επεξεργασία. Ο Atanassov και οι συνεργάτες του [43] ανέφεραν ότι η πυρόλυση των μη υποστηριζόμενων τετραφαινύλο-πορφυρίνων (tetraphenylporphyrins) του κοβαλτίου και του σιδήρου, σε θερμοκρασίες στο εύρος των $500\text{-}800^\circ\text{C}$ παράγουν καταλύτες με υψηλή ενεργό επιφάνεια και μεγάλο βαθμό έκθεσης των ενεργών κέντρων στα αντιδρώντα αέρια. Έχει βρεθεί ότι η κάθοδος από CoTMPP θα μπορούσε να δώσει ρεύματα 2 με 3 φορές χαμηλότερα από αυτά που λαμβάνονται με την χρήση του συμβατικού καταλύτη Pt/C.

Πρόσφατα, ο Bashyam και οι συνεργάτες του [44] ανέφεραν μια νέα κατηγορία μη πολύτιμων καθοδικών καταλυτών, από συνθετικά υλικά όπως το cobalt-polyrpyrrole, το οποίο αναπαρίσταται σχηματικά στο σχήμα 4.4.α. Ο συγκεκριμένος καταλύτης έδωσε πυκνότητα ισχύος 0.15 W cm^{-2} και δεν υπέστη υποβάθμιση κατά την διάρκεια των 100 ωρών συνεχούς λειτουργίας (Σχήμα 4.4.β).

Υπό φυσιολογικές συνθήκες, τα μακροκυκλικά συμπλέγματα των μετάλλων μετάπτωσης δεν έχουν μακροπρόθεσμη σταθερότητα σε συμπυκνωμένα όξινα ή αλκαλικά διαλύματα. Έχει βρεθεί ότι η θερμική επεξεργασία αυτών των ενώσεων, αφού πρώτα προσροφηθούν σε υποστηρίγματα από άνθρακα με υψηλή ενεργό

επιφάνεια, σε θερμοκρασία στο εύρος μεταξύ 450 και 900°C, όχι μόνο αυξάνει την σταθερότητα, αλλά επίσης βελτιώνει και την καταλυτική ενεργότητα. Η θερμοκρασία της θερμικής επεξεργασίας επηρεάζει την σταθερότητα και ενεργότητα των M-N4 ενώσεων, και συνήθως θερμοκρασία υψηλότερη από τους 800°C απαιτείται για τη λήψη σταθερών καταλυτών.



Σχήμα 4.4 (α) Σχηματική αναπαράσταση της δομής των cobalt-poly(arylether) συνθετικών καταλυτών και (β) η αντίστοιχη δοκιμή αντοχής τους, όταν χρησιμοποιούνται στη κάθοδο μιας κυψελίδας καυσίμου PEM, στα 0.4 V [44].

4.3.2.2 Καρβίδια, νιτρίδια και οξείδια των μετάλλων μετάπτωσης

Τα καρβίδια και τα νιτρίδια των μετάλλων μετάπτωσης είναι δύο μεγάλες κατηγορίες υλικών για ηλεκτρόδια, εξαιτίας της καλής τους ηλεκτρικής αγωγιμότητας, της αντίστασης στην διάβρωση και της ηλεκτροκαταλυτικής ενεργότητάς τους.

Ο Shen και οι συνεργάτες του [45] διερεύνησαν τα νάνο-διμεταλλικά σωματίδια χρυσού-παλλαδίου (AuPd), υποστηριζόμενα από νάνο-κρυσταλλικά καρβίδια του βολφραμίου, σαν ηλεκτροκαταλύτες για την αντίδραση αναγωγής. Το ηλεκτρόδιο AuPd-WC/C εμφάνισε στροφή του δυναμικού σε θετικές τιμές, σε αντίθεση με το ηλεκτρόδιο Pt/C. Το πλεονέκτημα αυτό οφείλεται στο καρβίδιο του βολφραμίου, το οποίο από μόνο του έχει την καταλυτική ενεργότητα για να ενισχύσει την καταλυτική ενεργότητα των μεταλλικών ηλεκτροκαταλυτών.

Τα νιτρίδια σαν ηλεκτροκαταλύτες στις κυψελίδες καυσίμου τύπου PEM δεν έχουν μελετηθεί επαρκώς σε σύγκριση με άλλους μη πολύτιμους μεταλλικούς καταλύτες. Ωστόσο, οι μοναδικές τους ηλεκτροχημικές ιδιότητες και η σταθερότητα τους σε ηλεκτρολύτες με ένα μεγάλο εύρος pH, τα καθιστά πολλά υποσχόμενα υλικά για τη χρήση τους στις κυψελίδες καυσίμου τύπου PEM. Τα νιτρίδια του μολυβδαινίου είναι ένας τύπος νιτρίδιων που μελετώνται σαν καταλύτες για τα PEMFCs. Πρόσφατα, τα νιτρίδια του βολφραμίου και του μολυβδαινίου διερευνήθηκαν σε περιβάλλον θεικού οξέως, προσπαθώντας να βελτιωθεί η καταλυτική ενεργότητα και σταθερότητα τους [46-47]. Οι καταλύτες $\text{Mo}_2\text{N/C}$ και $\text{W}_2\text{N/C}$ που μελετήθηκαν παρουσίασαν σχετικά υψηλή ενεργότητα προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου σε όξινο περιβάλλον, σε δυναμικά 0.7 και 0.6 V (vs. SHE), αντίστοιχα.

Τα μεταλλικά νιτρίδια του άνθρακα (carbonitrides) είναι μια άλλη μεγάλη κατηγορία πιθανών μη πολύτιμων μεταλλικών καταλυτών για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου. Ωστόσο, σε σύγκριση με τα καρβίδια και τα νιτρίδια, τα νιτρίδια του άνθρακα έχουν αποδειχθεί λιγότερο δημοφιλή. Πρόσφατα, οι ενώσεις αυτές έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας εξαιτίας των ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων τους [48].

4.3.2.3 Χαλκογεννίτες μετάλλων μετάπτωσης

Από τη στιγμή που ο Alonso-Vante και ο Tributsch [49] ανέφεραν για πρώτη φορά τους χαλκογεννίτες του Ru-Mo-Se σαν καταλύτες για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου το 1986, οι χαλκογεννίτες των μετάλλων μετάπτωσης έχουν διερευνηθεί τις τελευταίες 2 δεκαετίες σαν ένας υποσχόμενος τύπος υλικών ανάμεσα στους υπόλοιπους καταλύτες από μη πολύτιμα μέταλλα μετάπτωσης. Τα υλικά αυτά κατηγοριοποιούνται σε 2 τύπους, με βάση τη δομή τους, τις ενώσεις τύπου Chevrel φάσης, όπως η $\text{Mo}_4\text{Ru}_2\text{Se}_8$, και τις ενώσεις άμορφης φάσης όπως η Ru_xSe_y [50].

Ο Alcantaraa και οι συνεργάτες του [51] διεξήγαγαν μια συγκριτική μελέτη και ηλεκτροχημική αξιολόγηση των ηλεκτροκαταλυτών τύπου $\text{Ru}_x\text{M}_y\text{Se}_z$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) στην αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου. Από τη μελέτη αυτή βρέθηκε ότι η καταλυτική ενεργότητα στην αντίδραση αναγωγής μειώνεται σύμφωνα με σειρά που

ακολουθεί $Ru_xMo_ySe_z > Ru_xW_ySe_z > Ru_xCr_ySe_z$. Ωστόσο, αυτή η τάση δεν διατηρήθηκε όταν τα υλικά αυτά δοκιμάστηκαν στην θέση της καθόδου της κυψελίδας καυσίμου τύπου PEM. Ο καταλύτης $Ru_xW_ySe_z$ εμφάνισε μικρή καταλυτική ενεργότητα σε σύγκριση με τους άλλους δύο.

Τέλος, ο ρόλος του σεληνίου (Se) στην ενεργότητα των καταλυτών Ru_xSe_y σε όξινο περιβάλλον μελετήθηκε από τον Loroion και τους συνεργάτες του [52]. Επιπλέον, ο Bron και οι συνεργάτες του [53] επίσης μελέτησαν την επίδραση του σεληνίου στις καταλυτικές ιδιότητες των καταλυτών με βάση το ρουθίνιο για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου σε όξινο περιβάλλον.

4.5 Πρόσφατες μέθοδοι παρασκευής των ηλεκτροκαταλυτών

Το πρώτο σκέλος αυτού του κεφαλαίου επικεντρώθηκε στους ηλεκτροκαταλύτες που έχουν αναπτυχθεί με χαμηλό ή μηδενικό φορτίο σε πλατίνα. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί ότι η μείωση του φορτίου της πλατίνας εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από τη μέθοδο παρασκευής του ηλεκτροδίου και του υποστρώματος του. Έτσι κρίνεται σκόπιμο να γίνει μια σύντομη ανασκόπηση των σημαντικότερων μεθόδων που έχουν αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια για την κατασκευή των ηλεκτροκαταλυτών με χαμηλή περιεκτικότητα σε πλατίνα και υψηλή αξιοποίηση αυτής στο καταλυτικό στρώμα τόσο της ανόδου, όσο και της καθόδου των κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης.

Η εφαρμογή της τροποποιημένης μεθόδου λεπτού στρώματος (thin film method), παρά την σχετικά υψηλή αξιοποίηση της πλατίνας, έχει αποδειχθεί αναποτελεσματική εξαιτίας των σχετικά υψηλότερων φορτίων σε πλατίνα που επιτυγχάνει. Επίσης, αν και οι ηλεκτροκαταλύτες που παρασκευάζονται με την μέθοδο της ηλεκτρικής εναπόθεσης (electrodeposition method) επιτυγχάνουν υψηλότερη αξιοποίηση της πλατίνας, η εφαρμογή της μεθόδου αυτής σε μεγάλη κλίμακα παραγωγής είναι αμφίβολη, εξαιτίας κυρίως των δυσκολιών που σχετίζονται με την επεκτασιμότητα της.

Το πλεονέκτημα της μεθόδου καθοδικού διασκορπισμού (sputter deposition method) είναι η ικανότητα της να εναποθέτει την πλατίνα απευθείας πάνω στα διάφορα εξαρτήματα του MEA, με πολύ μικρά φορτία σε πλατίνα (ultra-low-Pt-

loadings). Ωστόσο, η χαμηλή αξιοποίηση της και η φτωχή προσκόλληση της στο υπόστρωμα παραμένουν μια μεγάλη πρόκληση. Βέβαια αν αυτά τα τεχνικά προβλήματα ξεπεραστούν, η μέθοδος της εναπόθεσης καθοδικού διασκορπισμού δείχνει να είναι μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος για τη μαζική παρασκευή των ηλεκτροκαταλυτών. Επίσης, και άλλες μέθοδοι όπως η μέθοδος dual IBAD, η μέθοδος του ηλεκτρικού ψεκασμού (electro-spray technique) και οι διάφορες άλλες μέθοδοι χημικής εναπόθεσης διαλύματος πλατίνας (sols methods), επιδεικνύουν σχετικά χαμηλότερα φορτία σε πλατίνα και υψηλότερη αξιοποίηση αυτής. Ωστόσο, αυτές οι μέθοδοι απαιτούν περεταίρω διερεύνηση, με στόχο της αξιολόγηση των δυνατοτήτων τους και την βελτίωση της αναπαραγωγιμότητας τους.

Τέλος, εκτός από τα παραδοσιακά υποστρώματα από άνθρακα, υποστρώματα από νανοσωματίδια άνθρακα, όπως οι νανοσωλήνες, οι σκόνες, οι ίνες και τα αεροπηκτώματα (aerogels) από άνθρακα, μπορούν να μειώσουν σημαντικά το φορτίο της πλατίνας. Έτσι, στο τέλος του κεφαλαίου αυτού θα γίνει μια σύντομη διερεύνηση των μεθόδων σύνθεσης των υποστηριζόμενων από νανοδομημένο άνθρακα ηλεκτροκαταλυτών, με στόχο τη βελτίωση της αξιοποίησης του καταλύτη και της ενεργότητας του.

4.5.1 Τροποποιημένες μέθοδοι λεπτού στρώματος

Αρκετοί τρόποι έχει αποδειχθεί ότι παρασκευάζουν ηλεκτροκαταλύτες με χαμηλή περιεκτικότητα σε πλατίνα [54]. Ένας από αυτούς είναι η μέθοδος λεπτού στρώματος (thin-film method), που παράγει ένα λεπτό καταλυτικό στρώμα πάνω στη μεμβράνη. Οι διατάξεις ηλεκτροδίου μεμβράνης που παρασκευάζονται με αυτή τη μέθοδο επιδεικνύουν υψηλές αποδόσεις με χαμηλά φορτία σε πλατίνα [55]. Το καταλυτικό στρώμα λεπτής στρώσης αυξάνει την ενεργό επιφάνεια από 22% σε 45%, σε σχέση με τους παλαιότερους τύπους. Οι πιο συνηθισμένοι μέθοδοι παρασκευής της λεπτής στρώσης του καταλυτικού στρώματος πάνω στην μεμβράνη, είναι με τη λεγόμενη «μεταφορά decal» (decal transfer), στην οποία το καταλυτικό στρώμα χυτεύεται σε ένα κομμάτι από PTFE, το οποίο στη συνέχεια μεταφέρεται στην μεμβράνη, ενώ η άλλη μέθοδος περιλαμβάνει την απευθείας επικάλυψη του καταλυτικού στρώματος πάνω στη μεμβράνη [56]. Εντούτοις, η δεύτερη μέθοδος έχει αποδειχθεί ότι οδηγεί σε υψηλότερη απόδοση από ότι η πρώτη, δεδομένου ότι

παρέχει καλύτερη ιοντική σύνδεση μεταξύ της μεμβράνης και του ιονομερούς στο καταλυτικό στρώμα [57]. Ωστόσο, οι μέθοδοι λεπτού στρώματος έχουν τα εξής μειονεκτήματα: προβληματικό έλεγχο τους μεγέθους της πλατίνας σε φορτία πλατίνας πάνω στον άνθρακα άνω του 40%, ανομοιόμορφη εναπόθεση της πλατίνας σε μεγάλης κλίμακας παραγωγή και υψηλό κόστος εξαιτίας των διαφόρων πολύπλοκων διεργασιών και σταδίων που εμπεριέχονται σε αυτές [58]. Για να ξεπεραστούν αυτοί οι περιορισμοί, έχουν αναπτυχθεί ορισμένες τροποποιημένες μέθοδοι, με διαφορετική επιλογή διαλυτών και θερμικής επεξεργασίας [59].

Το 2005 οι Xiong και Manthiram [59] δημοσίευσαν μια εργασία στην οποία περιγράφεται μια τροποποιημένη μέθοδος παρασκευής ενός ηλεκτροδίου λεπτού στρώματος με πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε πλατίνα. Η μέθοδος περιλαμβάνει τη μίξη του καταλύτη (catalyzed carbon) μαζί με το ιονομερές (Nafion) και το νερό, για την παρασκευή του καταλυτικού μελανιού, χωρίς της προσθήκη επιπρόσθετου οργανικού διαλύτη. Το ειδικό καταλυτικό μελάνι εναποτέθηκε στην πολυμερική μεμβράνη και έπειτα το MEA που παρασκευάστηκε κατ' αυτόν τον τρόπο υπέστη θερμική επεξεργασία σε θερμοκρασίες μικρότερες των 100 °C. Οι αποδόσεις των MEA που παρασκευάστηκαν με αυτή τη μέθοδο ήταν υψηλότερες από αυτές των MEA που παρασκευάστηκαν με τις παραδοσιακές μεθόδους λεπτής μεμβράνης, επιτυγχάνοντας υψηλότερη αξιοποίηση της πλατίνας και υψηλότερη πυκνότητα ισχύος.

Σύμφωνα με τους Xiong και Manthiram, η βελτιωμένη απόδοση των MEA αυτών οφείλεται αποκλειστικά στα χαρακτηριστικά της μεθόδου παρασκευής. Αυτά περιλαμβάνουν την διαφορετική θερμοκρασία και πίεση της εν θερμό αποτύπωσης. Η θερμοκρασία θέρμανσης για την εξάλειψη των πρόσθετων ήταν σχετικά μικρή (περίπου 80 °C), κάτι που δεν δημιούργησε στρέβλωση ή παραμόρφωση στην επικαλυμμένη επιφάνεια. Επιπρόσθετα, η μεγαλύτερη ηλεκτροχημική επιφάνεια των παρασκευασμένων ηλεκτροκαταλυτών, οφείλεται στην εξάλειψη της διεπιφάνειας μεμβράνης/ηλεκτροδίου, λόγω της απευθείας εναπόθεσης του καταλυτικού στρώματος πάνω στη μεμβράνη. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης αποκάλυψε ότι τα λεπτά καταλυτικά στρώματα ήταν ομοιόμορφα, με καλύτερη διεπιφανειακή

συνοχή μεταξύ μεμβράνης και ηλεκτροδίου, από αυτά των MEA που παρασκευάστηκαν με τις παραδοσιακές μεθόδους λεπτού στρώματος.

4.5.2 Μέθοδος ηλεκτρικής εναπόθεσης

Γενικά, η παρασκευή του καταλύτη οδηγεί πάντα σε μη ενεργά καταλυτικά κέντρα στο παραχθέν καταλυτικό στρώμα, επειδή δεν πληρούν τις απαιτήσεις του τριφασικού ορίου. Με στόχο την εξάλειψη αυτού το φαινομένου και συνεπώς την αύξηση της αξιοποίησης της πλατίνας, αναπτύχθηκε μια παλμική μέθοδος ηλεκτρικής εναπόθεσης, η οποία αν και είναι παρόμοια με την προσέγγιση του λεπτού στρώματος, εντούτοις είναι περισσότερο αποδοτική όσον αφορά την αξιοποίηση της πλατίνας, διότι η πλατίνα θεωρητικά εναποτίθεται στα ιοντικά και ηλεκτρονιακά μονοπάτια του υποστρώματος.

Το 1992, ο Taylor και οι συνεργάτες του [60], σε μια από τις πρώτες αναφορές για την τεχνική αυτή, χρησιμοποίησαν μια μέθοδο παλμικής ηλεκτρικής εναπόθεσης για την εναπόθεση της πλατίνας πάνω στις περιοχές της ιοντικής και ηλεκτρονιακής επαφής της επιφάνειας του ηλεκτροδίου. Τα ηλεκτρόδια που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο αυτή (με φορτίο περίπου 0.025 mg Pt/cm^2 στην άνοδο και 0.3 mg Pt/cm^2 στην κάθοδο) επέδειξαν υψηλότερες αποδόσεις σε σχέση με τα συμβατικά καταλυτικά στρώματα (με φορτίο 0.3 mg Pt/cm^2 τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο). Επιπλέον, επιτυγχάνεται αξιοσημείωτη αύξηση στην αξιοποίηση του καταλύτη, όταν η εναπόθεση της πλατίνας λαμβάνει χώρα μόνο στο τρι-φασική ζώνη αντίδρασης. Επίσης, το φορτίο της πλατίνας μπορεί να μειωθεί σημαντικά και να αυξηθεί η αξιοποίηση της στο ηλεκτρόδιο εξαιτίας του γεγονότος ότι η εναπόθεση της λαμβάνει χώρα μόνο στην περιοχή των ιοντικών και ηλεκτρονιακών διαδρομών.

Βελτιώσεις σε αυτή την προσέγγιση έχουν αναφερθεί από τους Antoine και Durand [61]. Αυτοί εμπότισαν τον άνθρακα με H_2PtCl_6 και εφάρμοσαν ένα ηλεκτροχημικό, παλμικό ρεύμα για να εναποθέσουν την πλατίνας στο ενεργό στρώμα από Nafion. Σύμφωνα με αυτή την εργασία, αυτή τη τεχνική εγγυάται καλή ιοντική και ηλεκτρονιακή επαφή, άρα και μικρότερες ωμικές απώλειες, υψηλά κλάσματα μάζας της πλατίνας και κατά συνέπεια καλύτερη διάχυση μέσα από το ηλεκτρόδιο, και μικρό μέγεθος σωματιδίων, της τάξης των 2-4 nm. Ωστόσο, τα ανιόντα του χλωρίου που παράγονται, παραμένουν στο ενεργό στρώμα και στη συνέχεια

δηλητηριάζουν το καταλυτικό στρώμα της πλατίνας, μειώνοντας έτσι την καταλυτική ενεργότητα της [62]. Βασισμένοι στις παραπάνω μελέτες, ο Kim και οι συνεργάτες του [63] περιέγραψαν μια βελτιωμένη μέθοδο στην οποία η πλατίνα εναποτίθεται απευθείας στην επιφάνεια του υποστρώματος από άνθρακα σε θερμοκρασία δωματίου. Τα ηλεκτρόδια που παρασκευάζονται με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνουν αρκετά υψηλές αποδόσεις, όταν χρησιμοποιούνται στις κυψελίδες καυσίμου.

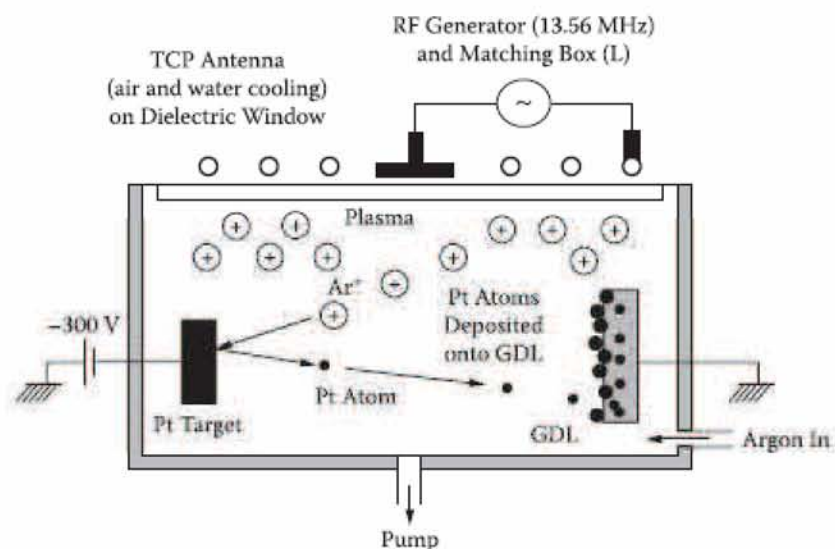
Αργότερα, το 2008, οι Rajalakshmi και Dhathathreyan [64] παρασκεύασαν με τη μέθοδο αυτή ένα νανοδομημένο καταλυτικό στρώμα από πλατίνα. Το ηλεκτρόδιο αυτό είχε πολύ χαμηλή ωμική αντίσταση, της τάξης των $0.00076 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$, το φορτίο σε πλατίνα μειώθηκε κατά 6 φορές σε σχέση με τα συμβατικά και η απόδοση της κυψελίδας βρέθηκε ότι ήταν $350 \text{ mA}/\text{cm}^2$ στα 0.6 V . Τέλος, το 2009 ο Ra και οι συνεργάτες του παρασκεύασαν καταλυτικό στρώμα από πλατίνα και ρουθίνιο και βρήκαν ότι η μέθοδος της ηλεκτρικής εναπόθεσης οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης της κυψελίδας καυσίμου, αυξημένη ανοχή στο μονοξείδιο του άνθρακα και αυξημένη αξιοποίηση του καταλύτη, σε σύγκριση με τα καταλυτικά στρώματα που παρασκευάζονται με τις συμβατικές μεθόδους [65].

Η παλμική ηλεκτρική εναπόθεση είναι μια πολλά υποσχόμενη τεχνική που μπορεί να αντικαταστήσει τις συμβατικές μεθόδους και να επιτύχει την αποδοτική από πλευράς κόστους παρασκευή καταλυτικών στρωμάτων χαμηλής περιεκτικότητας σε πλατίνα. Ωστόσο, η αντοχή αυτών των καταλυτικών στρωμάτων θα είναι ένα σημαντικό πρόβλημα όταν τα ενεργά κέντρα του καταλύτη μεταβληθούν με το χρόνο.

4.5.3 Εναπόθεση καθοδικού διασκορπισμού

Η τεχνική καθοδικού διασκορπισμού ή αλλιώς επιμετάλλωση, έχει αναγνωριστεί ότι έχει μεγάλες δυνατότητες στην μείωση του φορτίου της πλατίνας στις κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης [55, 66]. Ο Hirano και οι συνεργάτες του ανέφεραν τη χρήση της τεχνικής αυτής για πρώτη φορά το 1997, για τη παρασκευή καταλυτικών στρωμάτων για κυψελίδες καυσίμου [67]. Παρασκεύασαν ένα πολύ λεπτό (ultrathin) καταλυτικό στρώμα, της τάξης του $1 \mu\text{m}$, με χαμηλό φορτίο σε πλατίνα, περίπου $0.1 \text{ mg}/\text{cm}^2$, πάνω στο στρώμα διάχυσης των αερίων. Από τότε, έχει γίνει μεγάλη προσπάθεια από τη παγκόσμια επιστημονική κοινότητα [68-76] για την εφαρμογή της μεθόδου αυτής στη παρασκευή καταλυτικών

στρωμάτων, με στόχο την αύξηση της απόδοσης των κυψελίδων καυσίμου και της αξιοποίησης του καταλύτη.



Σχήμα 4.5 Διάταξη ενός αντιδραστήρα καθοδικού διασκορπισμού [77].

Στο σχήμα 4.5 φαίνεται η διάταξη ενός αντιδραστήρα διασκορπισμού πλάσματος χαμηλής πίεσης. Το φορτίο του καταλύτη προσαρμόζεται τη διάρκεια επιμετάλλωσης. Χρησιμοποιώντας την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), τα αποτελέσματα της έχουν δείξει ότι το στρώμα διάχυσης των αερίων καλύπτεται από νάνο-συστάδες (nanoclusters) πλατίνας, οι οποίες σχηματίζουν σχετικά πυκνές ομαδοποιημένες συστάδες πλατίνας στην επιφάνεια.

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι τα ακόλουθα:

1. Ακριβές φορτίο και πάχος πλατίνας, όπως και ελεγχόμενη μικροδομή.
2. Πολύ μικρότερο μέγεθος σωματιδίων πλατίνας.
3. Ομογενής κατανομή των σωματιδίων της πλατίνας στο υποστήριγμα και εξαιρετικά χαμηλά φορτία μετάλλων, της τάξης των $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.
4. Απλή διαδικασία προετοιμασίας.
5. Ικανότητα προσαρμογής σε διάφορα υποστρώματα, όπως το GDL και τη μεμβράνη.

Αν και η τεχνική αυτή μπορεί να παράσχει μια φτηνή και ελεγχόμενη μέθοδο εναπόθεσης, η απόδοση των κυψελίδων καυσίμου, με καταλυτικά στρώματα παρασκευασμένα με αυτή την μέθοδο, είναι μέχρι στιγμής χαμηλότερη από τα

συμβατικά καταλυτικά στρώμα που βασίζονται στην τεχνολογία της εναπόθεσης καταλυτικού μελανιού. Επιπλέον, ανακύπτουν και άλλα θέματα που σχετίζονται με τις φυσικές ιδιότητες των επιμεταλλωμένων καταλυτικών στρωμάτων, όπως η χαμηλή πλευρική ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα των λεπτών μεταλλικών προφίλ [55, 78]. Επιπρόσθετα, το μικρότερο μέγεθος των σωματιδίων πλατίνας εμποδίζει την μεταφορά του νερού, εξαιτίας της αυξημένης αντίστασης που βρίσκει το νερό κατά τη μεταφορά του σε ένα παχύ, πυκνό, διεσπαρμένο στρώμα πλατίνας [78]. Αυτή τη στιγμή, η μέθοδος της εναπόθεσης καθοδικού διασκορπισμού θεωρείται μια βιώσιμη οικονομική εναλλακτική για μαζική παραγωγή ηλεκτροδίων [77] και περαιτέρω έρευνα βρίσκεται σε εξέλιξη για τη βελτίωση της μεθόδου.

Το 2005, ο Gruber και οι συνεργάτες του [76] δημοσίευσαν μια εργασία στην οποία η μέθοδος αυτή της εναπόθεσης του καταλυτικού στρώματος χρησιμοποιείται για τη παρασκευή διαφόρων τύπων καταλυτικών στρωμάτων που εναποτέθηκαν σε 2 διαφορετικούς τύπους στρωμάτων διάχυσης των αερίων. Τα αποτελέσματα αυτής της ανάλυσης έδειξαν ότι η μέθοδος του καθοδικού διασκορπισμού μπορεί όχι μόνο να μειώσει το πάχος του καταλυτικού στρώματος αλλά επίσης να μειώσει και το συνολικό φορτίο σε πλατίνα. Την ίδια χρονιά, ο Alvisi και οι συνεργάτες του [79], χρησιμοποίησαν την ίδια μέθοδο για την εναπόθεση της πλατίνας στο στρώμα διάχυσης των αερίων και βρήκαν ότι η συγκεκριμένη μέθοδος επιτρέπει τον έλεγχο των μεγέθους των συσσωματώσεων της πλατίνας στο στρώμα διάχυσης των αερίων, όπως επίσης οδηγεί και σε ομογενή κατανομή των σωματιδίων αυτών στην ίδια επιφάνεια. Επιπλέον, τα καταλυτικά στρώματα που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο αυτή επέδειξαν 14 φορές μεγαλύτερη ενεργότητα στην οξείδωση της μεθανόλης, σε σχέση με τα συμβατικά. Το 2007, οι Gruber και Muller [70] ανέφεραν την εισαγωγή υποστρωμάτων από παλλάδιο, χρώμιο και πυρίτιο, πριν την εναπόθεση της πλατίνας με την εν λόγω μέθοδο. Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής έδειξαν ότι χρήση υποστρωμάτων οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης της κυψελίδας καυσίμου της τάξης του 18%. Εν συνεχεία το 2008, σε μια εργασία των Whitacre και των συνεργατών του [80], αναφέρεται η χρήση κραμάτων PtNiZr, που εναποτίθενται στο καθοδικό καταλυτικό στρώμα με τη μέθοδο του καθοδικού διασκορπισμού, για τη βελτίωση της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου. Το 2010 οι Natarajan και Hamelin [81]

κατασκεύασαν μια σειρά από διαφορετικά καταλυτικά στρώματα, πολλαπλών στρώσεων, με διαφορετικό φορτίο σε καταλύτη για το κάθε στρώμα, σε υποστρώματα νάνο-σωλήνων άνθρακα με 2 διαφορετικές συγκεντρώσεις σε Nafion στο υπόστρωμα. Για τη παρασκευή των παραπάνω καταλυτικών στρωμάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του καθοδικού διασκορπισμού, με διαφορετικό χρόνο διασκορπισμού για τη κάθε στρώση. Από τη μελέτη αυτή βρέθηκε ότι η συγκεκριμένη μέθοδος παρασκευής και η συγκεκριμένη μορφολογία του καταλυτικού στρώματος, βοηθά στην αύξηση της απόδοσης της κυψελίδας σε σημαντικό βαθμό, με την ταυτόχρονη μείωση του φορτίου της πλατίνας κατά 4 φορές, σε σχέση με τα συμβατικά καταλυτικά στρώματα. Τέλος, ο Kim και οι συνεργάτες του [82], την ίδια χρονιά, χρησιμοποιούν την μέθοδο αυτή για τη σύνθεση ενός εναλλακτικού καταλυτικού στρώματος από οξειδίο του ταντάλιου, με σκοπό τη χρήση του στην κάθοδο των κυψελίδων καυσίμου, για την αναγωγή του οξυγόνου. Το οξειδίο του τανταλίου στη μελέτη αυτή προτείνεται σαν ένα από τα πιο πολλά υποσχόμενα υλικά για την αντικατάσταση της πλατίνας στην κάθοδο, αφού προσφέρει ανάλογες αναγωγικές ιδιότητες.

4.5.4 Εναπόθεση διπλής υποβοηθούμενης δέσμης ιόντων

Το 2006, ο Saha και οι συνεργάτες του έχουν πρότειναν μια βελτιωμένη μεθοδολογία εναπόθεσης ιόντων που στηρίζεται στη μέθοδο της εναπόθεσης διπλής υποβοηθούμενης δέσμης ιόντων (dual IBAD) [83]. Η μέθοδος αυτή συνδυάζει τη φυσική εναπόθεση ατμού (PVD) με το βομβαρδισμό δέσμης ιόντων. Το μοναδικό χαρακτηριστικό γνώρισμα της μεθόδου είναι ότι ο βομβαρδισμός των ιόντων μπορεί να προσδώσει σημαντική ενέργεια στην επικάλυψη και στη διεπιφάνεια επικάλυψης/υποστρώματος, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο των ιδιοτήτων του προφίλ, όπως η ομοιομορφία, η πυκνότητα και η μορφολογία. Χρησιμοποιώντας τη μέθοδο αυτή, ένα πολύ μικρό, καταλυτικό στρώμα καθαρής πλατίνας ($0.04\text{--}0.12\text{ mg Pt/cm}^2$) μπορεί να παρασκευαστεί στην επιφάνεια του στρώματος διάχυσης των αερίων, με πάχος στο εύρος μεταξύ 250 και 750 Å. Το κύριο μειονέκτημα είναι ότι η απόδοση των κυψελίδων καυσίμου με χρήση των εν λόγω καταλυτικών στρωμάτων είναι πολύ μικρότερη από αυτή των συμβατικών. Σε επόμενη εργασία τους το 2009, ο Saha, ο Mukerjee και οι συνεργάτες τους [84]

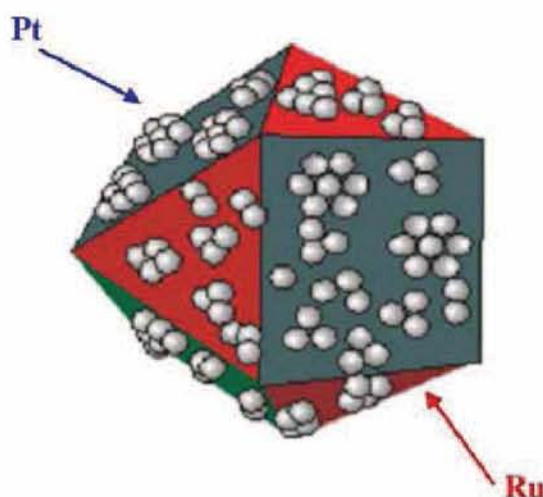
χρησιμοποιούν τη συγκεκριμένη μέθοδο για τη παρασκευή ηλεκτροδίων με πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε πολύτιμα μέταλλα, με σκοπό τη μελέτη της αντοχής της διεπιφάνειας του της διάταξης ηλεκτροδίου μεμβράνης και της ενεργότητας του καταλυτικού στρώματος. Από τη μελέτη αυτή βρέθηκε ότι οι διατάξεις ηλεκτροδίου μεμβράνης που παρασκευάζονται με αυτή την τεχνική εμφανίζουν τόσο αυξημένη ενεργότητα, όσο και αντοχή στην υποβάθμιση της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου μεμβράνης, σε σχέση με τις διατάξεις που παρασκευάζονται με τους συμβατικούς τρόπους.

4.5.5 Ηλεκτρολυτική εναπόθεση

Όπως αναφέραμε και στην ενότητα 4.2.1, χρησιμοποιώντας ως καύσιμο το υδρογόνο με περιεκτικότητα σε μονοξείδιο του άνθρακα μεγαλύτερη από 50 ppm, οι βέλτιστοι διαθέσιμοι ηλεκτροκαταλύτες για την άνοδο είναι τα κράματα PtRu, συνήθως σε αναλογία 1:1 (Pt:Ru). Το υδρογόνο οξειδώνεται πάνω στην πλατίνα, ενώ το ρουθίνιο παρέχει τομείς οξυγόνου (O_2 -containing species) που οξειδώνουν το μονοξείδιο του άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα, μειώνοντας με αυτόν τον τρόπο την επιμόλυνση της πλατίνας [85]. Το 2001, ο Brankovic και οι συνεργάτες του [86] ισχυρίστηκαν ότι η ηλεκτρολυτική ή αυθόρμητη (spontaneous) εναπόθεση της πλατίνας στο ρουθίνιο, θα μπορούσε να παράσχει μια απλή μέθοδο για μια καλά ελεγχόμενη εναπόθεση των επιθυμητών ποσοτήτων πλατίνας στα νανοσωματίδια του ρουθινίου, που θα μπορούσε να οδηγήσει σε βελτιωμένους ηλεκτροκαταλύτες PtRu με αισθητά μειωμένα φορτία σε πλατίνα.

Αναφερόμενοι σε αυτήν την εργασία, το 2004 ο Sasaki και οι συνεργάτες του [87] διερεύνησαν την μακροπρόθεσμη σταθερότητα των ηλεκτροκαταλυτών με πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε πλατίνα, των ανοδικών διμεταλλικών ηλεκτροκαταλυτών PtRu. Ο ηλεκτροκαταλύτης παρασκευάστηκε τοποθετώντας τα άτομα της πλατίνας σε μια καθαρή μεταλλική επιφάνεια από τα νανοσωματίδια του ρουθινίου υποστηριζόμενα από άνθρακα, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης. Σύμφωνα με την εργασία τους, το 1/8 του ανοδικού καταλύτη που παρασκευάστηκε με αυτή τη μέθοδο αποτελούνταν μια μονοστοιβάδα πλατίνας στην επιφάνεια των υποστηριζόμενων από άνθρακα νανοσωματιδίων του ρουθινίου. Η πλατίνα επιλεκτικά εναποτέθηκε στα νανοσωματίδια του ρουθινίου, και όχι στον

άνθρακα, διότι η μεταλλική επιφάνεια του ρουθηνίου λειτουργεί σαν αναγωγικό μέσο για την εναπόθεση της πλατίνας. Για τη λήψη πληροφοριών σχετικά με τις ηλεκτρονικές και δομικές ιδιότητες των ανοδικών ηλεκτροκαταλυτών, οι μετρήσεις έγιναν χρησιμοποιώντας την φασματοσκοπία απορρόφησης των ακτινών X, κοντά στην άκρη της δομής. Με βάση αυτά τα αποτελέσματα, πρότειναν ένα δομικό μοντέλο για τον ενεργό ηλεκτροκαταλύτη, που περιλαμβάνει ένα κύβο-οκταεδρικό μοντέλο για τα σωματίδια του ρουθηνίου με διαστάσεις νησίδες της πλατίνας στην επιφάνειά τους, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.6. Τα νανοσωματίδια του ρουθηνίου υποστηρίζονταν από άνθρακα τύπου Vulcan XC-72, υψηλής ενεργούς επιφάνειας.



Σχήμα 4.6 Ένα κύβο-οκταεδρικό μοντέλο σωματιδίου για τον ηλεκτροκαταλύτη που αποτελείται από σωματίδια ρουθηνίου, με διαστάσεις νησίδες πλατίνας στην επιφάνειά του [87]

Η δοκιμή των παραπάνω καταλυτών σε μια κυψελίδα καυσίμου τύπου PEM προσφέρθηκε για το τελικό έλεγχο της χρησιμότητας αυτού του καταλύτη που παρασκευάστηκε με αυτή τη μέθοδο, προσδιορίζοντας την μακροπρόθεσμη σταθερότητα του, κάτω από πραγματικές συνθήκες λειτουργίας. Οι δοκιμές διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια συνολικής επιφάνειας 50 cm^2 με φορτίο 80 g/cm^2 ρουθηνίου, και μόνο 17 g/cm^2 πλατίνας, φορτίο το οποίο ήταν σχεδόν το 1/10 από αυτό τον συμβατικών ηλεκτροδίων των κυψελίδων καυσίμου. Σύμφωνα με την συγκεκριμένη εργασία, το δυναμικό του κελιού ήταν περίπου 0.7 V σε σταθερό ρεύμα 0.4 A/cm^2 και διατηρήθηκε για 100 ώρες. Ωστόσο, στην εργασία αυτή δεν επεξηγείται επαρκώς πως είναι δυνατόν μια τόσο μικρή ποσότητα πλατίνας να επιτυγχάνει τόσο μεγάλες πυκνότητες ρεύματος, και πως η πλατίνα παραμένει στην

επιφάνεια των σωματιδίων του ρουθηνίου για τόσο μεγάλο χρονικό διάστημα, σε θερμοκρασία των 80 °C. Βεβαίως, ο Sasaki και οι συνεργάτες του [87] αποδίδουν τα αποτελέσματα τους στη δομή των νησίδων της πλατίνας στην επιφάνεια του ρουθηνίου.

4.5.6 Μέθοδος ηλεκτρικού ψεκασμού

Το 2005, ο Benitez και οι συνεργάτες του [88] ανέπτυξαν μια καινοτόμο μέθοδο εναπόθεσης του καταλύτη, βασισμένη στη τεχνική του ηλεκτρικού ψεκασμού (Electrospray technique), για τη παρασκευή των καταλυτικών στρωμάτων στις κυψελίδες καυσίμου. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την εφαρμογή μιας υψηλής τάσης (3300–4000V) μεταξύ ενός τριχοειδούς σωλήνα, στον οποίο το καταλυτικό μελάνι αναγκάζεται να κινηθεί, υπό την επίδραση ενός υψηλής πίεσης ρεύματος, στο υπόστρωμα άνθρακα. Αυτό το υψηλό ηλεκτρικό πεδίο δημιουργεί μια ομίχλη από έντονα φορτισμένα σταγονίδια. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ψεκασμού, τα σταγονίδια μειώνονται σε μέγεθος μέσω της εξάτμισης του διαλύτη και/ή της λεγόμενης «έκρηξης Coulomb» (υποδιαίρεση του σταγονιδίου ως αποτέλεσμα της υψηλής πυκνότητας φορτίου). Το καταλυτικό μελάνι τοποθετείται σε ένα υπερηχητικό λουτρό (ultrasonic bath) για να διατηρηθεί ομογενές.

Κατά τη διάρκεια του ψεκασμού, το υπόστρωμα άνθρακα μετακινείται κατά μήκος των αξόνων x-y ενός καρτεσιανού συστήματος συντεταγμένων με την εποπτεία κατάλληλου λογισμικού. Τα καταλυτικά στρώματα που παράγονται με τη μέθοδο του ηλεκτρικού ψεκασμού, επιδεικνύουν βελτιωμένα μορφολογικά και δομικά χαρακτηριστικά, που συνεισφέρουν στην καλύτερη αξιοποίηση του καταλύτη, σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους. Έχει βρεθεί ότι η κατασκευή διατάξεων ηλεκτροδίου μεμβράνης με τη μέθοδο αυτή οδηγεί σε 3 φορές μεγαλύτερη πυκνότητα ισχύος σε σχέση με αυτές που παρασκευάζονται με μεθόδους εμποτισμού και 8 φορές σε σχέση με τις διατάξεις που παρασκευάζονται με συμβατικές μεθόδους ψεκασμού. Τέλος, θεωρείται ως μια διαδικασία χαμηλού κόστους, με τη δυνατότητα επέκτασης σε μαζική παραγωγή MEA.

Το 2009 δημοσιεύτηκε μια εργασία από τον Chaparro και τους συνεργάτες του [89], στη οποία χρησιμοποιείται η μέθοδος του ηλεκτρικού ψεκασμού για την παρασκευή ηλεκτροδίων με διαφορετικές συγκεντρώσεις σε ιονομερές. Από τη

μελέτη αυτή βρέθηκε ότι η βέλτιστη περιεκτικότητα σε ιονομερές στο καταλυτικό στρώμα που παρασκευάζεται με ηλεκτρικό ψεκασμό είναι περίπου 15%, ποσότητα μικρότερη από αυτή που χρησιμοποιείται στα ηλεκτρόδια που φτιάχνονται με τυπικές μεθόδους, όπως η βαφή. Επίσης, βρέθηκε ότι η μέθοδος αυτή δεν επιδρά στην ενεργότητα του καταλύτη. Τέλος, το 2010 ο Martin και οι συνεργάτες του με την ίδια μέθοδο παρασκεύασαν ηλεκτρόδια για την κάθοδο των κυψελίδων καυσίμου με εξαιρετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε πλατίνα [90]. Από τη μελέτη αυτή βρέθηκε ότι υπάρχει μια γραμμική συσχέτιση που συνδέει το φορτίο σε πλατίνα στο καταλυτικό στρώμα με την απόδοση της κυψελίδας καυσίμου που χρησιμοποιεί τον συγκεκριμένο καταλυτικό στρώμα. Για μείωση της πλατίνας της τάξης του 75%, η πτώση της απόδοσης της κυψελίδας θα είναι 50%. Επιπλέον, βρέθηκε ότι τα ηλεκτρόδια που παρασκευάζονται με την μέθοδο του εμποτισμού επιτυγχάνουν υψηλότερες αποδόσεις από αυτά που παρασκευάζονται με την μέθοδο του ηλεκτρικού ψεκασμού, ενώ η αξιοποίηση της πλατίνας είναι μεγαλύτερη στα δεύτερα.

4.5.7 Ηλεκτροφορητική εναπόθεση

Ο Morikawa και οι συνεργάτες του το 2004 [91], οι Louh, Huang, και Tsai το 2007 [92], ο Lough και οι συνεργάτες του το 2008 [93] και ο Boccaccini και οι συνεργάτες του το 2008 [94], έχουν προτείνει μια ηλεκτροφορητική μέθοδο εναπόθεσης (Electrophoretic Deposition - EPD method) για την παρασκευή καταλυτικών στρωμάτων για τις κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης. Στη διαδικασία αυτή, ένα εναιώρημα από αιθανόλη, πλατίνα υποστηριζόμενη από άνθρακα και ιονομερές Nafion, χρησιμοποιείται για τη λήψη σταθερά διεσπαρμένου διαλύματος. Ένα ηλεκτρόδιο εργασίας (από ύφασμα άνθρακα) και ένα ηλεκτρόδιο μέτρησης (από πλατίνα) συνδέονται σε ένα υψηλής τάσης συνεχόμενο ρεύμα. Το δυναμικό της τάξης των 300 V/cm, εφαρμόζεται μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και μέτρησης, χρησιμοποιώντας έναν προγραμματιζόμενο ελεγκτή κυματομορφής. Το πάχος του καταλυτικού στρώματος που παράγεται ελέγχεται από τη διάρκεια EPD και/ή από τη συγκέντρωση του εναιωρήματος.

Ένας καλά κατανεμημένος νάνο-καταλύτης Pt/C και ιονομερές Nafion παρασκευάστηκε με επιτυχία τόσο σε υδροφιλικά όσο και υδροφοβικά ηλεκτρόδια με

βάση τον άνθρακα, χρησιμοποιώντας συγκέντρωση Pt/C 1.0 g/L, ηλεκτρικό πεδίο 300 V/cm και χρόνο εναπόθεσης 5 λεπτά της ώρας [92]. Η εναπόθεση με την μέθοδο αυτή εμφανίζει μεγαλύτερη απόδοση και καλύτερη ομοιομορφία στην κατανομή του καταλύτη και του ιονομερούς στα ηλεκτρόδια για τις κυψελίδες καυσίμου τύπου PEM.

4.5.8 Χημική εναπόθεση διαλύματος πλατίνας ή Sol-Gel Pt Application

Οι Khan και Lin παρασκεύασαν καινοτόμα καταλυτικά στρώματα με βάση την πλατίνα, με ελεγχόμενα φορτία σε πλατίνα και απευθείας εναπόθεση των διαλυμάτων της πλατίνας [95]. Προσέθεσαν ένα μίγμα από 0.1M H_2PtCl_6 και 0.1M κιτρικού νατρίου (99%) σε διάλυμα μεθανόλης με την επίδραση αναρροής και ανάδευσης στου 353 K. Η αντίδραση σταμάτησε με την βαφή σε θερμοκρασία δωματίου, έως ότου το διάλυμα να λάβει μαύρο χρώμα. Τα προετοιμασμένα με την προηγούμενη μέθοδο διαλύματα πλατίνας κατανεμήθηκαν ισόποσα σε μεμβράνη Nafion 117 της εταιρείας DuPont, και ο διαλύτης αφέθηκε να εξατμιστεί θερμοκρασία δωματίου. Το φορτίο της πλατίνας ελέγχθηκε από την ποσότητα του διαλύματος που εναποτέθηκε. Η μεμβράνη με την πλατίνα επέδειξε υψηλή ειδική ενεργότητα, όπως επίσης και απόδοση όμοια των συμβατικών καταλυτικών στρωμάτων Pt/C. Αυτή η μέθοδος έχει 2 σημαντικά πλεονεκτήματα. Πρώτον, είναι μια αρκετά εύκολη διαδικασία παρασκευής καταλυτικών στρωμάτων και δεύτερον επιτυγχάνει ακριβή έλεγχο στη μείωση του φορτίου της πλατίνας.

4.5.9 Νανοδομημένοι ηλεκτροκαταλύτες

Τα υποστηρίγματα από νανοδομημένο άνθρακα, όπως οι νανοσωλήνες, οι σκόνες, οι ίνες και τα αεροπηκτώματα από άνθρακα διερευνώνται επίσης για την χρήση τους σαν καταλυτικά υποστηρίγματα για την μείωση του φορτίου της πλατίνας. Για παράδειγμα, η πυκνότητα ισχύος μιας κυψελίδας καυσίμου τύπου PEM με σκόνη άνθρακα στο στρώμα διάχυσης των αερίων πρόσφατα αναφέρθηκε ότι ήταν μεγαλύτερη από 1200 mA/cm² στα 0.6 V, με φορτίο πλατίνας 0.4 mg/cm² [96]. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στις ιδιότητες των νανοδομημένων υποστηρικμάτων, εξαιτίας του γεγονότος ότι αυτά είναι πιο σταθερά και προφέρουν μεγαλύτερη ενεργό επιφάνεια για την εναπόθεση της πλατίνας [97-98]. Ως εκ τούτου, έχουν διερευνηθεί διάφοροι

τύποι νανοδομημένων υποστηριγμάτων και μεθόδων για την μείωση του φορτίου της πλατίνας.

Το 2006, ο Liu και οι συνεργάτες του [99] παρασκεύασαν νανοσωλήνες άνθρακα με την σχετικά απλή διεργασία της πολυόλης (polyol procedure), υποβοηθούμενη από μικροκύματα. Η διεργασία της πολυόλης, επεκτάθηκε πρόσφατα για την παραγωγή μεταλλικών νανοσωματίδιων υποστηριζόμενων από άνθρακα [100]. Με τη διεργασία αυτή παρασκευάζονται λεπτά μεταλλικά σωματίδια και συλλαμβάνονται ένα μεταλλικό υποστήριγμα που αναστέλλεται στο διάλυμα. Σε αυτές τις προσπάθειες, θεωρείται ότι τα νανοσωματίδια της πλατίνας στον καθοδικό ηλεκτροκαταλύτη είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα στον άνθρακα, με διαμέτρους 2-6 nm και με πολύ χαμηλά φορτία σε πλατίνα. Επιπρόσθετα, αυτοί οι ηλεκτροκαταλύτες επέδειξαν υψηλή ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα για την αναγωγή του οξυγόνου σε μια κυψελίδα καυσίμου τύπου PEM [99].

Το 2005, ο Ismagilov και οι συνεργάτες του [101] διερεύνησαν την χρήση του άμορφου υπερμικροπορώδους άνθρακα (ASC), σαν υποστηρίγματα για πολύ χαμηλή περιεκτικότητα πλατίνας στην κάθοδο. Στην εργασία τους ισχυρίζονται ότι το φορτίο σε πλατίνα κυμαίνεται μεταξύ 0.02 και 0.09 mg/cm². Στην συγκεκριμένη εργασία αποδεικνύεται ότι οι ηλεκτροκαταλύτες που παρασκευάζονται καθ' αυτόν τον τρόπο παρουσιάζουν καλύτερη απόδοση στην αναγωγή του οξυγόνου στην κάθοδο από τους συμβατικούς ηλεκτροκαταλύτες.

Το 2005, ο Sminova και οι συνεργάτες του [102] δημοσίευσαν μια εργασία σχετικά με την απόδοση των κυψελίδων καυσίμου τύπου PEM, με καταλύτες υποστηριζόμενους από αεροπηκτώματα άνθρακα. Οι ηλεκτροκαταλύτες με μέγεθος σωματιδίου της τάξης των 20 nm με χαμηλή περιεκτικότητα σε πλατίνα (0.1 mg/cm²) επέδειξαν μέγιστη πυκνότητα ισχύος της τάξης των 0.8 mW/cm², σε θερμοκρασία δωματίου. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην καλύτερη διείσδυση του Nafion στους πόρους των αεροπηκτωμάτων του άνθρακα και στην καλύτερη κάλυψη της επιφάνειας της μεμβράνης με το χαμηλότερο φορτίο του καταλύτη της πλατίνας.

4. Low and non platinum electrocatalysts and fabrication techniques

Πίνακας 4.2α Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των πιο πρόσφατων μεθόδων παρασκευής ηλεκτροκαταλυτών με χαμηλή περιεκτικότητα σε πλατίνα. (Ο πίνακας συνεχίζεται στην επόμενη σελίδα).

Μέθοδος Παρασκευής	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Τροποποιημένη μέθοδος λεπτού στρώματος	<ol style="list-style-type: none"> 1. Σχετικά υψηλότερη αξιοποίηση της πλατίνας 2. Καμία εμφανής παραμόρφωση εξαιτίας της χαμηλής θερμοκρασίας της εν θερμό αποτύπωσης 3. Δεν χρειάζεται την προσθήκη οργανικών διαλυτών 4. Μεγαλύτερη διεπιφανειακή επαφή μεταξύ ηλεκτροδίου/μεμβράνης 5. Αρκετά οικονομική διαδικασία 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Σχετικά υψηλά φορτία σε πλατίνα 2. Δυσκολία στον έλεγχο του μεγέθους των σωματιδίων της πλατίνας 3. Ανομοιομορφία στην εναπόθεση της πλατίνας σε μεγάλης κλίμακας παραγωγή
Μέθοδος ηλεκτρικής εναπόθεσης	<ol style="list-style-type: none"> 1. Σχετικά υψηλότερη αξιοποίηση της πλατίνας 2. Η εναπόθεση θεωρητικά γίνεται στην ενεργό ζώνη της μεμβράνης 3. Δυνατότητα αύξησης του λόγου Pt/C, έως 75 wt. % κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου 4. Το μεγαλύτερο ποσοστό της πλατίνας βρίσκεται σε στενή επαφή με την μεμβράνη 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Σχετικά υψηλά φορτία σε πλατίνα 2. Ανησυχία σχετικά με την επεκτασιμότητα της σε μεγάλης κλίμακας παραγωγή 3. Σύνθετη διεργασία 4. Τα ανιόντα του Cl που παράγονται επιμολύνουν τον καταλύτη, οδηγώντας σε μείωση της ενεργότητας του.
Μέθοδος καθοδικού διασκορπισμού	<ol style="list-style-type: none"> 1. Πολύ χαμηλά φορτία σε πλατίνα 2. Επιτρέπει την εναπόθεση της πλατίνας σε διάφορα υποστρώματα 3. Πυκνότερα στρώματα πλατίνας 4. Δυνατότητα παρασκευής σε νανοκλίμακα 5. Στρώματα πλατίνας με ομοιόμορφη κατανομή 6. Απλή και εύκολη επεκτασιμότητα σε μεγάλης κλίμακας παραγωγή 7. Φτηνή και άμεση μέθοδος εναπόθεσης 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Σχετικά μικρότερη αξιοποίηση της πλατίνας 2. Μικρή συνεκτικότητα της πλατίνας με το υπόστρωμα 3. Μικρή αντοχή 4. Μεγαλύτερη πιθανότητα διάλυσης και πυροσυσσωμάτωσης 5. Ανάγκη για πολυστρωματική δομή του καταλύτη για μεγαλύτερη απόδοση 6. Τα πολύ μικρά σωματίδια της πλατίνας μπορεί να εμποδίσουν την μεταφορά του νερού

Πίνακας 4.2β Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των πιο πρόσφατων μεθόδων παρασκευής ηλεκτροκαταλυτών με χαμηλή περιεκτικότητα σε πλατίνα. (Συνέχεια του προηγούμενου πίνακα).

Μέθοδος Παρασκευής	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Μέθοδος διπλής υποβοηθούμενης δέσμης ιόντων	<ol style="list-style-type: none"> 1. Σχετικά χαμηλότερα φορτία σε πλατίνα 2. Σημαντικά διαφορετική μορφολογία 3. Χαμηλής πυκνότητας εναποθέσεις πλατίνας. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Πολύπλοκη διαδικασία 2. Ανησυχία σχετικά με την επεκτασιμότητα της σε μεγάλης κλίμακας παραγωγή 3. Χαμηλή πυκνότητα ισχύος
Ηλεκτρολυτική εναπόθεση	<ol style="list-style-type: none"> 1. Αποτελεσματική για τους διμεταλλικούς καταλύτες PtRu 2. Επιτυγχάνει υψηλές πυκνότητες ισχύος 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Υψηλό κόστος παρασκευής 2. Ευρεία κατανομή μεγέθους σωματιδίων, εξαιτίας της συσσώματωσης ορισμένων σωματιδίων 3. Σχετικά πολύ πρόσφατη μέθοδος, που απαιτεί περεταίρω διερεύνηση
Μέθοδος ηλεκτρικού ψεκασμού	<ol style="list-style-type: none"> 1. Βελτιωμένα μορφολογικά χαρακτηριστικά του ηλεκτροκαταλύτη 2. Μεγαλύτερη αξιοποίηση του καταλύτη 3. Αυξημένη απόδοση συγκριτικά με τις συμβατικές μεθόδους 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Σχετικά υψηλά φορτία σε πλατίνα 2. Χρίζει περεταίρω διερεύνησης
Ηλεκτροφορητική εναπόθεση	<ol style="list-style-type: none"> 1. Καλύτερη ομοιομορφία στην κατανομή του καταλύτη και του ιονομερούς στο ηλεκτρόδιο 2. Υψηλότερες αποδόσεις 	Χρίζει περεταίρω διερεύνησης
Χημική εναπόθεση διαλύματος πλατίνας (Sol-Gel Pt)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Υψηλή ειδική ενεργότητα του καταλύτη 2. Πολύ εύκολη διαδικασία παρασκευής 3. Ακριβής έλεγχος στη μείωση του φορτίου της πλατίνας 	Απόδοση παρόμοια με τις συμβατικές μεθόδους
Νανοδομημένοι ηλεκτροκαταλύτες	<ol style="list-style-type: none"> 1. Σχετικά μικρότερα φορτία σε πλατίνα 2. Πολύ υψηλότερη αξιοποίηση του καταλύτη. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη μέθοδο εναπόθεσης της πλατίνας 2. Υψηλό κόστος σύνθεσης των νανοδομημένων υποστηρίγμάτων από άνθρακα

4.6 Συμπεράσματα

Οι καταλύτες από μη ευγενή μέταλλα θα πρέπει να είναι το μέλλον των ηλεκτροκαταλυτών για την αειφόρο εμπορευματοποίηση των κυψελίδων καυσίμου, και ειδικότερα των κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEMFCs). Παρά τις διάφορες προκλήσεις, όπως η χαμηλή καταλυτική ενεργότητα, η ασταθής λειτουργία και η έλλειψη θεμελιώδους κατανόησης του καταλυτικού μηχανισμού, οι καταλύτες από μη ευγενή μέταλλα εξακολουθούν να αποτελούν μια ελκυστική επιλογή, εξαιτίας κυρίως της αφθονίας τους στην φύση και του πολύ χαμηλού κόστους τους. Πιστεύεται ότι με τις συνεχείς πιέσεις για την μείωση της ατμοσφαιρικής μόλυνσης, όπως και της διατήρησης και ίσως και της αύξησης των ενεργειακών πόρων, η διερεύνηση των καταλυτών από μη ευγενή μέταλλα θα ενισχυθεί. Το μέλλον των καταλυτών από μη ευγενή μέταλλα, με τις νέες ανακαλύψεις καταλυτών που θα παρουσιάζουν πολύ καλές επιδόσεις και ικανοποιητική σταθερότητα, προμηνύεται ελπιδοφόρο. Το πρώτο σκέλος αυτού του κεφαλαίου επικεντρώθηκε σε ακριβώς αυτές τις εξελίξεις και τις προκλήσεις που σχετίζονται με την έρευνα και ανάπτυξη των ηλεκτροκαταλυτών με πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε πλατίνα και των ηλεκτροκαταλυτών χωρίς πολύτιμα μέταλλα.

Για ακόμα μια φορά αξίζει να τονιστεί ότι παρά το γεγονός ότι τα υψηλά φορτία σε πλατίνα εγγυώνται μεγαλύτερη διάρκεια ζωής, με μεγαλύτερη σταθερότητα και απόδοση στις κυψελίδες καυσίμου τύπου PEM, εντούτοις η ανάπτυξη ηλεκτροκαταλυτών με πολύ χαμηλή ή ακόμα και μηδενική περιεκτικότητα σε πλατίνα παραμένει θεμελιωδώς σημαντική, διότι αυτή η ανάπτυξη θα μειώσει σημαντικά το κόστος παρασκευής των διατάξεων ηλεκτροδίου μεμβράνης (MEA) και επίσης θα οδηγήσει και σε μείωση του βάρους αλλά και του όγκου των PEMFCs. Επιπρόσθετα, πρέπει να γίνει κατανοητό ότι τα υψηλότερα φορτία σε πλατίνα δεν οδηγούν απαραίτητα και σε υψηλότερες αποδόσεις σε ισχύ. Τα χαμηλά φορτία σε πλατίνα και η υψηλή αξιοποίηση αυτής εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την μέθοδο παρασκευής του ηλεκτροδίου, του φορτίου του υποστρώματος, αλλά και της συνολικής δομής του ηλεκτροδίου. Ως εκ τούτου, σύμφωνα με τους διάφορους τομείς εφαρμογής των PEMFCs, είναι σημαντικό να επιλεχθούν οι μέθοδοι παρασκευής και οι συναφείς παράγοντες που υπόσχονται αύξηση της απόδοσης και της αντοχής και

μείωση του συνολικού κόστους. Στον πίνακα 4.2 (α και β) συνοψίζονται τα κυριότερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των διαφόρων μεθόδων παρασκευής που υπόσχονται τη μείωση ή και την αντικατάσταση του φορτίου της πλατίνας στις κυψελίδες καυσίμου τύπου PEM.

Συγκεκριμένα, στην τροποποιημένη μέθοδο λεπτού στρώματος, τα σχετικά υψηλότερα φορτία σε πλατίνα και η υψηλότερη αξιοποίηση αυτής μπορεί να προκαλείται κατά κύριο λόγο από την έλλειψη εμφανούς στρέβλωσης και παραμόρφωσης του καταλυτικού στρώματος και στον σχηματισμό μιας πιο συνεκτικής διεπιφάνειας μεταξύ του ηλεκτροδίου και της μεμβράνης. Ωστόσο, η φύση αυτής της μεθόδου περιορίζει τα φορτία σε πλατίνα κάτω από τα 0.05 mg/cm^2 , και δίνει την δυνατότητα ελέγχου του μεγέθους των σωματιδίων της πλατίνας. Επομένως, η χρήση αυτής της μεθόδου σε μικρό-εφαρμογές (micro fuel cells) δεν είναι πιθανό να είναι αποτελεσματική.

Οι ηλεκτροκαταλύτες που παρασκευάζονται με την μέθοδο της παλμικής ηλεκτρικής εναπόθεσης, επιδεικνύουν την υψηλότερη αξιοποίηση της πλατίνας, διότι η πλατίνα εναποτίθεται μόνο στις περισσότερες ενεργές και αποτελεσματικές ζώνες του υποστρώματος, πολλαπλασιάζοντας με αυτόν τον τρόπο τα τριφασικά όρια. Ωστόσο, η μέθοδος αυτή οδηγεί επίσης και σε σημαντική αύξηση του φορτίου της πλατίνας συγκριτικά με τις υπόλοιπες μεθόδους που παρουσιάστηκαν. Επιπλέον, υπάρχουν ανησυχίες σχετικά με την δυνατότητα κλιμάκωσης αυτής της μεθόδου για τη μαζική παραγωγή ηλεκτροκαταλυτών, κάτι που περιορίζει τη μέθοδο αυτή μόνο σε εργαστηριακές εφαρμογές. Παρόλα αυτά, η μέθοδος της ηλεκτρικής εναπόθεσης έχει μεγάλες δυνατότητες όσον αφορά το φορτίο και την αξιοποίηση της πλατίνας, όταν χρησιμοποιούνται εναλλακτικά καταλυτικά υποστρώματα όπως το ASC (amorphous supermicroporous carbon).

Η μέθοδος της επιμετάλλωσης (ή του καθοδικού διασκορπισμού) έχει σχετικά ευνοϊκότερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα, όπως φαίνεται στον πίνακα 4.2, τα οποία συνδυάζονται και δίνουν σημαντικές δυνατότητες σε αυτή τη μέθοδο, γεγονός που δικαιολογεί την περαιτέρω επιστημονική διερεύνηση της. Το περισσότερο ευνοϊκό χαρακτηριστικό της μεθόδου αυτής είναι η δυνατότητά της να εναποθέτει απευθείας τη πλατίνα πάνω στα διάφορα εξαρτήματα του MEA. Ωστόσο, η κύρια

πρόκληση της μεθόδου είναι η σχετικά χαμηλή αξιοποίηση της πλατίνας, που αποδίδεται στην εναπόθεση της στο υπόστρωμα, περιλαμβανομένου των ανενεργών ζωνών και της κακής συνεκτικότητας μεταξύ της πλατίνας με το υπόστρωμα. Παρόλα αυτά αν ξεπεραστούν τα διάφορα τεχνικά προβλήματα, η μέθοδος αυτή αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη τεχνική για τους τομείς εφαρμογής που περιλαμβάνουν τα αυτοκίνητα και τα υπόλοιπα μικρό-συστήματα.

Οι υπόλοιπες τεχνικές, όπως η εναπόθεση της διπλής υποβοηθούμενης δέσμης ιόντων (dual IBAD), η μέθοδος του ηλεκτρικού ψεκασμού, η ηλεκτροφορητική εναπόθεση και η χημική εναπόθεση διαλύματος πλατίνας, παρουσιάζουν σχετικά χαμηλότερα φορτία σε πλατίνα αλλά και υψηλότερη αξιοποίηση αυτής. Ωστόσο, χρειάζεται περεταίρω και πιο προσεκτική αξιολόγηση των μεθόδων αυτών για τη επιβεβαίωση της αναπαραγωγιμότητας τους. Η μέθοδος της ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης μέχρι στιγμής έχει δείξει σημαντικά πλεονεκτήματα στην παρασκευή ηλεκτροκαταλυτών PtRu για την οξείδωση του CO, και ως εκ τούτου οδηγεί στην μείωση της επιμόλυνσης του καταλυτικού στρώματος, ενώ έχει προσδώσει σε αυτό και πολύ υψηλές αποδόσεις. Τέλος, τα υποστρώματα από νανοδομημένο άνθρακα, όπως οι νανοσωλήνες, οι ίνες, οι σκόνες και τα αεροπηκτώματα από άνθρακα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά για τη μείωση του φορτίου της πλατίνας, με την ταυτόχρονη αύξηση της αξιοποίησης της.

Βιβλιογραφία

1. H. Gasteiger et al., “Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs”, *Applied Catalysis B: Environmental* 56 (2005) 9–35.
2. X. Yu et al., “Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC”, *Journal of Power Sources* 172 (2007) 133–144.
3. <http://www.platinum.matthey.com/pgm-prices/price-charts/>
4. E. Santiago et al., “Studies of CO tolerance on modified gas diffusion electrodes containing ruthenium dispersed on carbon”, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 575 (2005) 53–60.

5. F. Alcaide et al., "Performance of carbon-supported PtPd as catalyst for hydrogen oxidation in the anodes of proton exchange membrane fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 11634-11641.
6. T. Yamanaka et al., "Particle size dependence of CO tolerance of anode PtRu catalysts for polymer electrolyte fuel cells", *Journal of Power Sources* 195 (2010) 6398-6404.
7. P. Lopes et al., "The CO tolerance pathways on the Pt-Ru electrocatalytic system", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 644 (2010) 110-116.
8. M. Gotz et al., "Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas", *Electrochimica Acta* 43 (1998) 3637-3644.
9. C. He et al., "Electro-oxidation of Hydrogen with Carbon Monoxide on Pt/Ru-Based Ternary Catalysts", *Journal of Electrochemical Society* 150 (2003) A1017-A1024.
10. G. Holleck et al., "Proton Conducting Membrane Fuel Cells", PV 98-27, *The Electrochemical Society Proceedings Series*, Pennington, NJ, 1999, p. 151.
11. R. Venkataraman et al., "Development of New CO Tolerant Ternary Anode Catalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells", *Journal of Electrochemical Society* 150 (2003) A278-A284.
12. J. Kim et al., "Hollow spherical carbon with mesoporous shell as a superb anode catalyst support in proton exchange membrane fuel cell", *Catalysis Today* 146 (2009) 25-30.
13. Y. Liang et al., "Preparation and characterization of multi-walled carbon nanotubes supported PtRu catalysts for proton exchange membrane fuel cells", *Carbon* 43 (2005) 3144-3152.
14. T. Ioroi et al., "Sub-stoichiometric titanium oxide-supported platinum electrocatalyst for polymer electrolyte fuel cells", *Electrochemistry Communications* 7 (2005) 183-188.
15. T. Ioroi et al., "Platinum and molybdenum oxide deposited carbon electrocatalyst for oxidation of hydrogen containing carbon monoxide", *Electrochemistry Communications* 4 (2002) 442-446.

16. D. Suh et al., "Removal of carbon monoxide from hydrogen-rich fuels by selective low-temperature oxidation over base metal added platinum catalysts", *Journal of Power Sources* 142 (2005) 70–74.
17. S. Huang et al., "Preferential oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen over platinum catalysts supported on different-pore-sized mesoporous silica", *Applied Catalysis A: General* 365 (2009) 268–273.
18. M. Gangeri et al., "Synthesis and performances of carbon-supported noble metal nanoclusters as electrodes for polymer electrolyte membrane fuel cells", *Inorganica Chimica Acta* 359 (2006) 4828–4832.
19. E. Yoo et al., "Sub-nano-Pt cluster supported on graphene nanosheets for CO tolerant catalysts in polymer electrolyte fuel cells", *Journal of Power Sources* 196 (2011) 110–115.
20. M. Nagai et al., "Tungsten and nickel tungsten carbides as anode electrocatalysts", *Electrochimica Acta* 52 (2007) 5430–5436.
21. S. Izhar et al., "Characterization and performances of cobalt–tungsten and molybdenum–tungsten carbides as anode catalyst for PEFC", *Electrochimica Acta* 54 (2009) 1255–1262.
22. B. Li et al., "Synthesis of a highly active carbon-supported Ir–V/C catalyst for the hydrogen oxidation reaction in PEMFC", *Electrochimica Acta* 54 (2009) 5614–5620.
23. S. Grigoriev et al., "On the possibility of replacement of Pt by Pd in a hydrogen electrode of PEM fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 4438 – 4442.
24. M. Zellner et al., "Surface science and electrochemical studies of WC and W₂C PVD films as potential electrocatalysts", *Catalysis Today* 99 (2005) 299–307.
25. A. Parthasarathy et al., "Temperature Dependence of the Electrode Kinetics of Oxygen Reduction at the Platinum/Nafion® Interface—A Microelectrode Investigation", *Journal of Electrochemical Society* 139 (1992) 2530–2537.

26. H. Gasteiger et al., "Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs", *Applied Catalysis B: Environmental* 56 (2005) 9–35.
27. K. Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*, Wiley, New York, 1992.
28. F. Luczak, "Determination of d-Band Occupancy in Pure Metals and Supported Catalysts by Measurement of the LIII X-Ray Absorption Threshold", *Journal of Catalysis* 43 (1976) 376-379.
29. S. Mukerjee et al., "Role of Structural and Electronic Properties of Pt and Pt Alloys on Electrocatalysis of Oxygen Reduction", *Journal of Electrochemical Society* 142 (1995) 1409-1422.
30. M. Liao et al., "Ultra low Pt-loading electrode prepared by displacement of electrodeposited Cu particles on a porous carbon electrode", *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 8071-8079.
31. W. Li et al., "A solution-phase synthesis method to highly active Pt-Co/C electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cell", *Journal of Power Sources* 195 (2010) 2534–2540.
32. U. Paulus et al., "Oxygen Reduction on Carbon Supported Pt-Ni and Pt-Co Alloy Catalysts", *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 4181-4191.
33. S. Mukerjee et al., "Enhanced electrocatalysis of oxygen reduction on platinum alloys in proton exchange membrane fuel cells", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 357 (1993) 201-224.
34. V. Noto et al., "A new Pt–Rh carbon nitride electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells: Synthesis, characterization and single-cell performance", *Journal of Power Sources* 195 (2010) 638–648.
35. C. Chang et al., "Electrocatalytic activity of iridium oxide nanoparticles coated on carbon for oxygen reduction as cathode catalyst in polymer electrolyte fuel cell", *Journal of Power Sources* 195 (2010) 5938–5941.
36. F. Lima et al., "Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon-supported Pt–Co nanoparticles with low Pt content", *Journal of Power Sources* 190 (2009) 293–300.

37. W. Zhou et al., "Gram-Scale-Synthesized Pd₂Co-Supported Pt Monolayer Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction", *Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 8950-8957.
38. Y. Wu et al., "High-performance core-shell PdPt@Pt/C catalysts via decorating PdPt alloy cores with Pt", *Journal of Power Sources* 194 (2009) 805-810.
39. G. Wang et al., "Ni@Pt core-shell nanoparticles with enhanced catalytic activity for oxygen reduction reaction", *Journal of Alloys and Compounds* 503 (2010) L1-L4.
40. Y. Ma et al., "High active PtAu/C catalyst with core-shell structure for oxygen reduction reaction", *Catalysis Communications* 11 (2010) 434-437.
41. Wei Wang et al., "Pt overgrowth on carbon supported PdFe seeds in the preparation of core-shell electrocatalysts for the oxygen reduction reaction", *Journal of Power Sources* 195 (2010) 3498-3503.
42. Z. Ma et al., "Electrochemical characteristics and performance of CoTMPP/BP oxygen reduction electrocatalysts for PEM fuel cell", *Electrochemistry Communications* 8 (2006) 389-394.
43. B. Piela et al., "Highly methanol-tolerant non-precious metal cathode catalysts for direct methanol fuel cell", *Electrochimica Acta* 55 (2010) 7615-7621
44. R. Bashyam et al., "A Class of Non-precious Metal Composite Catalysts for Fuel Cells", *Nature* 443 (2006) 63-66.
45. M. Nie et al., "Nanocrystalline tungsten carbide supported Au-Pd electrocatalyst for oxygen reduction", *Journal of Power Sources* 167 (2007) 69-73.
46. H. Zhong et al., "A novel non-noble electrocatalyst for oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells", *Journal of Power Sources* 164 (2007) 572-577.
47. H. Zhong et al., "novel non-noble electrocatalyst for PEM fuel cell based on molybdenum nitride", *Electrochemistry Communications* 8 (2006) 707-712.

48. V. Noto et al., "Synthesis, characterization and electrochemical performance of tri-metal Pt-free carbon nitride electrocatalysts for the oxygen reduction reaction", *Electrochimica Acta* 55 (2010) 1407–1418.
49. N. Vante et al., "Energy conversion catalysis using semiconducting transition metal cluster compounds", *Nature* 323 (1986) 431–432.
50. L. Zhang et al., "Progress in preparation of non-noble electrocatalysts for PEM fuel cell reactions", *Journal of Power Sources* 156 (2006) 171–182.
51. K. Suárez-Alcantaraa et al., "Comparative study of oxygen reduction reaction on $Ru_xM_ySe_z$ (M= Cr, Mo, W) electrocatalysts for polymer exchange membrane fuel cell", *Journal of Power Sources* 192 (2009) 165–169.
52. K. Loponov et al., "Combined in situ EXAFS and electrochemical investigation of the oxygen reduction reaction on unmodified and Se-modified Ru/C", *Catalysis Today* 147 (2009) 260–269.
53. M. Bron et al., "Influence of selenium on the catalytic properties of ruthenium-based cluster catalysts for oxygen reduction", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 500 (2001) 510–517.
54. S. Litster et al., "PEM fuel cell electrodes", *Journal of Power Sources* 130 (2004) 61–76.
55. J. Wee et al., "Fabrication methods for low-Pt-loading electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cell systems", *Journal of Power Sources* 165 (2007) 667–677.
56. Y. Chun et al., "Performance of a polymer electrolyte membrane fuel cell with thin film catalyst electrodes", *Journal of Power Sources* 71 (1998) 174–178.
57. G. Sasikumar et al., "Optimum Nafion content in PEM fuel cell electrodes", *Electrochimica Acta* 50 (2004) 601–605.
58. M. Saha et al., "High performance polymer electrolyte fuel cells with ultra-low Pt loading electrodes prepared by dual ion-beam assisted deposition", *Electrochimica Acta* 51 (2006) 4680–4692.
59. L. Xiong et al., "High performance membrane-electrode assemblies with ultra-low Pt loading for proton exchange membrane fuel cells", *Electrochimica Acta* 50 (2005) 3200–3204.

60. E. Taylor et al., "Preparation of High-Platinum-Utilization Gas Diffusion Electrodes for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells", *Journal of Electrochemical Society* 139 (1992) L45–L46.
61. O. Antoine et al., "*In Situ* Electrochemical Deposition of Pt Nanoparticles on Carbon and Inside Nafion", *Electrochemical and Solid State Letters* 4 (2001) A55–A58.
62. T. Schmidt et al., "The oxygen reduction reaction on a Pt/carbon fuel cell catalyst in the presence of chloride anions", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 508 (2001) 41–47.
63. H. Kim et al., "Preparation of PEM fuel cell electrodes using pulse electrodeposition", *Journal of Power Sources* 138 (2004) 14–24.
64. N. Rajalakshmi et al., "Nanostructured platinum catalyst layer prepared by pulsed electrodeposition for use in PEM fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 5672 – 5677.
65. Y. Ra et al., "Preparation of Pt–Ru catalysts on Nafion(Na⁺)-bonded carbon layer using galvanostatic pulse electrodeposition for proton-exchange membrane fuel cell", *Journal of Power Sources* 187 (2009) 363–370.
66. Y. Cho et al., "Enhanced performance and improved interfacial properties of polymer electrolyte membrane fuel cells fabricated using sputter-deposited Pt thin layers", *Electrochimica Acta* 53 (2008) 6111–6116.
67. S. Hirano et al., "High-performance proton exchange membrane fuel cells with sputter-deposited Pt layer electrodes", *Electrochimica Acta* 42 (1997) 1587–1593.
68. S. Cha et al., "Performance of proton exchange membrane fuel cell electrodes prepared by direct deposition of ultrathin platinum on the membrane surface", *Journal of the Electrochemical Society* 146 (1999) 4055–4060.
69. R. Hayrae et al., "A sharp peak in the performance of sputtered platinum fuel cells at ultralow platinum loading", *Journal of Power Sources* 109 (2002) 483–493.

70. D. Gruber et al., “Enhancing PEM fuel cell performance by introducing additional thin layers to sputter-deposited Pt catalysts”, *Journal of Power Sources* 171 (2007) 294–301.
71. T. Nakakubo et al., “Membrane electrode assembly for proton exchange membrane fuel cells prepared by sputter deposition in air and transfer method”, *Journal of the Electrochemical Society* 152 (2005) 2316–A2322.
72. A. Haug et al., “Increasing proton exchange membrane fuel cell catalyst effectiveness through sputter deposition”, *Journal of the Electrochemical Society* 149 (2002) A280–A287.
73. C. Wan et al., “Preparation and performance of novel MEA with multilayer catalyst structure for PEFC by magnetron sputter deposition technique”, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 214–222.
74. A. Caillard et al., “Deposition and diffusion of platinum nanoparticles in porous carbon assisted by plasma sputtering”, *Surface and Coatings Technology* 200 (2005) 391–394.
75. P. Brault et al., T. Plasma sputtering deposition of platinum into porous fuel cell electrodes. *Journal of Physics D: Applied Physics* 37 (2004) 3419–3423.
76. D. Gruber et al., “Sputter-deposited ultralow catalyst loadings for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources* 105 (2005) 67–72.
77. D. Wilkinson et al., “Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Materials Properties and Performance”, © 2010 by Taylor and Francis Group, LLC.
78. A. Kadjo et al., “Improvement of proton exchange membrane fuel cell electrical performance by optimization of operating parameters and electrodes preparation”, *Journal of Power Sources* 172 (2007) 613–622.
79. M. Alvisi et al., “Sputter deposition of Pt nanoclusters and thin films on PEM fuel cell electrodes”, *Surface & Coatings Technology* 200 (2005) 1325 – 1329.
80. J. Whitacre et al., “A high-throughput study of PtNiZr catalysts for application in PEM fuel cells”, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 3680–3689.
81. S. Natarajan et al., “High-performance anode for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells by multiple-layer Pt sputter deposition”, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 7574–7577.

82. J. Kim et al., “A novel non-platinum group electrocatalyst for PEM fuel cell application”, *International Journal of Hydrogen Energy* 2010.
83. M. Saha et al., “High performance polymer electrolyte fuel cells with ultra-low Pt loading electrodes prepared by dual ion-beam assisted deposition”, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 4680–4692.
84. N. Ramaswamy et al., “Enhanced activity and interfacial durability study of ultra low Pt based electrocatalysts prepared by ion beam assisted deposition (IBAD) method”, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 6756–6766.
85. J. Wee et al., “Overview of the development of CO-tolerant anode electrocatalysts for proton-exchange membrane fuel cells”, *Journal of Power Sources* 157 (2006) 128–135.
86. S. Brankovic et al., “Spontaneous deposition of Pt on the Ru(0001) surface”, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 503 (2001) 99–104.
87. K. Sasaki et al., “Ultra-low platinum content fuel cell anode electrocatalyst with a long-term performance stability”, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 3873–3877.
88. R. Benitez et al., “Novel method for preparation of PEMFC electrodes by the electrospray technique”, *Journal of Power Sources* 151 (2005) 108–113.
89. A. Chaparro et al., “PEMFC electrode preparation by electrospray: Optimization of catalyst load and ionomer content”, *Catalysis Today* 143 (2009) 237–241.
90. S. Martin et al., “Electrospray deposition of catalyst layers with ultra-low Pt loadings for PEM fuel cells cathodes”, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 2443–2449.
91. H. Morikawa et al., “Preparation of membrane electrode assembly for fuel cells by using electrophoretic deposition process”, *Journal of the Electrochemical Society* 151 (2004) A1733–A1737.
92. R. Louh et al., “Novel deposition of Pt/C nanocatalysts and Nafion solution on carbon-based electrodes via electrophoretic process for PEM fuel cells”, *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 4 (2007) 72–78.

93. R. Louh et al., "Design of electrophoretically deposited microporous layer/catalysts layer composite structure for power generation of fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 5199–5204.
94. I. Corni et al., "Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology", *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 1353–1367.
95. M. Khan et al., "Using Pt sols to prepare low Pt-loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells", *Journal of Power Sources* 162 (2006) 186–191.
96. E. Antolini et al., "Effects of the carbon powder characteristics in the cathode gas diffusion layer on the performance of polymer electrolyte fuel cells", *Journal of Power Sources* 109 (2002) 477–482.
97. A. Dicks, "The role of carbon in fuel cells", *Journal of Power Sources* 156 (2006) 128–141.
98. M. Carmo et al., "Alternative supports for the preparation of catalysts for low-temperature fuel cells: the use of carbon nanotubes", *Journal of Power Sources* 142 (2005) 169–176.
99. Z. Liu et al., "Carbon-supported Pt nanoparticles as catalysts for proton exchange membrane fuel cells", *Journal of Power Sources* 139 (2005) 73–78.
100. W. Chen et al., "Microwave-assisted synthesis of carbon supported Pt nanoparticles for fuel cell applications", *Journal of Chemical Communications* 21 (2002) 2588–2589.
101. Z. Ismagilov et al., "Development of active catalysts for low Pt loading cathodes of PEMFC by surface tailoring of nanocarbon materials", *Catalysis Today* 102–103 (2005) 58–66.
102. A. Smirnova et al., "Novel carbon aerogel-supported catalysts for PEM fuel cell application", *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 149 – 158.

5. Τελικά Συμπεράσματα και Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα

Από τη διερεύνηση του παρόντος ενεργειακού συστήματος του πλανήτη μας, που διεξήχθη στο 1^ο κεφάλαιο, έγινε σαφές ότι ο τρόπος που παράγεται, διανέμεται και καταναλώνεται η ηλεκτρική ενέργεια είναι άκρως μη αποδοτικός και χρειάζεται άμεση αλλαγή. Για να είναι όμως αυτή η αλλαγή εφικτή θα πρέπει να αναπτυχθούν νέα συστήματα μετατροπής της ενέργειας με πολύ μεγαλύτερες αποδόσεις, αλλά και να μεταβληθεί συνολικά ο τρόπος διαχείρισης του παγκόσμιου ενεργειακού πλούτου. Οι συμβατικοί ενεργειακοί πόροι, όπως ο άνθρακας, το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο και τα πυρηνικά καύσιμα, όπως το ουράνιο, πέραν των περιορισμένων αποθεμάτων τους και της συνεχούς ανοδικής πορείας της τιμής τους, σχετίζονται και με πάρα πολλά προβλήματα όσον αφορά το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία.

Αν συνυπολογιστεί ότι περίπου μόνο το 20% την πρωτογενούς ενέργειας που πηγάζει από την αξιοποίηση του ορυκτού ενεργειακού πλούτου φτάνει τελικά στον καταναλωτή, με το υπόλοιπο 80% αυτής να αποτελείται από απώλειες σε ενέργεια κατά το στάδιο την παραγωγής, διανομής και κατανάλωσης, μη λαμβάνοντας υπόψη τις απώλειες των ηλεκτρικών συσκευών, τότε είναι τελικά προφανές ότι θα πρέπει να αναπτυχθεί ένα νέο πιο αποδοτικό ενεργειακό σύστημα με επίγνωση της κρισιμότητας που έχει περιέλθει το περιβάλλον στο οποίο ζούμε, αλλά και του γεγονότος ότι οι συμβατικοί αυτοί ενεργειακοί πόροι δεν θα είναι τίποτα παραπάνω από μια απλή ανάμνηση για τις επόμενες γενιές.

Στην κατεύθυνση αυτή οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας αποτελούν σαφώς μια εφικτή λύση, που όμως πέραν των προφανών πλεονεκτημάτων τους έναντι των συμβατικών πηγών, δεν είναι και η βέλτιστη. Αν η ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται από τις ανανεώσιμες αυτές πηγές συμπεριληφθεί στο υπάρχον ενεργειακό σύστημα, τότε είναι για ακόμα μια φορά προφανές ότι η υπάρχουσα κατάσταση δεν μπορεί να μεταβληθεί. Έτσι, με στόχο την μετατροπή του παρόντος ενεργειακού συστήματος, ένα μεγάλο μερίδιο της επιστημονικής κοινότητας έχει εναποθέσει τις ελπίδες του στο υδρογόνο.

Το υδρογόνο είναι ένας πολύτιμος φορέας ενέργειας, που αν και υπάρχει σε τεράστιες, σχεδόν ανεξάντλητες ποσότητες στη φύση, σε χημική ένωση με άλλα

στοιχεία, εντούτοις ελεύθερο υπάρχει μόνο σε πολύ μικρές ποσότητες σε αυτή. Έτσι καθίσταται αναγκαίο αυτό να παραχθεί με τις υπάρχουσες τεχνολογίες που υπάρχουν στην φαρέτρα μας, αλλά και μέσω εναλλακτικών τεχνικών που προτείνονται καθημερινά. Μεταξύ αυτών δυο τεχνικές θεωρούνται μέχρι στιγμής οι πιο βέλτιστες. Η πρώτη είναι μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού και η δεύτερη μέσω της υδρόλυσης αυτού. Κατά την ηλεκτρόλυση του νερού χρησιμοποιείται μια ποσότητα ηλεκτρικού ρεύματος για τη ηλεκτροχημική διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο, ενώ κατά την υδρόλυση του νερού, μια μεγάλη ποσότητα θερμότητας τροφοδοτείται σε αυτό για την θερμοχημική διάσπαση του. Και οι δύο αυτές τεχνικές θεωρούνται βέλτιστες, διότι τόσο η ηλεκτρική ενέργεια που απαιτείται από την πρώτη, όσο και η θερμική ενέργεια που απαιτείται από τη δεύτερη μπορούν να προέρχονται από τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Πιο συγκεκριμένα, το ηλεκτρικό ρεύμα που παράγεται από τα φωτοβολταϊκά ή τα αιολικά συστήματα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ηλεκτρόλυση του νερού, ενώ ο ήλιος και η θερμότητα που πηγάζει από την ακτινοβολία του μπορεί μέσω συγκεντρωτήρων να χρησιμοποιηθεί για την υδρόλυση αυτού.

Το υδρογόνο αυτό μπορεί μετά την παραγωγή του να διανεμηθεί στους καταναλωτές με πολύ μικρότερες απώλειες, αλλά και να καταναλωθεί επίσης με πολύ πιο βέλτιστο τρόπο, χρησιμοποιώντας την τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου. Το νέο αυτό προτεινόμενο ενεργειακό σύστημα εγγυάται μια αρκετά μεγάλη μείωση των ενεργειακών απωλειών αλλά και σαφώς ένα πολύ πιο καθαρό περιβάλλον.

Αν και οι δύο παραπάνω τεχνικές παραγωγής του υδρογόνου είναι αρκετά αποτελεσματικές, εντούτοις η πρώτη βρίσκεται ήδη σε εφαρμογή εδώ και αρκετές δεκαετίες, με σίγουρα αποτελέσματα και υποστηρίζεται από μια αρκετά αναπτυγμένη τεχνολογία που εγγυάται την αξιόπιστη και αποδοτική λειτουργία της. Όμως, για να είναι το υδρογόνο αυτό ανταγωνιστικό έναντι των ορυκτών καυσίμων, θα πρέπει η υπάρχουσα αυτή τεχνολογία να βελτιστοποιηθεί έτσι ώστε το κόστος παραγωγής του υδρογόνου να μειωθεί σημαντικά. Στην κατεύθυνση αυτή, στο 2^ο κεφάλαιο εξετάζονται τρεις από τις πιο ελπιδοφόρες συσκευές ηλεκτρόλυσης του νερού, με στόχο την κατανόηση των κύριων περιορισμών που εμποδίζουν την μείωση του κόστους παραγωγής του υδρογόνου. Έτσι, στο κεφάλαιο αυτό εξετάστηκαν η

συσκευή αλκαλικής ηλεκτρόλυσης του νερού (alkaline water electrolyzer), η συσκευή ηλεκτρόλυσης του νερού με ηλεκτρολύτη πολυμερικής μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM electrolyzer) και η συσκευή ηλεκτρόλυσης ατμού με ηλεκτρολύτη στερεών οξειδίων (SOSE). Από τη μελέτη αυτή βγήκε το συμπέρασμα ότι από πλευράς απόδοσης η συσκευή ηλεκτρόλυσης τύπου PEM υπερτερεί έναντι των άλλων δύο, με αποδόσεις της τάξης του 70 με 80%. Ακολουθεί η συσκευή ηλεκτρόλυσης τύπου SOSE με αποδόσεις της τάξης του 55 με 65%. Και τελευταία έρχεται η συσκευή αλκαλικής ηλεκτρόλυσης του νερού με αποδόσεις της τάξης του 40%. Όμως, εξετάζοντας τις ίδιες αυτές συσκευές από πλευράς κόστους της μονάδας ηλεκτρόλυσης, έγινε φανερό ότι οι συσκευές αλκαλικής ηλεκτρόλυσης του νερού έχουν το πιο χαμηλό κόστος. Στη συνέχεια ακολουθούν οι συσκευές τύπου SOSE με κόστος μονάδας περίπου 1500€/kW και τέλος οι συσκευές τύπου PEM με κόστος της τάξης του 10^3 με 10^4 €/kW. Τέλος, από πλευρά απαίτησης σε ενέργεια για την παραγωγή του υδρογόνου, πρώτες έρχονται οι συσκευές αλκαλικής ηλεκτρόλυσης του νερού, με περίπου 4.5-5 kWh/m³ H₂, στην συνέχεια ακολουθούν οι συσκευές τύπου PEM, με περίπου 3.5-4 kWh/m³ H₂ και τελευταίες έρχονται οι συσκευές τύπου SOSE με περίπου 3 kWh/m³ H₂. Επιπρόσθετα, έγινε κατανοητό ότι τα δομικά συστατικά στοιχεία των συσκευών αυτών θα πρέπει να αντικατασταθούν από νέα υλικά με μικρότερο κόστος και ικανά να επιτύχουν ακόμα μεγαλύτερες αποδόσεις.

Στο νέο αυτό προτεινόμενο ενεργειακό σύστημα, όπως είναι φανερό 3 παράγοντες παίζουν καθοριστικό ρόλο. Ο πρώτος είναι τα συστήματα μετατροπής των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας σε ηλεκτρική, με κυρίαρχα τα φωτοβολταϊκά και αιολικά συστήματα. Ο δεύτερος είναι τα συστήματα ηλεκτρόλυσης του νερού για την παραγωγή υδρογόνου, που εξετάστηκε λεπτομερώς στο 2^ο κεφάλαιο και ο τρίτος είναι τα συστήματα μετατροπής της χημικής ενέργειας του υδρογόνου και πάλι σε ηλεκτρική. Έχει βρεθεί και έχει γίνει κατανοητό στο μεγαλύτερο ποσοστό της επιστημονικής κοινότητας, ότι ο πιο βέλτιστος τρόπος αξιοποίησης της ενέργειας του υδρογόνου είναι μέσω της τεχνολογίας των κυψελίδων καυσίμου. Οι κυψελίδες καυσίμου έχουν πολύ μεγαλύτερες αποδόσεις από τις συμβατικές συσκευές μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική, εγγιώνται καθαρή και αθόρυβη λειτουργία, αποτελούν την οριστική λύση στα προβλήματα αποθήκευσης της

ηλεκτρικής ενέργειας, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πάρα πολλές εφαρμογές με πάρα πολλά πλεονεκτήματα και τέλος το εύρος της παραγόμενης ισχύος τους κυμαίνεται από λίγα watt μέχρι εκατοντάδες kilowatt, καθιστώντας την τεχνολογία αυτή ως μια από τις πιο ελπιδοφόρες για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών του καταναλωτή. Η τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου με ηλεκτρολύτη πολυμερικής μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων ή εν συντομία τύπου PEM έχει πρωταγωνιστικό ρόλο σε πάρα πολλές εφαρμογές συγκριτικά με τους υπόλοιπους ανταγωνιστικούς τύπους κυψελίδων καυσίμου και γι' αυτό η συγκεκριμένη τεχνολογία έγινε το επίκεντρο της διερεύνησης του 3^{ου} και 4^{ου} κεφαλαίου.

Δυο όμως είναι οι κυριότεροι παράγοντες που εμποδίζουν μέχρι στιγμής την μαζική παραγωγή και εμπορευματοποίηση των κυψελίδων καυσίμου τύπου PEM. Ο πρώτος είναι η μειωμένη αντοχή τους που διερευνάται στο 3^ο κεφάλαιο και ο δεύτερος είναι το αυξημένο κόστος τους που διερευνάται στο 4^ο και τελευταίο κεφάλαιο. Όσον αφορά την αντοχή έχουν καθοριστεί οι εξής στόχοι. Οι 5,000 ώρες για τα αυτοκίνητα, οι 20,000 ώρες για τα λεωφορεία και οι 40,000 ώρες συνεχούς και ανεμπόδιστης λειτουργίας για τις στάσιμες εφαρμογές. Τέλος, όσον αφορά το κόστος, ο στόχος που έχει τεθεί είναι τα 30 \$/kW παραγόμενης ισχύος.

Έτσι, με σκοπό την κατανόηση των παραγόντων που μειώνουν την αντοχή των κυψελίδων καυσίμου στο 3^ο κεφάλαιο διενεργείται μια βιβλιογραφική διερεύνηση των μηχανισμών υποβάθμισης των δομικών στοιχείων των κυψελίδων καυσίμου τύπου PEM και επίσης εξετάζονται οι μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί για τον μετριασμό αυτής της υποβάθμισης. Συγκεκριμένα, από το κεφάλαιο αυτό εξάγεται το συμπέρασμα ότι όλα τα εξαρτήματα μιας κυψελίδας καυσίμου υφίστανται υποβάθμιση και γι' αυτό είναι αναγκαία η λήψη μέτρων για την μείωση αυτής της υποβάθμισης που είναι και ο πρωταρχικός λόγος της μειωμένης αντοχής των κυψελίδων καυσίμου.

Αρχικά, ένας από τους μηχανισμούς υποβάθμισης της πολυμερικής μεμβράνης είναι η μηχανική αστοχία που οφείλεται κυρίως στην μηχανική καταπόνηση εξαιτίας των ανομοιομορφων τάσεων συμπίεσης, στην ανεπαρκή ύγρανση και στην διείσδυση των διάφορων μετάλλων που αποκολλώνται από τον καταλύτη και τους διπολικούς δίσκους. Στη συνέχεια, η μεμβράνη υφίσταται θερμική

υποβάθμιση, εξαιτίας κυρίως των θερμικών καταπονήσεων αλλά και των θερμικών κύκλων. Τέλος, υφίσταται χημική και ηλεκτροχημική υποβάθμιση, εξαιτίας της επιμόλυνσης από διάφορους μολυσματικούς παράγοντες και της προσβολής της από τις ελεύθερες ρίζες. Για να αντιμετωπιστεί η υποβάθμιση της αντοχής της μεμβράνης, έχει προταθεί και ως ένα βαθμό έχει επιτευχθεί ο επανασχεδιασμός της μεμβράνης έτσι ώστε να αντέχει σε όλους αυτούς τους μηχανισμούς, χωρίς να μεταβάλλονται όμως οι φυσικές και χημικές της ιδιότητες.

Το καταλυτικό στρώμα επίσης υφίσταται υποβάθμιση που έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της ενεργότητας και της αγωγιμότητας του, την μείωση της μεταφοράς μάζας των αντιδρώντων, την απώλεια της ανεκτικότητας του στο αναμορφωμένο καύσιμο και την μείωση της ικανότητας διαχείρισης του νερού. Οι επιπτώσεις αυτές οφείλονται κυρίως στην συσσωμάτωση και αποκράμáτωση του καταλύτη, στην διάβρωση του καταλυτικού υποστρώματος, στην μηχανική καταπόνηση που υφίσταται το ηλεκτρόδιο, στην επιμόλυνση από διάφορους μολυσματικούς παράγοντες και στην μεταβολή της υδροφοβικότητας, εξαιτίας της διάλυσης του Nafion ή του PTFE. Ωστόσο, στην παγκόσμια βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί συγκεκριμένες στρατηγικές μείωσης των παραπάνω φαινομένων, οι οποίες σχετίζονται με την τροποποίηση της δομής και των υλικών του καταλυτικού στρώματος, αλλά και με την μεταβολή των συνθηκών λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου, όπως συγκεκριμένα περιγράφεται στην ενότητα 3.5.3.2.

Στη συνέχεια, η υποβάθμιση που υφίσταται το στρώμα διάχυσης των αερίων έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της μεταφοράς μάζας μέσα από αυτό, τη μείωση της ικανότητας του να διαχειρίζεται το νερό και την απώλεια της αγωγιμότητας του. Οι επιπτώσεις αυτές οφείλονται αρχικά στην υποβάθμιση του υποστηρίγματος, στην μηχανική καταπόνηση που υφίσταται, στην μεταβολή της υδροφοβικότητας του και στην διάβρωση. Όμως βιβλιογραφικά δεν έχουν προταθεί στρατηγικές μείωσης αυτής της υποβάθμισης, κάτι που καθιστά αναγκαία την περεταίρω διερεύνηση αυτού του φαινομένου.

Τέλος, οι διπολικοί δίσκοι χάνουν την αγωγιμότητα τους και παραμορφώνονται ή ακόμα και σπάνε σαν αποτέλεσμα της διάβρωσης και της οξειδωσης, αλλά και των μηχανικών καταπονήσεων που υφίστανται. Επίσης, και οι

φλάντζες στεγανοποίησης αστοχούν μηχανικά για τους ίδιους λόγους. Για την αντιμετώπιση της υποβάθμισης των διπολικών δίσκων έχουν προταθεί αρκετές εναλλακτικές λύσεις, όπως η αντικατάσταση των ήδη υπαρχόντων υλικών και η θερμική και δομική επεξεργασία τους κ.α. Οι μέθοδοι μετριασμού της υποβάθμισης των διπολικών δίσκων περιγράφονται εκτενώς στο 3^ο κεφάλαιο.

Ένας όμως από τους σημαντικότερους παράγοντες που επηρεάζουν την λειτουργία των κυψελίδων καυσίμου είναι η επιμόλυνση των εξαρτημάτων τους από διάφορους μολυσματικούς παράγοντες. Έτσι κρίθηκε σκόπιμο να διεξαχθεί μια βιβλιογραφική ανασκόπηση των κυριότερων πηγών αυτών των παραγόντων, των επιπτώσεων της επίδρασης τους στα εξαρτήματα των κυψελίδων καυσίμου και των μεθόδων μείωσης αυτής της επιμόλυνσης. Από την ανάλυση αυτή φάνηκε ότι οι μολυσματικοί παράγοντες οφείλονται στις προσμείξεις που υπάρχουν στα αντιδρώντα αέρια και στο σύστημα τροφοδοσίας, αλλά και στην αποσύνθεση των βασικών εξαρτημάτων των κυψελίδων καυσίμου, ως αποτέλεσμα της υποβάθμισης τους.

Συγκεκριμένα, το μονοξείδιο του άνθρακα και το υδρόθειο που υπάρχει ως πρόσμειξη στο υδρογόνο οδηγεί σε μείωση της ενεργούς επιφάνειας του καταλύτη και κατά συνέπεια σε απώλεια της ενεργότητας του. Επίσης, το διοξείδιο του άνθρακα που υπάρχει τόσο στον αέρα όσο και στο καύσιμο, έχει ακριβώς την ίδια επίδραση εξαιτίας κυρίως της καταλυτικής μετατροπής του σε μονοξείδιο του άνθρακα. Η αμμωνία, που λειτουργεί σαν αέριος ιχνηθέτης στο υδρογόνο, προκαλεί μείωση της πρωτονιακής αγωγιμότητας της μεμβράνης και του ιονομερούς στο καταλυτικό στρώμα. Τα κατιόντα των μετάλλων που προέρχονται από τη διάβρωση των διπολικών δίσκων, προκαλούν προβλήματα στη διαχείριση του νερού, μείωση της μεταφοράς μάζας και της ιοντικής αγωγιμότητας της μεμβράνης. Τέλος, οι διάφοροι ατμοσφαιρικοί ρύποι έχουν σαν αποτέλεσμα την ενίσχυση της διάβρωσης της διάταξης ηλεκτροδίου μεμβράνης.

Η μελέτη όμως της λειτουργίας μιας κυψελίδας καυσίμου δεν θα ήταν δυνατή αν δεν είχαν αναπτυχθεί διάφορα διαγνωστικά εργαλεία. Τα εργαλεία αυτά μας βοηθούν στην αξιολόγηση της απόδοσης μιας κυψελίδας καυσίμου, στην βελτιστοποίηση της λειτουργίας της και στην κατανόηση των διαφόρων μηχανισμών που επιδρούν σε αυτή με αποτέλεσμα την υποβάθμιση της αντοχής της που

αναφέρθηκε προηγουμένως. Έτσι, με γνώμονα την ανάπτυξη ενός γνωστικού υπόβαθρου που θα βοηθήσει στην περεταίρω βελτιστοποίηση των συστημάτων αυτών, κρίθηκε σκόπιμη η παράθεση των κύριων μεθόδων και τεχνικών που έχουν αναπτυχθεί σε αυτή την κατεύθυνση, με έμφαση στις σημαντικότερες δυνατότητες και αδυναμίες της κάθε μιας. Τα διαγνωστικά εργαλεία αυτά χωρίστηκαν σε δύο ευρύτερες κατηγορίες. Τις ηλεκτροχημικές τεχνικές και τις χημικές και φυσικές μεθόδους. Μια εκτενής περιγραφή των μεθόδων αυτών δίνεται στην ενότητα 3.7.

Τέλος, στο 4^ο κεφάλαιο ο παράγοντας κόστος μπαίνει στο στόχαστρο αυτής της μελέτης. Ο κύριος παράγοντας που εμποδίζει την μείωση του κόστους των κυψελίδων καυσίμου είναι η ύπαρξη των πολύτιμων μετάλλων στο καταλυτικό στρώμα των ηλεκτροδίων. Το κυριότερο εξ αυτών είναι η πλατίνα, της οποίας το κόστος ανέρχεται σε περίπου 40 € ανά γραμμάριο και τα εκτιμώμενα αποθέματά της στους 28,000 τόνους. Έτσι με απλούς υπολογισμούς αν σκεφτούμε ότι μια κυψελίδα των 100kW, με τα σημερινά δεδομένα απαιτεί 100 γραμμάρια πλατίνας και υπολογίσουμε επίσης ότι στον πλανήτη μας θα παραχθούν περίπου 1.5 δισεκατομμύριο αυτοκίνητα τότε θα χρειαστούμε περίπου 150,000 τόνους πλατίνας, ποσότητα που ξεπερνά σε σημαντικό βαθμό τα εκτιμώμενα αποθέματα σε αυτό το πολύτιμο μέταλλο. Έτσι κρίνεται απαραίτητο να αναπτυχθούν νέοι ηλεκτροκαταλύτες με πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε πλατίνα ή ηλεκτροκαταλύτες χωρίς πλατίνα ή άλλα πολύτιμα μέταλλα, χωρίς όμως να μειώνεται η απόδοση και η αντοχή της κυψελίδας καυσίμου.

Στην κατεύθυνση αυτή έχουν αναπτυχθεί ανοδικοί ηλεκτροκαταλύτες με χαμηλή περιεκτικότητα σε πλατίνα, από κράματα πλατίνας με άλλα μέταλλα μετάπτωσης, εμφανίζοντας οξειδωτικές ιδιότητες αντίστοιχες ή και καλύτερες από αυτές των συμβατικών ηλεκτροδίων (Pt/C). Συγκεκριμένα, μέταλλα όπως το παλλάδιο, το ρουθίνιο, το βολφράμιο, ο κασσίτερος, το όσμιο, το ιρίδιο, το μαγνήσιο, το χρώμιο, ο χρυσός, ο άργυρος και το ρόδιο, έχουν χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή κραμάτων, έτσι ώστε να μειωθεί το συνολικό φορτίο σε πλατίνα και να αυξηθεί η αντοχή και η απόδοση της. Παράλληλα, έχουν αναπτυχθεί και καταλύτες χωρίς πλατίνα, από διάφορα καρβίδια μετάλλων, όπως το καρβίδιο του βολφραμίου ή του μολυβδαινίου. Όμως η απόδοση αυτών των καταλυτών είναι μέχρι

στιγμής πολύ μικρότερη από αυτή των συμβατικών καταλυτικών στρωμάτων. Εξαιρέση αποτελούν οι ανοδικοί καταλύτες ιριδίου-βαναδίου σε υπόστρωμα άνθρακα, οι οποίοι επιτυγχάνουν αποδόσεις 20% μεγαλύτερες από αυτές των συμβατικών ηλεκτροδίων και οι καταλύτες παλλαδίου σε υπόστρωμα άνθρακα που εμφανίζουν αποδόσεις 15% μικρότερες σε σχέση με αυτές των συμβατικών ηλεκτροδίων πλατίνας.

Όσον αφορά τους ηλεκτροκαταλύτες της καθόδου έχουν αναπτυχθεί κράματα με χαμηλή περιεκτικότητα σε πλατίνα και μέταλλα μετάπτωσης, όπως ο χαλκός, το κοβάλτιο, το χρώμιο και το νικέλιο που επιδεικνύουν 2 και 3 φορές υψηλότερη ενεργότητα σε σχέση με τον συμβατικό καταλύτη πλατίνας. Επιπλέον, με στόχο τη βελτίωση ενεργότητας της καθόδου ως προς την αναγωγή του οξυγόνου έχουν αναπτυχθεί και τριμεταλλικοί καταλύτες από πλατίνα και άλλα μέταλλα, όπως οι καταλύτες PtFeNi και PtFeCo, που επιδεικνύουν αρκετά καλές ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες. Τέλος, οι καταλύτες πυρήνα-κελύφους, όπως ο καταλύτης PtPd@Pt/C, ο καταλύτης Pt@Pd₂Co/C, ο καταλύτης Ni@Pt, ο καταλύτης Pt^{shell}-Au^{core} και ο καταλύτης Pd₃Fe@Pt/C έχουν επιδείξει καταλυτική ενεργότητα ως προς την αναγωγή του οξυγόνου μια τάξη μεγέθους υψηλότερη από τον συμβατικό καταλύτη πλατίνας.

Πέραν όμως, από τους καθοδικούς καταλύτες με χαμηλή περιεκτικότητα σε πλατίνα έχουν αναπτυχθεί και καθοδικοί καταλύτες χωρίς πλατίνα. Αυτοί χωρίζονται σε τρεις ευρύτερες κατηγορίες, που είναι οι μακροκυκλικές ενώσεις των μετάλλων μετάπτωσης με βάση την πορφυρίνη, τα μεταλλικά καρβίδια, νιτρίδια και οξειδία (FeC_x, MnO_x), και οι χαλκογεννίτες μετάλλων μετάπτωσης με βάση το ρουθένιο (Mo₄Ru₂Se₈, Ru_xSe_y, RuN_x). Τα ηλεκτρόδια αυτά είναι σχετικά πρόσφατα και γι' αυτό χρειάζεται περεταίρω διερεύνηση των ηλεκτροκαταλυτικών ιδιοτήτων τους. Γενικά βέβαια επιδεικνύουν ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες αντίστοιχες με αυτές των συμβατικών ηλεκτροδίων, αλλά η ενεργότητα τους είναι αρκετά μικρότερη.

Τέλος, η μείωση του φορτίου της πλατίνας δεν θα ήταν δυνατή αν δεν είχαν αναπτυχθεί και οι κατάλληλες μέθοδοι παρασκευής των καταλυτικών αυτών στρωμάτων, που θα εγγυώνται την αποτελεσματική μείωση του φορτίου της πλατίνας και την αύξηση της αξιοποίησης αυτής, χωρίς να μειώνεται η συνολική απόδοση και η αντοχή της κυψελίδας καυσίμου. Έτσι, στο τέλος του 4^{ου} κεφαλαίου περιγράφονται

οι πιο πρόσφατες μέθοδοι παρασκευής ηλεκτροκαταλυτών με χαμηλή περιεκτικότητα σε πλατίνα. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης αυτής περιγράφονται εκτενώς στην ενότητα 4.5 και 4.6 του 4^{ου} κεφαλαίου.

Συμπερασματικά, η μελέτη αυτή είχε σαν στόχο την πρόταση ενός νέου ενεργειακού συστήματος, πολύ πιο αποδοτικού από το συμβατικό, που θα βασίζεται στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας για την παραγωγή υδρογόνου, το οποίο στη συνέχεια θα αξιοποιείται όπου αυτό είναι δυνατό για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος μέσω των κυψελίδων καυσίμου τύπου PEM, για την κάλυψη των ενεργειακών μας αναγκών. Σαφέστατα υπάρχουν πολλοί παράγοντες που εμποδίζουν αυτή τη μετάβαση και γι' αυτό η εργασία αυτή είχε σαν στόχο να τους αναδείξει και να διεξάγει μια βιβλιογραφική ανασκόπηση των τελευταίων εξελίξεων σε κάθε τομέα του ενεργειακού αυτού συστήματος ξεχωριστά, αλλά και επίσης να τονίσει τις προοπτικές που υπάρχουν για την περεταίρω βελτιστοποίηση των συστημάτων αυτών.