

Η λειτουργία των Κυψελών Μembrάνης Ανταλλαγής Πρωτονίων (PEM)

Λόγω της μεγάλης αναγνώρισης που έχει η τεχνολογία του υδρογόνου κρίνεται σκόπιμη η λεπτομερέστερη ανάλυση του μηχανισμού παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στο εσωτερικό της κυψέλης υδρογόνου και ειδικότερα στις κυψέλες με Μembrάνη Ανταλλαγής Πρωτονίων οι οποίες και πρόκειται να χρησιμοποιηθούν αρκετά σύντομα στα συστήματα ηλεκτροπαραγωγής μικρής και μέσης κλίμακας.

Αναλύοντας λοιπόν μια κυψέλη τύπου PEM στα βασικά συστατικά της, διαπιστώνουμε ότι ο πυρήνας της κυψέλης είναι η ηλεκτρολυτική ημιπερατή της μεμβράνη. Πρόκειται λοιπόν για ένα σχετικά λεπτό φιλμ κατασκευασμένο από πολυμερές υλικό το οποίο χωρίζει ουσιαστικά την κυψέλη σε 2 ανεξάρτητους χώρους, οι οποίοι επικοινωνούν επιλεκτικά μεταξύ τους. Η περιγραφή λοιπόν της λειτουργίας αυτών των κυψελών καυσίμου δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί εάν δεν αναλυθεί η δομή και η λειτουργία της ίδιας της ηλεκτρολυτικής μεμβράνης.

Η ηλεκτρολυτική μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων

Ηλεκτρολύτης ονομάζεται η ουσία (ή χημική ένωση) εκείνη η οποία έχει την ιδιότητα να διασπάται σε θετικά και αρνητικά ιόντα, όταν διαλυθεί σε κάποιο διαλύτη όπως είμαι π.χ. το νερό. Το διάλυμα του ηλεκτρολύτη παρουσιάζει ηλεκτρική αγωγιμότητα η οποία οφείλεται στην ύπαρξη θετικών και αρνητικών ιόντων. Έτσι λοιπόν το απιονισμένο (καθαρό) νερό είναι ηλεκτρικός μονωτής, ενώ το κοινό νερό είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού λόγω της ύπαρξης διαλυμένων αλάτων στο εσωτερικό του. Ο ηλεκτρολύτης ωστόσο στις κυψέλες τύπου PEM δεν είναι κάποιο υγρό διάλυμα αλλά ένα ειδικό πλαστικό φύλλο πολυμερούς το οποίο λαμβάνει συνήθως τη γενική ονομασία *ηλεκτρολυτική μεμβράνη*.

Στις κυψέλες υδρογόνου τύπου PEM χρησιμοποιούνται διάφορων ειδών μεμβράνες οι οποίες διαφέρουν οπτικά και ποιοτικά μεταξύ τους ανάλογα με τον κατασκευαστή της καθεμίας. Κυρίαρχη ωστόσο θέση στην αγορά των κυψελών καυσίμου κατέχουν οι μεμβράνες της Γαλλικής εταιρίας DuPont. Οι ηλεκτρολυτικές αυτές μεμβράνες μοιάζουν οπτικά με το πλαστικό φιλμ συσκευασίας των τροφίμων, ωστόσο η χημική τους σύσταση είναι τελείως διαφορετική. Το πολυμερές αυτό υλικό ονομάζεται Nafion™ και η

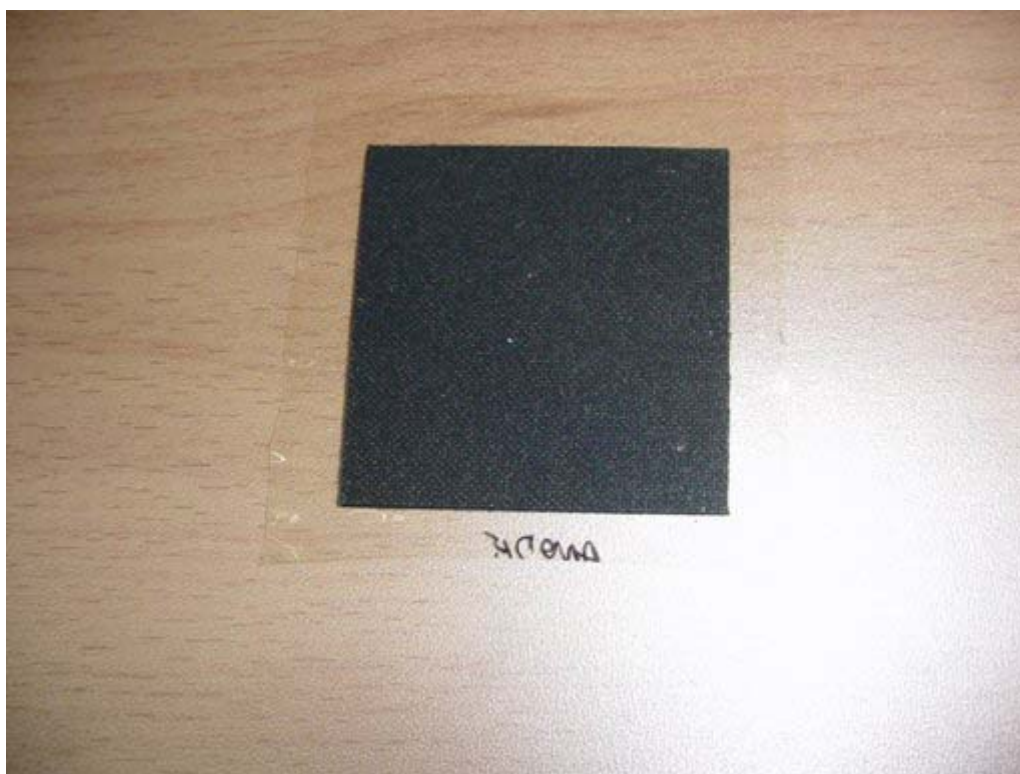
χημική του σύσταση καθώς και ο τρόπος παρασκευής του είναι κατοχυρωμένος παγκόσμια από την εταιρία DuPont.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται ο χημικός τύπος του Nafion™ καθώς επίσης και ορισμένες επεξηγήσεις σχετικά με τις ιδιαίτερες ιδιότητες που δημιουργούν ορισμένα από τα συστατικά του.

$ \begin{array}{c} -\text{CF}_2-\text{CF}-\text{CF}_2- \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CF}_2 \\ \\ \text{CF}-\text{CF}_3 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CF}_2 \\ \\ \text{CF}_2 \\ \\ \text{SO}_3^- \text{H}^+ \end{array} $	Οι πολυμερείς ηλεκτρολυτικές μεμβράνες είναι στερεά οργανικά πολυμερή (συνήθως poly[perfluorosulfonic]acid). Ένα τυπικό πολυμερές αυτής της κατηγορίας, όπως είναι και το Nafion™ αποτελείται από τις παρακάτω κύριες χημικές "περιοχές": • Την φθοριοκαρβονική χημική "ραχοκοκαλιά" της οποίας η δομή μοιάζει με αυτή του Teflon™ κατά μήκος της οποίας παρατηρούνται εκατοντάδες επαναλαμβανόμενα τμήματα: $-\text{CF}_2-\text{CF}-\text{CF}_2-$ • Τις πλευρικές χημικές αλυσίδες $(-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)$ οι οποίες συνδέουν τη μοριακή "ραχοκοκαλιά" του πολυμερούς με την τρίτη περιοχή. • Τα ιοντικά τμήματα τα οποία αποτελούνται από τα θετικά και αρνητικά ιόντα θειώδους οξέως (SO_3^-, H^+). Τα αρνητικά ιόντα (θειικές ρίζες) παραμένουν μονίμως προσκολλημένα στις πλευρικές χημικές αλυσίδες του μορίου χωρίς δυνατότητα μετακίνησης. Ωστόσο όταν αυξηθεί η υγρασία της μεμβράνης λόγω απορρόφησης νερού, τα ιόντα υδρογόνου αποκτούν τη δυνατότητα κίνησης. Η μετακίνηση λοιπόν των ιόντων πραγματοποιείται από τη διαπίδυση θετικών ιόντων υδρογόνου μεταξύ των θειικών ριζών στο εσωτερικό της μεμβράνης. Συνεπώς το ενυδατωμένο αυτό πολυμερές αποτελεί εξαιρετικό αγωγό πρωτονίων
---	--

Γενικά οι ηλεκτρολυτικές μεμβράνες παράγονται σε φύλλα πάχους 50 – 175 μικρόμετρα (μm), περίπου δηλαδή όσο είναι το πάχος 3-4 σελίδων χαρτιού. Κατά τη λειτουργία τους υπόκεινται σε έντονη ύγρανση έτσι ώστε

αποκτήσουν πρωτονική αγωγιμότητα. Μια σημαντικότερη ιδιαιτερότητα των μεμβρανών αυτών, έγκειται στο γεγονός ότι η επαφή τους με το νερό δεν προκαλεί απελευθέρωση αρνητικών ιόντων, όπως συμβαίνει στους περισσότερους κοινούς ηλεκτρολύτες. Αντίθετα, τα αρνητικά ιόντα παραμένουν ακλόνητα συνδεδεμένα στο χημικό πλέγμα του μακρομορίου ενώ ελευθερώνονται τα θετικά φορτισμένα ιόντα υδρογόνου.



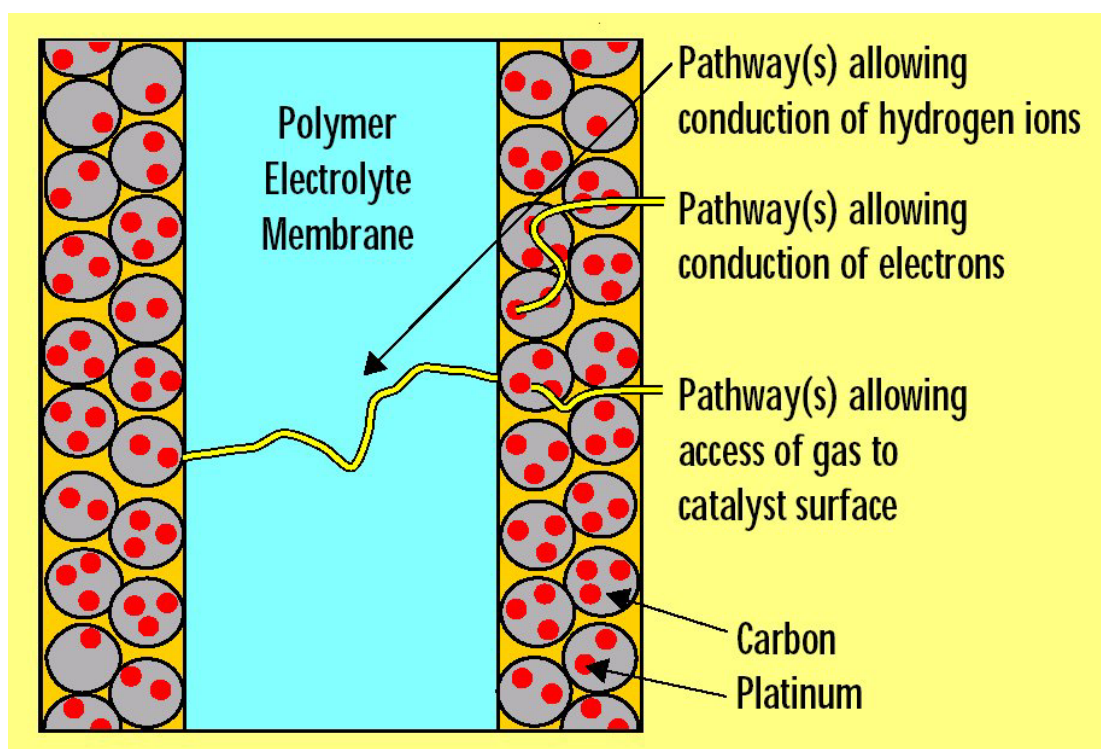
Εικόνα 22: Μembrάνη κυψέλης PEM (πηγή: Tropical)

Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι η φορά της κίνησης των ιόντων υδρογόνου (πρωτονίων) είναι μονόδρομη με φορά από την άνοδο προς την κάθοδο. Αυτή δε η μονόδρομη πορεία είναι και ο βασικότερος παράγοντας που επιτρέπει τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου για την παραγωγή ηλεκτρικής τάσης.

Εκτός όμως από τις ιδιαίτερες χημικές του ιδιότητες, το πολυμερές υλικό των ηλεκτρολυτικών μεμβρανών παρουσιάζει σημαντικότερες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες οι οποίες επιτρέπουν τελικά τη λειτουργία ολόκληρης της κυψέλης καυσίμου. Τα οργανικά λοιπόν αυτά πολυμερή υλικά όπως είναι το Nafion™ βασίζονται στο Teflon™ το οποίο τα καθιστά αρκετά ανθεκτικά στις διάφορες καταπονήσεις παρά το πολύ μικρό τους πάχος και την ελάχιστη

μάζα τους. Το γεγονός αυτό της αυξημένης μηχανικής αντοχής είναι πολύ σημαντικό για τη σωστή και αξιόπιστη λειτουργία της κυψέλης.

Επιπλέον, παρά το ότι το πάχος των ηλεκτρολυτικών μεμβρανών είναι μερικές δεκάδες μικρόμετρα, αποτελούν άριστης ποιότητας διαχωριστές αερίων. Είναι λοιπόν απολύτως αδιαπέραστα από τα αέρια με αποτέλεσμα να μπορούν να λειτουργήσουν και σαν διαχωριστικά τοιχώματα στο εσωτερικό της κυψέλης επιτυγχάνοντας τον πλήρη διαχωρισμό του αερίου υδρογόνου (καύσιμο) από τον αέρα (οξειδωτικό) επιτρέποντας την ομαλή και αποδοτική λειτουργία της κυψέλης.



Εικόνα 23

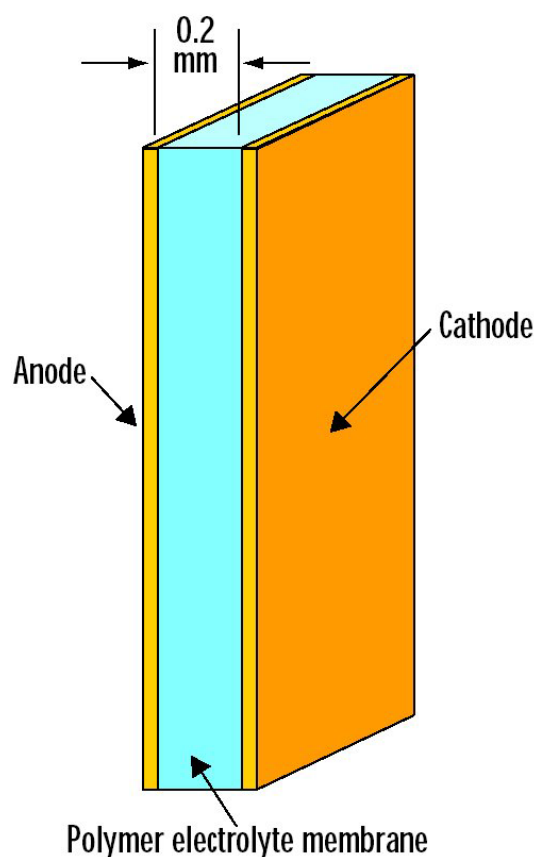
Παρά το γεγονός ότι οι ηλεκτρολυτικές μεμβράνες είναι πολύ καλοί αγωγοί πρωτονίων, ειδικά όταν υγρανθούν, είναι κακοί αγωγοί των ηλεκτρονίων κάτω από οποιοσδήποτε συνθήκες. Η παρουσία τους λοιπόν στο εσωτερικό της κυψέλης με τη μορφή διαχωριστικού τοιχώματος επιτρέπει και την αποτελεσματική ηλεκτρική μόνωση των δυο πόλων της κυψέλης. Έτσι λοιπόν οι δυο περιοχές της κυψέλης που εμφανίζουν διαφορά δυναμικού δεν μπορούν να εξισορροπήσουν τη διαφορά φορτίου τους παρά μόνο μέσω της σύνδεσής τους με κάποιο εξωτερικό κύκλωμα. Η τελευταία αυτή φυσική ιδιότητα των οργανικών ηλεκτρολυτικών μεμβρανών, καθώς και όλες οι

προαναφερθείσες ιδιότητες δείχνουν καθαρά πόσο μοναδικά είναι τα χαρακτηριστικά αυτών των πολυμερών και σε πόσο μεγάλο βαθμό καθορίζουν τη λειτουργία ολόκληρης της διάταξης.

Τα ηλεκτρόδια

Σε όλες τις ηλεκτροχημικές διεργασίες, πραγματοποιούνται χημικές αντιδράσεις σε δυο συγκεκριμένα σημεία των διατάξεων, στην άνοδο και την κάθοδο. Τα δυο αυτά σημεία διαχωρίζονται από τον ηλεκτρολύτη, ο οποίος στην περίπτωση των κυψελών καυσίμου είναι η οργανική πολυμερής μεμβράνη.

Κατά τη φάση της πρώτης ημι-αντίδρασης η οποία πραγματοποιείται στην άνοδο το αέριο υδρογόνο διασπάται σε θετικά ιόντα (πρωτόνια) και αρνητικά ιόντα (ηλεκτρόνια). Τα θετικά ιόντα, εκμεταλλευόμενα τις ιδιαίτερες φυσικές και χημικές ιδιότητες της μεμβράνης οι οποίες αναφέρθηκαν παραπάνω, άγονται μέσω της *πρωτονικά αγωγίμης* μεμβράνης στην περιοχή της καθόδου. Αντίστοιχα, τα αρνητικά ιόντα διαρρέουν το εξωτερικό κύκλωμα και κινούνται αντίστοιχα προς την κάθοδο.



Membrane/electrode assembly

Εικόνα 24: Τα ηλεκτρόδια προσκολλημένα στα πλευρά της μεμβράνης

Όλη η διαδικασία ολοκληρώνεται με την πραγματοποίηση της 2^{ης} ημιαντίδρασης η οποία πραγματοποιείται στην κάθοδο. Εκεί το οξυγόνο του αέρα του περιβάλλοντος εισερχόμενο στο εσωτερικό της κυψέλης, ενώνεται με τα ελεύθερα ιόντα υδρογόνου και σχηματίζει μόρια νερού καθώς και περίσσεια ενέργειας που αποβάλλεται υπό μορφή θερμότητας. Οι παραπάνω αντιδράσεις υπό κανονικές συνθήκες θα πραγματοποιούνταν με πολύ αργούς ρυθμούς στη θερμοκρασία των 80 °C περίπου που λειτουργεί μια κυψέλη PEM. Για την επιτάχυνσή λοιπόν των ηλεκτροχημικών διεργασιών επιστρατεύονται ορισμένοι καταλύτες οι οποίοι τοποθετούνται με τη μορφή επιχρισμάτων ή ιχνοστοιχείων τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο. Το στοιχείο που καταλύει καλύτερα τις παραπάνω αντιδράσεις είναι η πλατίνα (ιριδιούχος λευκόχρυσος), το υψηλότερο κόστος του οποίου αυξάνει τελικά και το τελικό κόστος παραγωγής των κυψελών PEM.

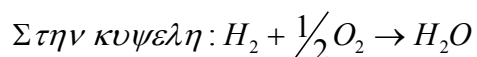
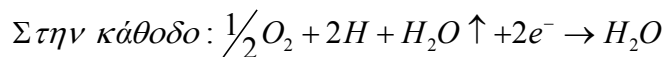
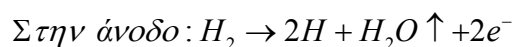


Εικόνα 25: Ηλεκτρόδιο πειραματικής κυψέλης (πηγή: Tropical)

Συνοψίζοντας λοιπόν μπορούμε να πούμε ότι τα τελικά προϊόντα όλων των ηλεκτροχημικών διεργασιών στο εσωτερικό της κυψέλης είναι: η ηλεκτρική ενέργεια, το νερό και η εκπεμπόμενη θερμότητα. Το παραγόμενο νερό, στη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης βρίσκεται ταυτόχρονα σε αέρια και υγρή κατάσταση, ωστόσο απομακρύνεται από το εσωτερικό της κυψέλης με τη βοήθεια του ρεύματος αέρα που εισέρχεται από την κάθοδο. Η παραγωγή θερμότητας ωστόσο, στην περιοχή της καθόδου δημιουργεί ορισμένα προβλήματα στη λειτουργία της κυψέλης αφού τείνει να αυξήσει τη θερμοκρασία της όλης διάταξης, κάτι το οποίο θα μπορούσε να λειτουργήσει αρνητικά όσον αφορά την απόδοση. Επομένως είναι απαραίτητο ένα σύστημα ψύξης της κυψέλης το οποίο θα είναι σε θέση να διατηρεί τη θερμοκρασία της διάταξης σταθερή στους 80 °C.

Ο ηλεκτροχημικός μηχανισμός

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στο εσωτερικό της κυψέλης υδρογόνου τύπου PEM είναι οι εξής:

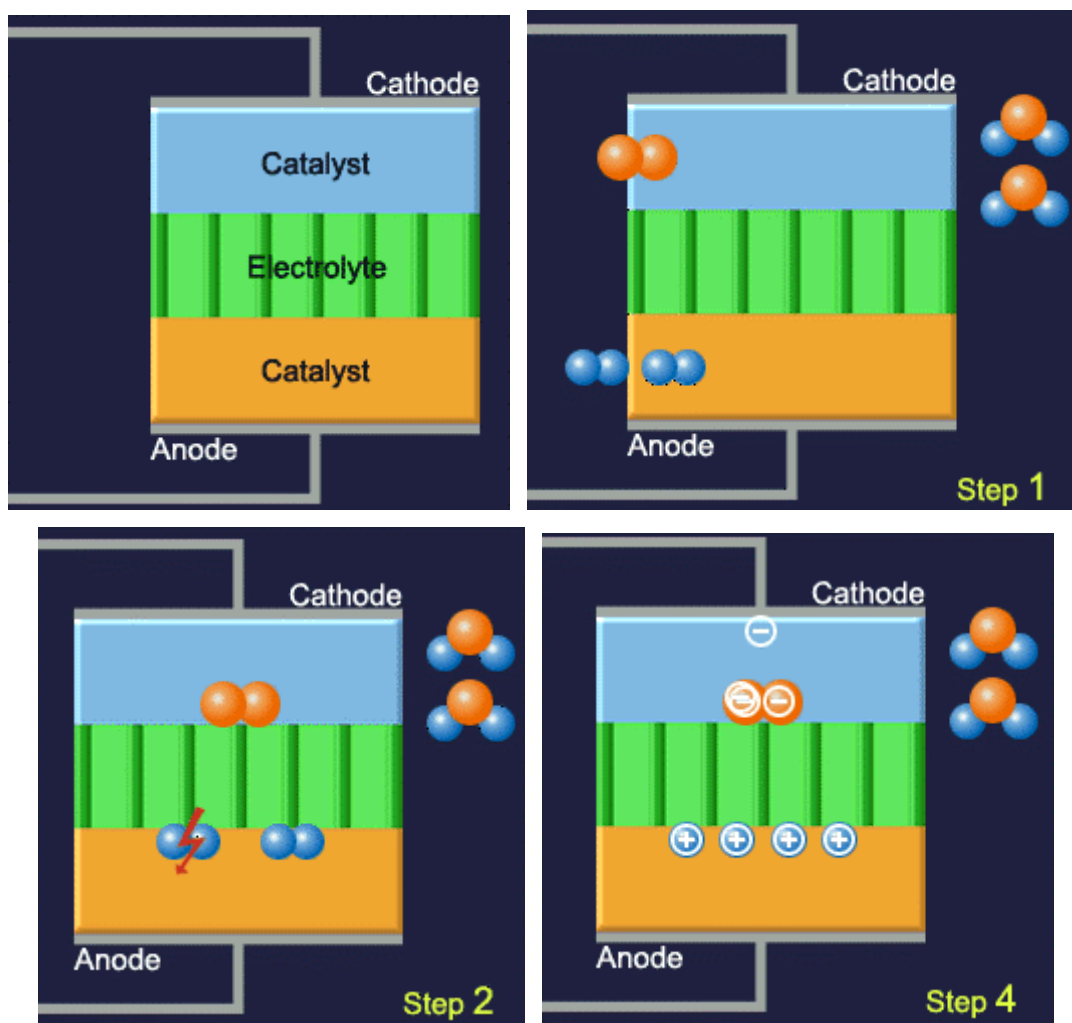


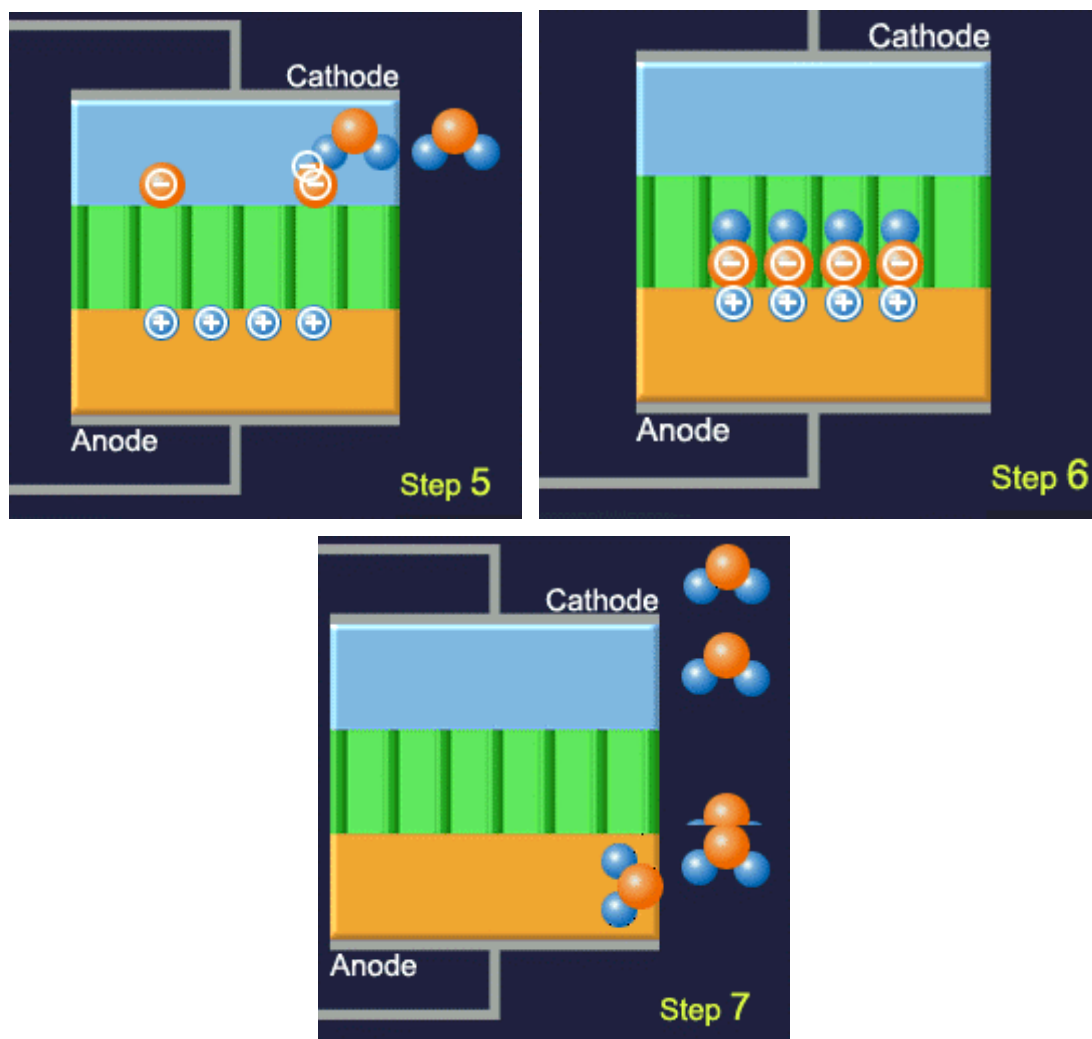
Ο γενικότερος ηλεκτροχημικός μηχανισμός των αντιδράσεων σε κάθε ένα από τα ηλεκτρόδια είναι αρκετά περίπλοκος και επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες. Στην περιοχή της ανόδου, το αέριο υδρογόνο (H_2) διαχέεται διαμέσου του ηλεκτροδίου ακολουθώντας τυχαίες διαδρομές στο εσωτερικό του πορώδους υλικού που αποτελεί το υλικό της ανόδου. Αυτή η πορεία του αερίου συνεχίζεται έως ότου τα μόρια του υδρογόνου να δεσμευθούν από τα ίχνη του καταλύτη (πλατίνα) που βρίσκονται διάσπαρτα στο εσωτερικό της ανόδου. Εκεί λοιπόν πραγματοποιείται η διάσπαση των μορίων του υδρογόνου σε θετικά ιόντα τα οποία και προσκολλώνται στον καταλύτη απελευθερώνοντας από ένα ηλεκτρόνιο. Στο σημείο αυτό γίνεται και ο διαχωρισμός των δύο υποατομικών αυτών στοιχείων. Το ηλεκτρόνιο διατρέχει το ηλεκτρικό κύκλωμα θέτοντάς το σε λειτουργία, ενώ το θετικό ιόν απορροφάται από την μεμβράνη και περνά στην περιοχή της καθόδου.

Στην περιοχή τώρα της καθόδου πραγματοποιείται μια αρκετά πολύπλοκη και σε μεγάλο βαθμό “ανεξερεύνητη” αντίδραση κατά την οποία το οξυγόνο του εισερχόμενου στην κάθοδο αέρα ενώνεται με τα θετικά ιόντα υδρογόνου και στη συνέχεια απορροφά ελεύθερα ηλεκτρόνια από το ηλεκτρικό κύκλωμα δημιουργώντας τελικά μόρια καθαρού νερού. Η διαδικασία αυτή είναι για πολλούς η αχίλλειος πτέρνα του όλου συστήματος αφού παρουσιάζει ορισμένα αρκετά σοβαρά μειονεκτήματα. Πρώτο και βασικότερο μειονέκτημα είναι η ταχύτητα της αντίδρασης σχηματισμού νερού. Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται 100 φορές πιο αργά από την αντίδραση που πραγματοποιείται στην άνοδο. Το αποτέλεσμα αυτής της διαφοράς ταχυτήτων είναι η δραματική μείωση του ολικού βαθμού απόδοσης της διάταξης. Επιπλέον, σύμφωνα με πειραματικά εργαστηριακά δεδομένα, ο μοναδικός καταλύτης που μπορεί να επιτύχει μια αποδεκτή ταχύτητα πραγματοποίησης των σχετικών αντιδράσεων στα ηλεκτρόδια των κυψελών

PEM είναι η πλατίνα. Κάθε προσπάθεια αλλαγής του καταλύτη οδήγησε είτε στην ελαχιστοποίηση της ταχύτητας των αντιδράσεων, μηδενίζοντας ουσιαστικά το βαθμό απόδοσης, είτε οδήγησε σε μεγάλη αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας με αποτέλεσμα την καταστροφή της μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων.

Το σύνολο λοιπόν της ερευνητικής προσπάθειας σήμερα έχει επικεντρωθεί στην εύρεση οικονομικότερου και αποδοτικότερου καταλύτη, καθώς και στην επιτάχυνση των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται στην κάθοδο της κυψέλης PEM. Είναι όμως γεγονός πως η έως τώρα έρευνα δεν είχε σπουδαία αποτελέσματα και η πλατίνα εξακολουθεί να αποτελεί τον καλύτερο καταλύτη για τη λειτουργία των PEM. Αξίζει ωστόσο να παρουσιαστούν συνοπτικά οι διάφορες παράμετροι και ιδιαιτερότητες που καθιστούν τον συγκεκριμένο καταλύτη τόσο “μοναδικό”.



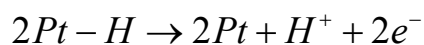
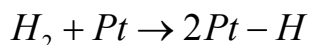


Εικόνα 26: Διαδοχικές φάσεις λειτουργίας των κυψελών υδρογόνου

Καταλύτης από Πλατίνα

Όπως σημειώθηκε παραπάνω, οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις της κυψέλης υδρογόνου μπορούν πρακτικά να πραγματοποιηθούν μόνο στην επιφάνεια του πλατινένιου καταλύτη. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη μοναδικότητα που παρουσιάζουν οι χημικές ιδιότητες τη πλατίνας, η οποία μπορεί να αντιδράσει πολύ ικανοποιητικά με άτομα H και O και να προκαλέσει την ένωση τους, ενώ την ίδια στιγμή απελευθερώνει επιλεκτικά ορισμένα στοιχεία έτσι ώστε να δημιουργηθούν τελικά τα αναμενόμενα προϊόντα. Για παράδειγμα, στην περιοχή της ανόδου η παρουσία πλατίνας απαιτείται για την αποσύνδεση των ατόμων H από το μόριο και την επιτάχυνση της διαδικασίας δημιουργίας ιόντων και ελεύθερων ηλεκτρονίων. Στη συνέχεια ωστόσο η παρουσία καταλύτη από πλατίνα επιτρέπει την απελευθέρωση των

δεσμευμένων ατόμων υδρογόνου υπό τη μορφή θετικών ιόντων τα οποία τελικά και θα διέλθουν από τη μεμβράνη.



Ο δεσμός δηλαδή που αναπτύσσεται ανάμεσα στον καταλύτη και τα μόρια του υδρογόνου είναι αρκετά δυνατός ώστε να επιτευχθεί η διάσπαση του μορίου, αλλά και τόσο ασθενής ώστε να είναι σε θέση να απελευθερώσει στη συνέχεια τα ιόντα υδρογόνου. Αυτή η ιδανική λειτουργική ισορροπία καθιστά την πλατίνα τον τέλειο καταλύτη για αυτή την ηλεκτροχημική διεργασία.

Ωστόσο η τιμή της πλατίνας είναι ιδιαίτερα αυξημένη οπότε πολλοί ερευνητές καταβάλλουν σημαντικές προσπάθειες να μειώσουν όσο γίνεται την ποσότητα πλατίνας στις κυψέλες υδρογόνου. Το σκεπτικό λοιπόν είναι να αυξηθεί όσο περισσότερο γίνεται η καταλυτική επιφάνεια της πλατίνας, για δεδομένη μάζα καταλύτη. Το αποτέλεσμα των εργασιών πάνω σε αυτό το πρόβλημα έχει οδηγήσει στην κατασκευή γραφιτούχων ηλεκτροδίων τα οποία έχουν πορώδη δομή και είναι εμπλουτισμένα με ίχνη καταλύτη στο εσωτερικό τους. Το μέσο μέγεθος των ιχνών πλατίνας στα ηλεκτρόδια είναι περίπου 2nm και δεδομένης της πορώδους δομής των ηλεκτροδίων, η ενεργή επιφάνεια του καταλύτη είναι τεράστια. Την ίδια στιγμή η μάζα του καταλυτικού στοιχείου είναι πάρα πολύ μικρή, ενώ δεν επηρεάζεται καθόλου και η καλή λειτουργία των ηλεκτροδίων.

Σημαντικό ρόλο στη διατήρηση των καλών χαρακτηριστικών λειτουργίας των ηλεκτροδίων παίζει το γεγονός ότι τόσο το ίδιο το ηλεκτρόδιο όσο και ο καταλύτης είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού και δεν αυξάνουν τις τιμές ηλεκτρικής αντίστασης στο κύκλωμα. Επίσης η πορώδης μορφή του ηλεκτροδίου επιτρέπει τη διέλευση των αερίων στο εσωτερικό του αυξάνοντας ακόμα περισσότερο την τελική ενεργή επιφάνεια κατάλυσης.

Ένα άλλο πρόβλημα που αντιμετωπίζεται στη λειτουργία των κυψελών PEM με καταλύτη από πλατίνα είναι η ευαισθησία του καταλύτη στις μολύνσεις. Η καταλυτική δράση δηλαδή της πλατίνας μειώνεται δραματικά από την ύπαρξη διαφόρων προσμίξεων και άλλων ουσιών στο καύσιμο υδρογόνο. Όταν λοιπόν το καύσιμο δεν είναι απολύτως καθαρό (καθαρότητα

της τάξης του 99%), οι διάφορες προσμίξεις επικάθονται στην επιφάνεια του καταλύτη και εμποδίζουν τη δημιουργία δεσμών με τα άτομα του υδρογόνου. Εντατικές έρευνες γίνονται για την ανακάλυψη ή ανάπτυξη νέων καταλυτικών ουσιών με παρεμφερή καταλυτική δράση οι οποίες ωστόσο δεν θα επηρεάζονται από τη διαχείριση μη καθαρού καυσίμου υδρογόνου.

Έλεγχος της υγρασίας στην κυψέλη PEM

Σύμφωνα με τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που περιγράφουν τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό της κυψέλης, το τελικό προϊόν της διαδικασίας παραγωγής ενέργειας είναι το νερό. Οι παραγόμενες ποσότητες νερού παρασύρονται από το ρεύμα αέρα που εισέρχεται στην κυψέλη με σκοπό να οξειδώσει το καύσιμο υδρογόνο. Ωστόσο έχει παρατηρηθεί ότι η κυψέλη έχει ανάγκη ορισμένες ποσότητες νερού υπό μορφή υγρασίας για να διατηρεί την αποδοτικότητά της. Μάλιστα η ποσότητα της υγρασίας που πρέπει να υπάρχει στο εσωτερικό της κυψέλης πρέπει να είναι αυστηρά καθορισμένη και να μην υπερβαίνει ορισμένα όρια. Αξίζει δε να σημειωθεί πως απαιτείται εφύγρανση τόσο στο εισερχόμενο καύσιμο όσο και στον εισερχόμενο αέρα (οξειδωτικό). Η παρουσία αυτή της υγρασίας και από τις 2 πλευρές της ηλεκτρολυτικής μεμβράνης διατηρεί ολόκληρη τη μεμβράνη ελαφρώς ενυδατωμένη έτσι ώστε να επιτυγχάνονται οι απαραίτητες χημικές και φυσικές τις ιδιότητες.

Στη περίπτωση ελάττωσης της υγρασίας στο εσωτερικό της κυψέλης, εμποδίζεται η πρωτονική αγωγιμότητα της μεμβράνης με αποτέλεσμα την αδυναμία των ιόντων υδρογόνου να τη διαπεράσουν. Το αποτέλεσμα αυτής της δυσλειτουργίας είναι η πτώση της απόδοσης της κυψέλης που εμφανίζεται ως πτώσης στη τάση μεταξύ ανόδου και καθόδου.

Αντίθετα στην περίπτωση υπερβολικής υγρασίας στην κυψέλη, παρουσιάζεται το φαινόμενο της “υπερχείλισης” της κυψέλης. Το οξυγόνο δηλαδή του εισερχόμενου αέρα δεν είναι σε θέση να έρθει σε επαφή με τα ίχνη του καταλύτη έτσι ώστε να προβεί στην οξείδωση του καυσίμου, αφού εμποδίζεται από την παρουσία του νερού. Το φαινόμενο της “υπερχείλισης” προκαλείται από τη μειωμένη ροή αέρα στην κάθοδο. Αν λοιπόν το σύστημα ελέγχου της υγρασίας της κυψέλης μειώσει την παροχή αέρα στην κάθοδο,

τότε ο εισερχόμενος αέρας αδυνατεί να απομακρύνει ικανή ποσότητα υδρατμών και νερού από το εσωτερικό της κυψέλης.

Από τα παραπάνω φαίνεται πόσο σημαντική είναι η σωστή διαχείριση του νερού στα διαμερίσματα της κυψέλης αλλά και πάνω στην επιφάνεια της μεμβράνης. Πάρα πολλοί ερευνητές καθώς και επιστημονικά εργαστήρια ασχολούνται με τη δημιουργία ολοκληρωμένων συστημάτων ελέγχου της υγρασίας, τα οποία θα μπορούν να διατηρούν τις κυψέλες σε άριστη λειτουργία ανεξαρτήτως της ηλεκτρικής ισχύος που παράγουν. Τα συστήματα αυτά αποτελούνται από διάφορους αισθητήρες και επενεργητές (actuators) οι οποίοι ελέγχονται από ισχυρά ηλεκτρονικά κυκλώματα. Ο βαθμός επενέργειας και διόρθωσης των συστημάτων αυτών παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην καλή λειτουργία της κυψέλης, αφού θεωρητικά οι διακυμάνσεις της υγρασίας θα πρέπει να είναι ελάχιστες και η διάρκεια της μεταβολής ταχύτατη έτσι ώστε να “μηδενιστούν” ουσιαστικά τα διαστήματα όπου η κυψέλη θα λειτουργεί κάτω από μη ιδανικές συνθήκες.

Συναρμολόγηση της Κυψέλης PEM

Κατασκευαστικά στοιχεία

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

Η εξέλιξη του πυρήνα της κυψέλης, του τμήματος δηλαδή μεμβράνης-ηλεκτροδίων πέρασε από αρκετά στάδια, κατά τα οποία αναπτύχθηκαν αρκετές “γενεές” μεμβρανών-ηλεκτροδίων. Οι αρχικές διατάξεις κατασκευάστηκαν κατά τη δεκαετία του '60 με σκοπό να τοποθετηθούν στις διαστημικές αποστολές του προγράμματος Gemini. Οι κυψέλες που

κατασκευάστηκαν τότε περιείχαν 4mg πλατίνας (Pt) ανά τετραγωνικό εκατοστό της επιφάνειας της μεμβράνης. Η σημερινή τεχνολογία διαφέρει από κατασκευαστή σε κατασκευαστή, αλλά γενικότερα κατασκευάζονται κυψέλες που περιέχουν περίπου 0.5mg Pt/cm² διατηρώντας αμείωτα τα λειτουργικά στοιχεία των κυψελών. Σε εργαστηριακό δε επίπεδο κατασκευάζονται διατάξεις μεμβράνης-ηλεκτροδίων οι οποίες χρησιμοποιούν ποσότητες καταλύτη της τάξης του 0.15mg Pt/cm². Αν υπολογίσουμε λοιπόν έναν δείκτη απόδοσης της κυψέλης ο οποίος να συνδέει το παραγόμενο ρεύμα με τη χρησιμοποιούμενη μάζα καταλύτη παρατηρούμε ότι την εποχή που κατασκευάζονταν οι κυψέλες των Gemini η απόδοση ήταν περίπου 0.5 A/mg Pt (Ampere ανά χιλιοστό του γραμμαρίου χρησιμοποιούμενης πλατίνας). Σήμερα η τιμή του αντίστοιχου δείκτη απόδοσης έχει φτάσει την τιμή των 15 A/mg Pt ^[5].

Το σύστημα μεμβράνης-ηλεκτροδίων παρουσιάζει μεταβολές στο πάχος του ανάλογα με την εταιρεία κατασκευής και τη μέθοδο που χρησιμοποιεί. Γενικά πάντως το πάχος του καταλυτικού στρώματος εξαρτάται άμεσα από την ποσότητα πλατίνας που χρησιμοποιείται κατά την κατασκευή. Για επιφάνειες ηλεκτροδίων με περιεκτικότητα καταλύτη της τάξης του 0.15 mg Pt/cm² το πάχος της επιφάνειας είναι περίπου 10μm. Το συνολικό πάχος της ηλεκτρολυτικής μεμβράνης μαζί με το στρώμα της ανόδου και της καθόδου είναι περίπου 200μm (ή 0.2mm) και είναι πραγματικά αξιοθαύμαστο το ότι είναι σε θέση να παράγει περισσότερο από 0.5 A/cm², με μία διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου περίπου 0.7Volt ^[5]. Ωστόσο αυτό είναι δυνατόν να επιτευχθεί μόνο όταν τα διάφορα στοιχεία του κελύφους, τα στεγανωτικά, οι ακροδέκτες και τα βοηθητικά εξαρτήματα είναι προσεκτικά σχεδιασμένα, έχουν υποστεί μηχανουργικές κατεργασίες μεγάλης ακρίβειας και είναι τέλεια συναρμολογημένα.

Η διαδικασία της κατασκευής του ενιαίου σώματος μεμβράνης-ηλεκτροδίων δεν είναι μια και μοναδική αφού κάθε εταιρεία κατασκευής κυψελών έχει επινοήσει διάφορες μεθόδους κατασκευής που διαφέρουν μεταξύ τους. Ωστόσο οι βασικές αρχές είναι σχετικά όμοιες σε όλες τις μεθόδους και ακολουθούν τα πρότυπα που έθεσαν τα πειράματα των επιστημόνων στα εργαστήρια του Los Alamos National Laboratory, το οποίο θεωρείται πρωτοπόρο στην εξέλιξη των κυψελών καυσίμου. Είναι συνεπώς

δυνατή η γενική περιγραφή της κατασκευής της “καρδιάς” της κυψέλης. Αρχικά λοιπόν λαμβάνονται αυστηρά καθορισμένες ποσότητες καταλύτη και ηλεκτρολύτη. Η πλατίνα δηλαδή λαμβάνεται με τη μορφή λεπτοδιαμερισμένων κόκκων σκόνης και προστίθενται σε ένα αλκοολούχο διάλυμα του πολυμερούς από το οποίο προέρχεται η ηλεκτρολυτική μεμβράνη. Ακολουθεί επισταμένη ανάδευση και ανάμιξη των συστατικών έτσι ώστε να επιτευχθεί τέλεια ομογενοποίηση του μίγματος το οποίο πλέον έχει τη μορφή υγρής βαφής. Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία της προετοιμασίας του μίγματος ακολουθεί η πλήρης και ομοιόμορφη επικάλυψη της ηλεκτρολυτικής μεμβράνης με αυτό το υλικό.

Ο τρόπος που πραγματοποιείται η επικάλυψη της μεμβράνης, καθώς και οι μέθοδοι που διασφαλίζουν την ποιότητα της “βαφής” διαφέρουν από εταιρεία σε εταιρεία και αποτελούν βιομηχανικά μυστικά. Πάντως η πιο απλή μέθοδος κατασκευής του σώματος μεμβράνης-ηλεκτρολύτη επιτυγχάνεται με την επικάλυψη της ηλεκτρολυτικής μεμβράνης με το μίγμα του καταλύτη και εν συνεχεία τη θέρμανση της έως ότου να στεγνώσει η “καταλυτική βαφή” και να στερεοποιηθεί ο καταλύτης στην επιφάνεια της μεμβράνης. Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται και για την άλλη πλευρά της μεμβράνης, οπότε τελικά επιτυγχάνεται η κατασκευή ενός συμπαγούς σώματος ηλεκτροδίων και μεμβράνης.

Το σώμα αυτό που έχει πλέον δημιουργηθεί βυθίζεται σε ελαφρά αναβράζον διάλυμα οξέος έτσι ώστε να ενυδατωθεί αλλά και να εξασφαλιστεί η πρωτονικά αγωγή συμπεριφορά της μεμβράνης. Το τελικό στάδιο της κατασκευής περιλαμβάνει τον εμποτισμό της μεμβράνης με νερό, που επιτυγχάνεται με τη βύθιση της μεμβράνης σε απιονισμένο νερό για ένα αρκετά μεγάλο διάστημα (περίπου 1 μέρα). Η μεμβράνη είναι πλέον έτοιμη να τοποθετηθεί ανάμεσα στα υπόλοιπα στρώματα που απαρτίζουν την κυψέλη και να σφραγιστεί ερμητικά από τα εξωτερικά κελύφη.

Οι διαδικασίες κατασκευής των ηλεκτρολυτικών μεμβρανών με καταλυτικά επιχρίσματα αναθεωρούνται και βελτιώνονται συνεχώς. Όσο καλύτερα κατανοείται ο μηχανισμός της κατάλυσης και των ηλεκτροχημικών διεργασιών τόσο πιο εύκολο είναι να κατασκευαστούν πιο αποδοτικές και ταυτόχρονα οικονομικές μεμβράνες, αντίστοιχα δε, κάθε νέα μεμβράνη δίνει πολύτιμα στοιχεία στους ερευνητές για τις χημικές διεργασίες που

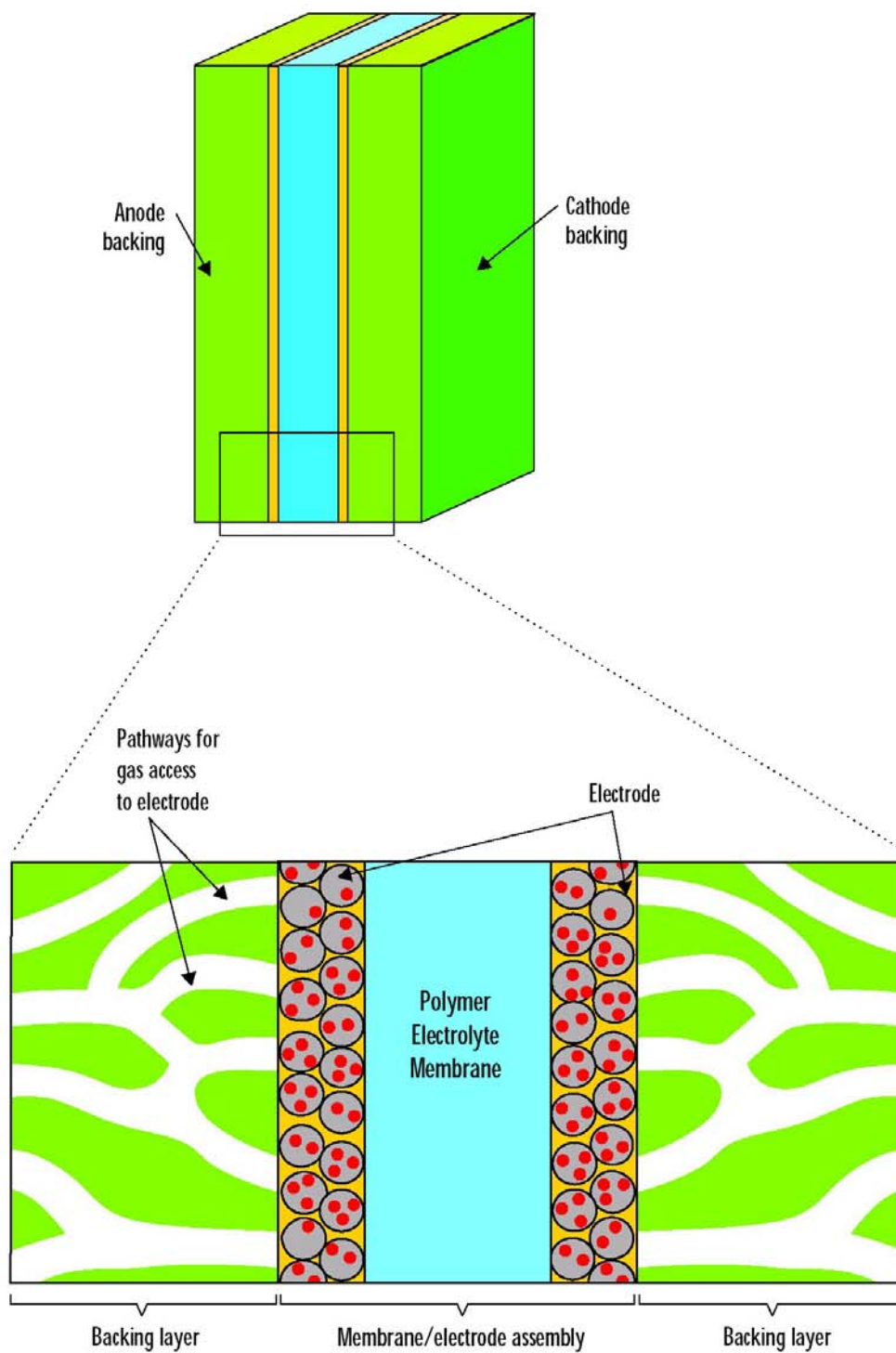
πραγματοποιούνται στο εσωτερικό της. Υπάρχει λοιπόν μια αμφίδρομη σχέση εξέλιξης μεταξύ της θεωρητικής ηλεκτροχημικής προσέγγισης και των κατασκευαστικών μεθόδων η οποία οδηγεί στην περαιτέρω βελτιστοποίηση όλων των συνεργαζόμενων συστημάτων.

Υποστηρικτικά στρώματα

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

Η πορώδης υφή αυτών των γραφιτούχων στρωμάτων εγγυάται την καλή διάχυση των αερίων που εισέρχονται στην κυψέλη από ένα συγκεκριμένο σημείο. Έτσι επιτυγχάνεται η εκμετάλλευση ολόκληρης της επιφάνειας της μεμβράνης για παραγωγή ενέργειας και αποτρέπεται η εμφάνιση περιοχών με διαφορετικές συγκεντρώσεις αερίων στις επιφάνειες της μεμβράνης.

Membrane/electrode assembly with backing layers.



Enlarged cross-section of a membrane/electrode assembly showing structural details.

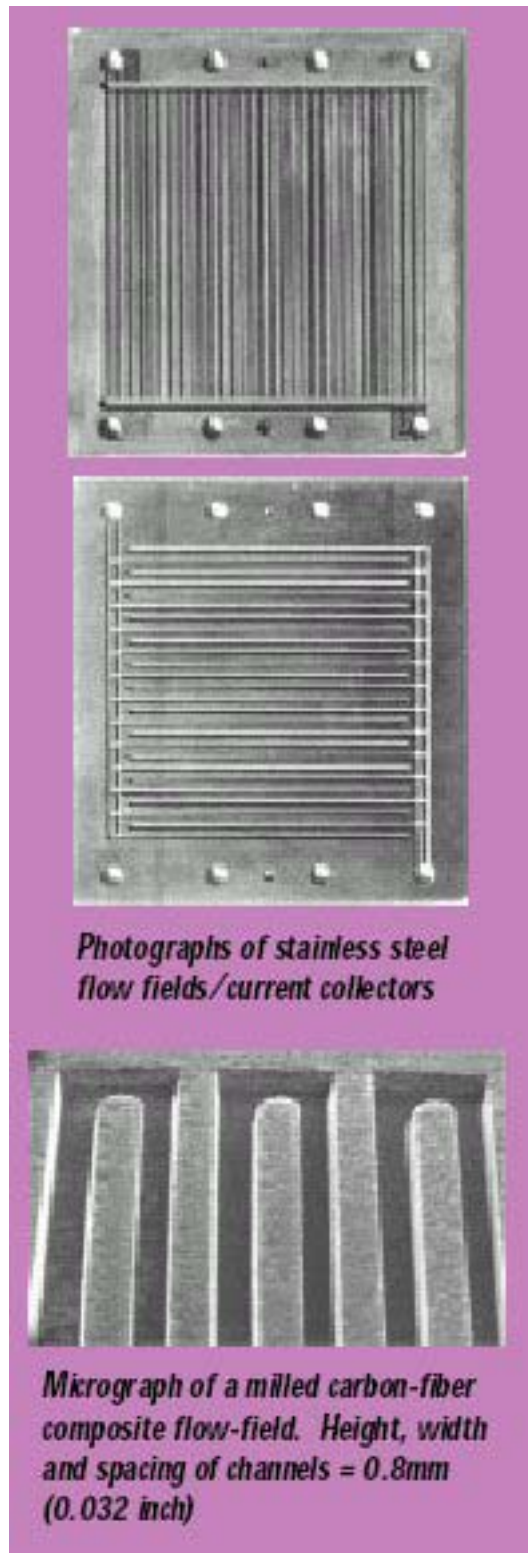
Εικόνα 27: Τα υποστηρικτικά στρώματα

Επιπλέον τα υποστηρικτικά στρώματα λειτουργούν συνεπικουρικά και στον τομέα της διαχείρισης της υγρασίας στις δυο πλευρές της μεμβράνης κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της κυψέλης. Τα στρώματα λοιπόν αυτά έχουν τέτοια δομή ώστε να επιτρέπουν σε συγκεκριμένες ποσότητες υγρασίας να έρθουν σε επαφή με την επιφάνεια της μεμβράνης και να την ενυδατώσουν. Το νερό που παράγεται στην κάθοδο της κυψέλης απορροφάται άμεσα από τα υδρόφιλα γραφιτούχα στρώματα και αποβάλλεται έγκαιρα από τη μεμβράνη έτσι ώστε να αποφεύγεται ο κίνδυνος “υπερχείλισης”. Τα υποστηρικτικά ωστόσο στρώματα υπόκεινται και σε μια μερική στεγανοποιητική διεργασία με Teflon™ η οποία εξασφαλίζει τη μονόδρομη ροή του νερού από το εσωτερικό προς το εξωτερικό των στρωμάτων και αποτρέπει τη φραγή των πόρων τους από μόρια νερού.

Επιφάνειες ροής

Εξωτερικά των υποστηρικτικών στρωμάτων τοποθετούνται δυο ακόμα επιφάνειες οι οποίες παίζουν καθοριστικό ρόλο στη λειτουργία και την απόδοση της κυψέλης. Πρόκειται για τις επιφάνειες ροής, η παρουσία των οποίων εξυπηρετεί ποικίλους σκοπούς. Γενικότερα οι επιφάνειες αυτές είναι κατασκευασμένες από κάποιο ελαφρύ και ισχυρό υλικό το οποίο δεν διαπερνάται από τα αέρια της κυψέλης αλλά είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού. Συνηθέστερα υλικά είναι ο γραφίτης, ορισμένα μέταλλα και πιο πρόσφατα, τα σύνθετα υλικά. Η λειτουργία αυτών των επιφανειών είναι η ομοιόμορφη διάχυση των εισερχόμενων αερίων σε όλη την ενεργή επιφάνεια της κυψέλης, καθώς επίσης και η συλλογή των παραγόμενων ηλεκτρονίων και η συγκέντρωση τους σε ένα ορισμένο σημείο που θα λειτουργήσει ως ηλεκτρικός πόλος για τη σύνδεση της κυψέλης σε ένα εξωτερικό κύκλωμα.

Σχετικά με τη λειτουργία της διάχυσης των αερίων, οι επιφάνειες ροής είναι εφοδιασμένες με ορισμένα κανάλια τα οποία έχουν διαμόρφωση τύπου μαιάνδρου έτσι ώστε να επιβραδύνουν τα εισερχόμενα αέρια και να τα εξαναγκάζουν σε μια πορεία μεγάλου μήκους. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η απορρόφηση ικανών ποσοτήτων αερίων από τη μεμβράνη για την πραγματοποίηση των απαιτούμενων χημικών διεργασιών.



Εικόνα 28: Οι επιφάνειες ροής

Τα κανάλια σχηματίζονται στις επιφάνειες ροής με τη βοήθεια διαφόρων μηχανουργικών κατεργασιών, ωστόσο γενικά προτιμάται η μέθοδος της υδροκοπής η οποία δεν αλλοιώνει τη σύσταση του υλικού στην περιοχή

της κοπής. Αξίζει δε να σημειωθεί πως το μέγεθος, το πλήθος, το σχήμα αλλά και η ποιότητα των καναλιών αυτών παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στη λειτουργία και την τελική απόδοση της κυψέλης.

Όσον αφορά τη δεύτερη λειτουργία που επιτελούν οι επιφάνειες ροής, αυτή δεν είναι άλλη από τη συλλογή των στοιχειωδών ηλεκτρικού φορτίων που παράγονται σε όλη την επιφάνεια της κυψέλης. Οι επιφάνειες λοιπόν αυτές εξαιτίας του γεγονότος πως είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού, λειτουργούν ως συλλέκτες και μέσω της ειδικής τους διαμόρφωσης δίνουν τη δυνατότητα της εύκολης σύνδεσης της κυψέλης με οποιοδήποτε κοινό ηλεκτρικό κύκλωμα.

Οι επιφάνειες ροής αποτελούν και τα τελευταία από τα ζωτικά συστατικά των κυψελών υδρογόνου. Μετά την τοποθέτηση των επιφανειών αυτών, απομένει η δημιουργία ενός κελύφους ή ενός πλαισίου στήριξης το οποίο θα φιλοξενήσει την κυψέλη καυσίμου. Οι τελικές διαστάσεις της όλης διάταξης είναι αρκετά περιορισμένες και οπτικά μοιάζει με ένα κομμάτι σύνθετο ξύλο μαύρου χρώματος.

Απόδοση, Ισχύς και Αποδιδόμενη Ενέργεια των κυψελών PEM

Στις παρακάτω παραγράφους ακολουθεί μια συνοπτική περιγραφή των βασικών ηλεκτρικών και ενεργειακών μεγεθών που χαρακτηρίζουν τις κυψέλες PEM, όπως είναι ο βαθμός απόδοσης, η διαφορά δυναμικού των πόλων της κυψέλης, η ενέργειά της κ.λ.π

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

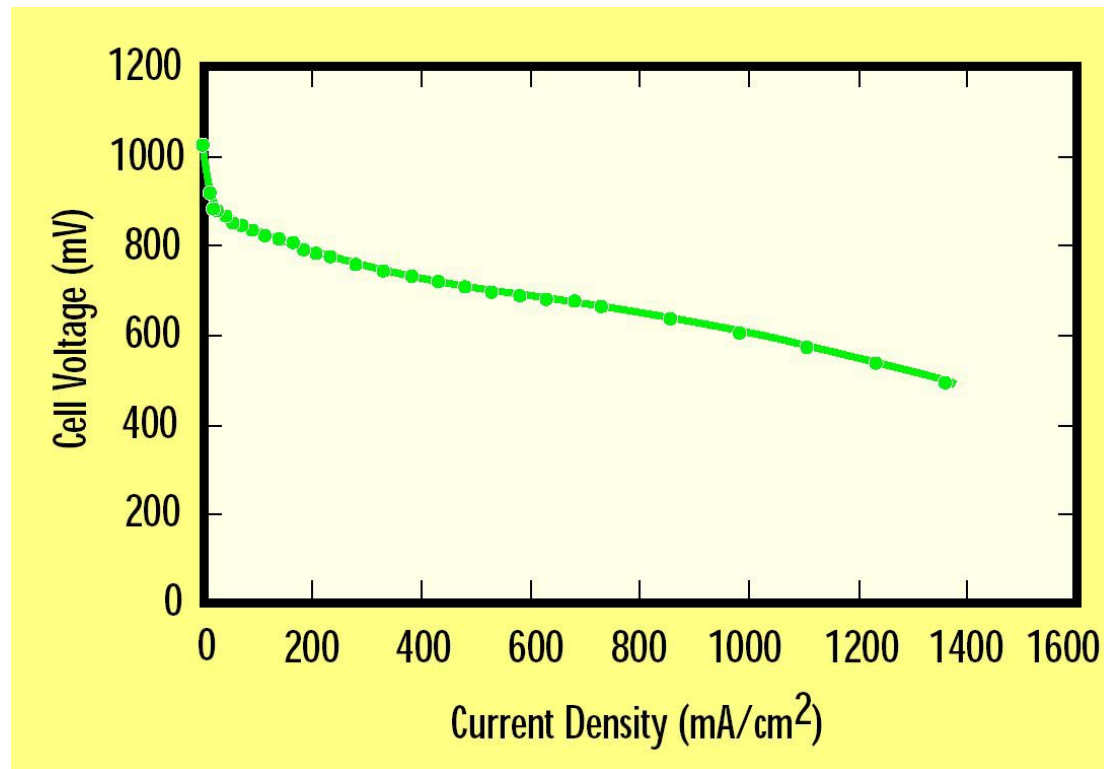
$$\text{Χημική Ενέργεια Καυσίμου} = \text{Ηλεκτρική Ενέργεια} + \text{Θερμική Ενέργεια}$$

Θεωρητικά, η ιδανική κυψέλη PEM η οποία χρησιμοποιεί ως καύσιμο καθαρό H_2 το οποίο οξειδώνει με το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα, μπορεί να εμφανίσει τάση στους πόλους της ίση με 1.16 Volt (η μέτρηση γίνεται χωρίς την ύπαρξη συνδεδεμένου κυκλώματος λειτουργίας «ανοιχτό κύκλωμα»). Η κανονική θερμοκρασία λειτουργίας στην οποία εμφανίζεται η παραπάνω τιμή τάσης είναι 80°C και η πίεση εισόδου των αερίων, 1atm.

Μια συνηθισμένη μέτρηση που πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια της αξιολόγησης των κυψελών καυσίμου είναι και ο Πραγματικός Βαθμός Απόδοσης. Ο λόγος δηλαδή της τιμής της τάσης που παράγει μια κυψέλη

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

Κάθε κυψέλη συνοδεύεται από μια *χαρακτηριστική καμπύλη απόδοσης* η οποία τη χαρακτηρίζει. Η καμπύλη αυτή κατασκευάζεται σε καρτεσιανό σύστημα αξόνων όπου ο οριζόντιος άξονας αντιπροσωπεύει την *πυκνότητα της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας (mA/cm^2)* ενώ ο κάθετος άξονας φέρει τιμές *τάσης (mV)*. Οι τιμές τάσης αφορούν τη διαφορά δυναμικού στους πόλους της κυψέλης, ενώ οι τιμές πυκνότητας ρεύματος αφορούν το παραγόμενο ρεύμα ανά τετραγωνικό εκατοστό μεμβράνης. Αξίζει τέλος να σημειωθεί ότι οι μετρήσεις πραγματοποιούνται με συνδεδεμένο τυποποιημένο ηλεκτρικό κύκλωμα. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η χαρακτηριστική καμπύλη μιας κυψέλης υδρογόνου/αέρα.



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

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

Υπολογισμός της τάσης της Ιδανικής Κυψέλης PEM (υδρογόνου / αέρα)

Η διαδικασία του υπολογισμού και της πρόβλεψης της μέγιστης δυνατής τάσης μεταξύ των πόλων μιας κυψέλης υδρογόνου απαιτεί την κατανόηση και τον υπολογισμό των ενεργειακών μετατροπών σε κάθε στάδιο της ηλεκτροχημικής διαδικασίας. Σε κάθε χημική μετατροπή που λαμβάνει χώρα στο εσωτερικό της κυψέλης εμφανίζονται ενεργειακές διακυμάνσεις οι οποίες είναι δυνατόν να αναλυθούν και να υπολογιστούν μόνο με τη βοήθεια ορισμένων ειδικών εξισώσεων που συνδέουν τους θερμοδυναμικούς θεμελιώδεις νόμους, με τους νόμους που διέπουν τις χημικές διεργασίες. Οι βασικότερες σχέσεις είναι οι *εξισώσεις του Gibbs* που αφορούν την ελεύθερη ενέργεια.

Η μέγιστη λοιπόν ηλεκτρική τάση (ΔE) για τη διεργασία μεταξύ υδρογόνου / αέρα ($H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$) για δεδομένη πίεση και θερμοκρασία, υπολογίζεται από τη σχέση ^[5]:

$$\Delta E = \frac{-\Delta G}{n \cdot F} \quad (1)$$

όπου:

- ΔG είναι η διαφορά ελεύθερη ενέργειας κατά Gibbs
- n είναι ο αριθμός των mol των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση ανά mol H_2
- F είναι η σταθερά του Faraday με τιμή 96,487 Coulomb (Joule/Volt) και χαρακτηρίζει την ηλεκτρική ισχύ που μεταφέρεται ανά mol ηλεκτρονίων.

Υπό σταθερή λοιπόν πίεση μιας ατμόσφαιρας (1 atm), η μεταφορά ενέργειας κατά Gibbs καθ' όλη τη λειτουργία της κυψέλης (ανά mol H_2) υπολογίζεται μέσω της θερμοδυναμικής, από τη θερμότητα της αντίδρασης (T), καθώς και τις αλλαγές στην ενθαλπία (ΔH) και την εντροπία (ΔS) του συστήματος. Είναι δηλαδή:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T \cdot \Delta S \\ &= -285,800 \text{ J/mol} - (298 \text{ K})(-163,2 \text{ J/K}) \\ &= -237,200 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

Για τον υπολογισμό της ηλεκτρικής τάσης στους πόλους της ιδανικής κυψέλης υδρογόνου / αέρα, χρησιμοποιούμε τη σχέση (1) για πίεση ίση με 1 ατμόσφαιρα και θερμοκρασία ίση με 25°C (ή 298°K).

$$\begin{aligned} \Delta E &= -\frac{\Delta G}{n \cdot F} \\ &= -\frac{-237,200 \text{ J}}{2 \cdot 96,487 \text{ J/V}} = 1,23 \text{ V} \end{aligned}$$

Η διαφορά δυναμικού δηλαδή μεταξύ των πόλων της ιδανικής κυψέλης δεν μπορεί να είναι μεγαλύτερη από 1.23V.

Το παραπάνω αποτέλεσμα είναι θεωρητικά σωστό, ωστόσο απέχει πολύ από την πραγματικότητα. Ένας λόγος γι' αυτό είναι η διαφορά θερμοκρασίας που παρουσιάζεται μεταξύ της θεωρητικής *ιδανικής* κυψέλης και της πραγματικής κυψέλης PEM. Ενώ λοιπόν στους παραπάνω υπολογισμούς έχει θεωρηθεί η θερμοκρασία λειτουργίας ίση με τη θερμοκρασία δωματίου, στην πραγματικότητα οι κυψέλες PEM λειτουργούν σε σταθερή θερμοκρασία περίπου 80 °C (ή 353°K). Παρατηρώντας λοιπόν τη

μεταβολή των διαφόρων θερμοδυναμικών μεταβλητών διαπιστώνεται πως τόσο η ενθαλπία όσο και η εντροπία παραμένουν ουσιαστικά αμετάβλητες από αυτή την αύξηση της θερμοκρασίας. Ωστόσο η θερμοκρασία μεταβάλλεται σημαντικά, κατά 55 βαθμούς. Επαναλαμβάνοντας τους παραπάνω υπολογισμούς, θεωρούμε με αρκετά καλή προσέγγιση τις τιμές της ενθαλπίας και της εντροπίας σταθερές και έχουμε:

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - T \cdot \Delta S \\ &= -285,800 \text{ J/mol} - (353 \text{ K})(-163,2 \text{ J/K}) \\ &= -228,200 \text{ J/mol}\end{aligned}$$

Συνεπώς η μέγιστη δυνατή διαφορά δυναμικού γίνεται πλέον:

$$\begin{aligned}\Delta E &= -\frac{\Delta G}{n \cdot F} \\ &= -\frac{-228,200 \text{ J}}{2 \cdot 96,487 \text{ J/V}} = 1,18 \text{ V}\end{aligned}$$

Έτσι λοιπόν από την τιμή των 1,23V για θερμοκρασία λειτουργίας ίση με 25°C μειώθηκε στα 1,18V για θερμοκρασία λειτουργίας ίση με 80°C παρουσιάζοντας μια μείωση της τάξης του 4%. Εάν βέβαια επιχειρηθεί ο ρεαλιστικότερος υπολογισμός της τάσης της κυψέλης και συνυπολογιστεί το γεγονός πως ο ατμοσφαιρικός αέρας δεν αντιδρά χημικά όπως αντιδρά το καθαρό οξυγόνο, καθώς επίσης και η ανάγκη ύγρανσης τόσο του αέρα όσο και του υδρογόνου, θα παρατηρηθεί μια περαιτέρω μείωση της μέγιστης τάσης που αναπτύσσει η κυψέλη. Έτσι λοιπόν καταλήγουμε στη ρεαλιστική τιμή μέγιστης τάσης για πραγματική κυψέλη που είναι: 1.16Volt για πίεση λειτουργίας ίση με 1atm, θερμοκρασία λειτουργίας ίση με 80°C, οξείδωση του καυσίμου παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα, και παρουσία υγρασίας στα εισερχόμενα στην κυψέλη αέρια.

Μέτρηση των θερμικών απωλειών σε κυψέλη PEM (εν λειτουργία)

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, οι μοναδικές απώλειες που παρουσιάζουν οι κυψέλες υδρογόνου είναι οι θερμικές απώλειες κατά την (εξώθερμη) οξείδωση του υδρογόνου από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Ο υπολογισμός αυτών των απωλειών είναι ιδιαίτερα σημαντικός τόσο για την

κατασκευή των κυψελών όσο και για τον σχεδιασμό των εγκαταστάσεων στις οποίες συμμετέχουν.

Θεωρούμε λοιπόν ότι υπάρχει κυψέλη PEM η οποία καταναλώνει καθαρό υδρογόνο, έχει επιφάνεια μεμβράνης 100cm^2 και λειτουργεί με σταθερή πίεση ίση με 1atm και θερμοκρασία 80°C . Η τάση στα άκρα της κυψέλης είναι $0,7\text{V}$ και η πυκνότητα της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας είναι $0,6\text{ A/cm}^2$. Η πλεονάζουσα θερμότητα η οποία διαφεύγει από την κυψέλη με τη μορφή θερμικών απωλειών υπολογίζεται ως εξής:

Απώλειες Θερμότητας = Ολική Ενέργεια Συστήματος – Ωφέλιμη Ηλεκτρική Ενέργεια

$$\begin{aligned} P_{heat} &= P_{total} - P_{electrical} \\ &= (V_{ideal} \cdot I_{cell}) - (V_{cell} \cdot I_{cell}) = (V_{idea} - V_{cell}) \cdot I_{cell} \\ &= (1,16\text{V} - 0,7\text{V}) \cdot 60\text{A} \\ &= 0,46\text{V} \cdot 60\text{Coulomb/sec} \cdot 60\text{sec/min} = 1650\text{Joule/min} \end{aligned}$$

Αυτή λοιπόν η κυψέλη παράγει περίπου 1.7 kJ θερμότητας ανά λεπτό τα οποία και αποβάλλει στο περιβάλλον υπό μορφή θερμικών απωλειών, ενώ την ίδια στιγμή παράγει περίπου 2.5kJ ηλεκτρικής ενέργειας ανά λεπτό. Η πρόκληση λοιπόν για τους ερευνητές είναι αφ' ενός η μείωση των απωλειών θερμότητας και εφ' ετέρου η χρήση των τελικών ποσών θερμότητας που αποβάλλονται από την κυψέλη για ωφέλιμους σκοπούς. Για παράδειγμα ορισμένοι ερευνητές εξετάζουν την περίπτωση κατασκευής οικιακών κυψελών καυσίμων PEM οι οποίες θα διαθέτουν επιπλέον και κάποια μορφή εναλλάκτη θερμότητας που θα επιτρέπει την εκμετάλλευση του μεγαλύτερου μέρους των θερμικών απωλειών για τη θέρμανση νερού για οικιακή χρήση. Κάτι τέτοιο μπορεί να αυξήσει δραματικά το συνολικό βαθμό απόδοσης ολόκληρης της εγκατάστασης με προφανή οφέλη τόσο στην κατανάλωση καυσίμου όσο και στην προστασία του περιβάλλοντος από ένα σημαντικό παράγοντα θερμικής ρύπανσης που δεν είναι άλλος από τις οικιακές καταναλώσεις.

Προσομοιώσεις - Μαθηματικά μοντέλα

Στα παραπάνω κεφάλαια περιγράφηκαν τα βασικότερα συστήματα κυψελών υδρογόνου και αναλύθηκε η λειτουργία τους. Ωστόσο οι κυψέλες υδρογόνου δεν είναι δυνατόν να λειτουργήσουν αυτόνομα σαν μονάδες παραγωγής ενέργειας. Για την κατασκευή ενός ολοκληρωμένου αυτόνομου συστήματος παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας απαιτούνται διάφορες διατάξεις οι οποίες πρέπει να συνδυάζονται κατάλληλα μεταξύ τους έτσι ώστε να λειτουργούν με τη μέγιστη δυνατή απόδοση και το ελάχιστο δυνατό κόστος.

Η μελέτη ενός τέτοιου αυτόνομου συστήματος παραγωγής ενέργειας με τη βοήθεια ανανεώσιμων πηγών και κυψελών υδρογόνου είναι αρκετά σύνθετη διαδικασία. Επιπλέον υπάρχουν ορισμένοι παράγοντες που δυσκολεύουν ακόμα περισσότερο τη διαδικασία της μελέτης, όπως είναι οι μεγάλες διακυμάνσεις των τιμών της κατανάλωσης αλλά και ασταθείς καιρικές συνθήκες κάθε τόπου. Κρίνεται λοιπόν απαραίτητη η κατασκευή μαθηματικών μοντέλων προσομοίωσης των συστημάτων παραγωγής ενέργειας, έτσι ώστε να είναι δυνατός ο γρήγορος και ακριβής σχεδιασμός σταθμών ηλεκτροπαραγωγής. Επιπλέον τα μαθηματικά μοντέλα μπορούν να προσαρμοστούν αρκετά εύκολα στις ιδιαιτερότητες του κάθε τόπου, αφού λαμβάνουν μεγάλο πλήθος μετεωρολογικών και γεωγραφικών δεδομένων σύμφωνα με τα οποία προσαρμόζουν και τα συστήματα των προσομοιώσεων.

Λόγω λοιπόν της πολύ μεγάλης σημασίας των προγραμμάτων προσομοίωσης των συστημάτων ηλεκτροπαραγωγής, τα κεφάλαια που ακολουθούν περιγράφουν τη λειτουργία των πιο διαδεδομένων προγραμμάτων προσομοίωσης (HYDROGEMS & TRNSED - TRNSYS). Πρόκειται για μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί από κοινού από διάφορα ευρωπαϊκά ινστιτούτα και πανεπιστήμια και καλύπτουν πλήρως όλες τις παραμέτρους που περιγράφουν ένα ολοκληρωμένο αυτόνομο σύστημα ηλεκτροπαραγωγής με ΑΠΕ και Υδρογόνο. Επιπλέον, τα εν λόγω προγράμματα διατίθενται και σε ηλεκτρονική μορφή, οπότε παρουσιάζονται και τα σχετικά συνοδευτικά εγχειρίδια, τα οποία διευκολύνουν τους χρήστες να κατανοήσουν τη δομή και τη λειτουργία του κάθε μαθηματικού μοντέλου.