

**ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΚΥΨΕΛΩΝ
ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΠΡΩΤΟΝΙΑΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ
ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ**

Μεταπτυχιακή Εργασία Ειδίκευσης

Υποβληθείσα στο

Τμήμα Χημικών Μηχανικών

του

Πανεπιστημίου Πατρών

Υπό της

Διβανέ Σοφίας του Κωνσταντίνου

Για την απόκτηση του

Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης

του Πανεπιστημίου Πατρών

ΠΑΤΡΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2011

**INVESTIGATION AND ENHANCEMENT OF ELECTRICAL
EFFICIENCY OF PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL
CELLS AND WATER ELECTROLYSIS UNITS**

Dissertation
Submitted to
Department of Chemical Engineering
of
University of Patras

by
Divane C. Sofia

In Partial Fulfillment of the Requirements for the Master thesis
in Chemical Engineering

PATRAS, OCTOBER 2011

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Χημικών Διεργασιών και Ηλεκτροχημείας του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Κ. Βαγενά.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Κ. Βαγενά για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε παρέχοντάς μου τη δυνατότητα να αποτελέσω μέλος της ερευνητικής του ομάδας και για την άριστη συνεργασία που υπήρξε μεταξύ μας κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας εργασίας. Η συνεχής επιστημονική καθοδήγησή του και η ηθική του στήριξη, υπήρξε καθοριστική για τη διεξαγωγή και περάτωση της μεταπτυχιακής μου εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της συμβουλευτικής μου επιτροπής, τον Καθηγητή κ. Ξ. Βερύκιο και τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Σ. Μπεμπέλη για τις σημαντικές και εύστοχες παρατηρήσεις τους. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Α. Κατσαούνη που παρότι δεν ήταν μέλος της συμβουλευτικής μου επιτροπής μου παρείχε πολύτιμη πειραματική βοήθεια και καθοδήγηση.

Θερμές ευχαριστίες οφείλω σε όλα τα μέλη του εργαστηρίου, προπτυχιακούς και μεταπτυχιακούς φοιτητές και μεταδιδακτορικούς συνεργάτες, για το όμορφο κλίμα συνεργασίας και φιλίας που υπήρξε κατά τη διάρκεια της εργασίας μου. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Φ. Σαπουντζή και τον Μ. Τσαμπά, με τους οποίους η συνεργασία μας υπήρξε πιο άμεση, τον Ε. Παπαϊωάννου, για την παρασκευή και τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Β. Κουρνούτη, τον Δ. Πρεσβύτε, τον Σ. Σουεντίε και Κ. Κουτσοδόνη για τη βοήθειά τους, καθώς τους Μ. Μακρή και Δ. Θελερίτη για την φιλία τους και τον Α. Τασόγλου για την συμπαράσταση του.

Τέλος, θα ήταν παράλειψη να μην ευχαριστήσω τους γονείς μου, την αδερφή μου για την αγάπη, τη συμπαράσταση και την στήριξη που μου προσέφεραν σε όλη την διάρκεια των σπουδών μου. Η προσφορά τους σε όλα τα επίπεδα είναι καθοριστική για εμένα.

Σ.Κ.Διβανέ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι κυψέλες καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις οι οποίες επιτρέπουν την απευθείας μετατροπή της ελεύθερης χημικής ενέργειας ενός καυσίμου σε ηλεκτρική. Η λειτουργία τους βασίζεται σε μία αντίδραση οξείδωσης ενός καυσίμου, η οποία λαμβάνει χώρα στην άνοδο, και σε μία αντίδραση αναγωγής ενός οξειδωτικού μέσου, η οποία λαμβάνει χώρα στην κάθοδο. Οι κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEM) χρησιμοποιούν ηλεκτρολύτη αγωγιμότητας H^+ , το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας τους είναι 30-100°C και αποτελούν μία υποσχόμενη τεχνολογία, που βρίσκεται πολύ κοντά στο στάδιο της εμπορευματοποίησης. Το κυριότερο καύσιμο που χρησιμοποιείται στις κυψέλες καυσίμου είναι το H_2 , το οποίο παράγεται συνήθως από διεργασίες αναμόρφωσης υδρογονανθράκων ή αλκοολών. Το μονοξείδιο του άνθρακα που παράγεται επίσης κατά την διαδικασία της αναμόρφωσης, αποτελεί ένα σημαντικό άλυτο πρόβλημα στις κυψέλες καυσίμου τύπου PEM, καθώς η ρόφησή του στην άνοδο της κυψέλης, παρεμποδίζει τη ρόφηση του H_2 .

Στην παρούσα εργασία μελετάται η ηλεκτρόλυση του νερού με χρήση μεμβρανών πρωτονιακής αγωγιμότητας καθώς και η μελέτη της βελτίωσης της απόδοσης κελιών καυσίμου τύπου PEM μέσω τριοδικής λειτουργίας υπό συνθήκες δηλητηριασμού με CO.

Στο πρώτο κεφάλαιο της εργασίας γίνεται μια εισαγωγή στην τεχνολογία των κυψελών καυσίμου, την αρχή λειτουργίας τους και τις θερμοδυναμικές αρχές που την διέπουν. Στην συνέχεια περιγράφονται εκτενώς τα χαρακτηριστικά των κυψελών καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης, τα state-of-the-art υλικά που χρησιμοποιούνται και το πρόβλημα της διαχείρισης του νερού.

Το δεύτερο κεφάλαιο αποτελεί επίσης εισαγωγικό κεφάλαιο και αναφέρεται στη σημασία του υδρογόνου. Το υδρογόνο δεν αποτελεί μόνο ένα καύσιμο, είναι ένα καύσιμο το οποίο δύναται να αλλάξει άμεσα την σημερινή δομή της οικονομίας που βασίζεται στα ορυκτά καύσιμα (fossil fuels). Στο κεφάλαιο αυτό, αρχικά γίνεται μια ιστορική αναδρομή και στη συνέχεια αναλύονται οι μέθοδοι παραγωγής του και ο ρόλος του ως καύσιμο.

Το τρίτο κεφάλαιο αφορά την ηλεκτρόλυση του νερού η οποία γίνεται με χρήση διατάξεων που χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτη μια πολυμερική μεμβράνη πρωτονιακής αγωγιμότητας. Αρχικά, γίνεται μια θεωρητική εισαγωγή στη διαδικασία ηλεκτρόλυσης του νερού και στη συνέχεια μια αναφορά στις διατάξεις οι οποίες

χρησιμοποιούνται για ηλεκτρόλυση. Ακολουθεί το πειραματικό μέρος, όπου περιγράφονται η παρασκευή της συστοιχίας ανόδου/ηλεκτρολύτη/καθόδου (MEA), της πειραματικής διάταξης, της προετοιμασίας των καταλυτών καθώς και η παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων. Κατά την ηλεκτρόλυση του νερού σε κελί καυσίμου τύπου PEM, παρατηρήθηκε 100% εκλεκτικότητα σε οξυγόνο, χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια IrO_2 εναποτεθημένα με τη μέθοδο του sputtering σε υπόστρωμα Ti/C. Βρέθηκε ότι το ποσοστό του Nafion επηρεάζει τόσο το ρυθμό παραγωγής οξυγόνου όσο και την εκλεκτικότητα και προστατεύει τις θέσεις C- IrO_2 για παραγωγή CO_2 και οδηγεί σε 100% εκλεκτικότητα προς οξυγόνο.

Στο τέταρτο κεφάλαιο μελετάται η τριοδική λειτουργία των κυψελών καυσίμου υπό συνθήκες δηλητηριασμού της ανόδου με CO. Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα της χρήσης των κελιών καυσίμου είναι ο δηλητηριασμός του ανοδικού ηλεκτροδίου πλατίνας από CO. Αυτό συμβαίνει διότι κατά την αναμόρφωση των ασθενών υδρογονανθράκων ή υγρών αλκοολών σε υδρογόνο, ταυτόχρονα παράγονται σημαντικά επίπεδα μονοξειδίου του άνθρακα τα οποία δηλητηριάζουν την άνοδο και οδηγούν σε υποβάθμιση της απόδοσης του κελιού. Ο σκοπός της μελέτης αυτής είναι να ερευνηθεί μια εναλλακτική προσέγγιση για την ενίσχυση της απόδοσης των PEMFCs υπό συνθήκες δηλητηριασμού με CO, χρησιμοποιώντας την πρόσφατη περιγραφή του σχεδιασμού και της λειτουργίας των τριοδικών κελιών καυσίμου.

Αρχικά στο τέταρτο κεφάλαιο, γίνεται περιγραφή της αρχής λειτουργίας της τριοδικής διάταξης, της προετοιμασίας των ηλεκτροδίων καθώς και της παρασκευής της MEA. Επίσης περιγράφεται η ακριβής γεωμετρία της διάταξης του τριοδικού PEMFC με τα ηλεκτρικά κυκλώματα και η ακριβής γεωμετρία της συστοιχίας των τριοδικών PEMFCs. Στη συνέχεια περιγράφεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη λήψη των πειραματικών δεδομένων και ακολουθούν τα πειραματικά αποτελέσματα. Πρώτα παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα για τη συμβατική λειτουργία με τροφοδοσία H_2 . Ακολουθούν τα αποτελέσματα για τη συμβατική λειτουργία του κελιού υπό δηλητηριασμό με CO και τέλος, παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα της τριοδικής λειτουργίας.

Αναφέρεται επίσης αναλυτικά η εξέταση του μηχανισμού της τριοδικής λειτουργίας και το πώς θα μπορούσε να υπάρξει πρακτική εφαρμογή συστοιχιών, οι οποίες θα αποτελούνται από μια τριοδική κυψέλη. Η τριοδική λειτουργία των κελιών καυσίμου τύπου PEM υπό συνθήκες δηλητηριασμού της ανόδου με CO, οδηγεί σε σημαντική αύξηση της ισχύος του κελιού και συγκεκριμένα η τιμή της είναι τρείς

φορές μεγαλύτερη από εκείνη που παράγεται κατά τη συμβατική λειτουργία της κυψέλης καυσίμου. Η αύξηση της παραγόμενης ισχύος, είναι μεγαλύτερη κατά ένα παράγοντα της τάξης του 1.32 από την ισχύ που καταναλώνεται στο βοηθητικό κύκλωμα, και οφείλεται σε σημαντική μείωση της ανοδικής υπέρτασης, η οποία με τη σειρά της είναι αποτέλεσμα του εφοδιασμού της ανόδου με πρωτόνια μέσω του βοηθητικού κυκλώματος. Αυτός ο εφοδιασμός με πρωτόνια, αυξάνει το ηλεκτροχημικό δυναμικό των πρωτονίων και το χημικό δυναμικό του υδρογόνου στην άνοδο, με αποτέλεσμα να μειώνεται η κάλυψη της ανόδου με CO και έτσι να ενισχύεται ο ρυθμός της ηλεκτροχημικής του οξείδωσης.

Τέλος, στο κεφάλαιο 5 παρουσιάζονται τα τελικά συμπεράσματα που έχουν προκύψει από την παρούσα μελέτη, καθώς και προτάσεις για μελλοντική εργασία.

ABSTRACT

Fuel cells are electrochemical devices that can convert the chemical energy of a reaction directly into electrical energy. Their operation is based on the oxidation of a fuel, taking part at the anode, and the reduction of an oxidant, taking part at the cathode. Polymer Electrolyte Membrane (PEM) fuel cells use as the electrolyte a polymer membrane with H^+ conductivity. PEMs work at a temperature range 30-100°C and this technology is promising and close to commercialization. The most common fuel used is hydrogen. However, H_2 is not directly available, and has to be extracted from other sources, usually via hydrocarbon or alcohol reforming. During this procedure carbon monoxide is formed as well. When a reformat mixture is fed to the anode of a PEM, CO adsorbs strongly on the anode, leaving few remaining sites for the adsorption of H_2 , and thus causing severe degradation in PEMs performance.

The aim of this thesis was to study the role of Nafion content in sputtered IrO_2 based anodes for low temperature PEM water electrolysis and also it was examined the enhanced performance of CO poisoned proton exchange membrane fuel cells via triode operation.

The first chapter refers to the technology of fuel cells, their operating principles and the thermodynamic aspects. It is focused on the PEM fuel cells, the state-of-the-art materials used and the problem of water management.

The second chapter gives an introduction about hydrogen which is a very prominent fuel and can straightly change the economy that is based on fossil fuels. Firstly, in this chapter is presenting, a throwback of hydrogen and a short presentation of methods of hydrogen production.

Chapter 3 refers to PEM water electrolysis. It is presenting a theoretical introduction about electrolysis process and a description of the sets up that are used for electrolysis. The procedure for preparing a membrane electrode assembly and the experimental setup are also described. Stable water electrolysis was achieved in a PEM, with 100% selectivity to oxygen, using IrO_2 electrodes sputter-deposited on a Ti/C support interfaced with the Nafion electrolyte. It was found that the amount of Nafion content on the electrode can affect both the rate of the oxygen evolution and the oxygen selectivity. It also appears that Nafion ionomer addition protects the C- IrO_2 active sites for carbon oxidation leading to 100% selectivity to oxygen.

In chapter 4 is studied the effect of triode operation on the performance of CO poisoned PEM fuel cells. One of the main problems associated with the practical utilization of PEMFC units is that of CO poisoning of the Pt-based anode. This is because hydrogen-rich reformates of light hydrocarbons or liquid alcohols inevitably contain significant levels of carbon monoxide that poisons the anode and degrades fuel cell performance. The objective of this work is to investigate an alternative approach for enhancing the PEMFC performance under CO poisoning conditions by using the recently described triode fuel cell design and operation.

Firstly, in chapter 4 it is described, the operating principle of the triode set up, the preparation of the electrodes and the MEA preparation. Also it is described the exact geometry of the triode set up and the schematic of a possible design of a triode PEMFC stack. It is delineated the procedure that was followed in order to obtain all the experimental data. First are presented the experimental results obtained in the conventional fuel cell operation mode without and with CO added to the anode feed gas and then proceed with the detailed presentation of the triode operation results.

It is also mentioned the investigation of the triode operation mechanism and the design of a triode PEMFC stack. Triode operation of CO poisoned PEM fuel cells leads to very significant, threefold, increase in power output of the fuel cell circuit. This increase in power output is up to a factor of 1.32 larger than the power sacrificed in the auxiliary circuit and is mainly due to a significant decrease in anodic overpotential caused by the supply of protons to the anode via the auxiliary electrode. This proton supply increases the electrochemical potential of protons and chemical potential of hydrogen at the anode, thus decreasing the coverage of CO and enhancing its electrooxidation rate.

Finally, the general conclusions of this study and proposals for future studies are given in chapter 5.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Κυψέλες καυσίμου

1.1 Εισαγωγή	1
1.2 Ιστορική αναδρομή	2
1.3 Γενικά χαρακτηριστικά	4
1.4 Θερμοδυναμικές αρχές	7
1.4.1 Αντιστρεπτή-Αδιαβατική λειτουργία κυψελών καυσίμου	7
1.4.2 Πραγματική λειτουργία κυψελών καυσίμου-Υπερτάσεις	9
1.4.3 Απόδοση κυψελών καυσίμου	13
1.5 Κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEM)	14
1.5.1 Βασικά χαρακτηριστικά	14
1.5.2 Πολυμερική μεμβράνη	16
1.5.3 Ηλεκτρόδια και στρώματα διάχυσης αερίων	18
1.5.4 Διπολικές πλάκες	21
1.5.5 Διαχείριση νερού	22
1.6 Εμπορική εφαρμογή των κυψελών καυσίμου	23
Βιβλιογραφία κεφαλαίου 1	26

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Το υδρογόνο ως καύσιμο

2.1	Εισαγωγή	33
2.2	Γιατί το υδρογόνο	35
2.3	Ιστορική αναδρομή	36
2.4	Οικονομία του υδρογόνου	37
2.5	Μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου	39
2.5.1	Παραγωγή υδρογόνου με αναμόρφωση υδρογονανθράκων	40
2.5.2	Αναμόρφωση καυσίμου (Fuel reforming)	41
2.5.3	παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα	43
2.5.3.1	Βιομάζα και βιοκαύσιμα	44
2.5.3.2	Πυρόλυση της βιομάζας	44
	Βιβλιογραφία κεφαλαίου 2	46

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Ηλεκτρόλυση του νερού με χρήση διατάξεων πρωτονιακής αγωγιμότητας

3.1	Εισαγωγή	49
3.2	Διατάξεις ηλεκτρόλυσης	51
3.2.1	Αλκαλικές ηλεκτρολυτικές μονάδες	52
3.2.2	Ηλεκτρολυτικές μονάδες ανταλλαγής πρωτονίων	53
3.2.3	Στερεών οξειδίων ηλεκτρολυτικές μονάδες	54

3.3 Πειραματικό μέρος	54
3.3.1 Εισαγωγή	54
3.3.2 Παρασκευή ΜΕΑ	55
3.3.3 Πειραματική διάταξη	56
3.3.4 Προετοιμασία καταλύτη και μεμβράνης πρωτονιακής αγωγιμότητας	60
3.3.5 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός	61
3.3.6 Πειραματικά αποτελέσματα	61
3.3.6.1 Μορφολογία επιφάνειας	61
3.3.6.2 Ενεργοποίηση του Ir	62
3.3.6.3 Ηλεκτρολυτική ενεργότητα	66
3.3.7 Συμπεράσματα	71
Βιβλιογραφία κεφαλαίου 3	73

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Τριοδική λειτουργία κυψελών καυσίμου

4.1 Εισαγωγή	75
4.2 Πειραματικό μέρος	78
4.2.1 Εισαγωγή	78
4.2.2 Αρχή λειτουργίας	80
4.2.3 Πειραματική διαδικασία	82
4.2.4 Πειραματικά αποτελέσματα	83

4.2.4.1 Γενική επισκόπηση	83
4.2.4.2 Συμβατική λειτουργία του κελιού με τροφοδοσία H_2	84
4.2.4.3 Συμβατική λειτουργία του κελιού υπό δηλητηριασμό με CO	87
4.2.4.4 Τριοδική λειτουργία.....	90
4.2.4.5 Εξέταση του μηχανισμού της τριοδικής λειτουργίας	94
4.2.4.6 Εφαρμογή των τριοδικών κελιών σε συστοιχίες	96
4.3 Συμπεράσματα	98
Βιβλιογραφία κεφαλαίου 4	100

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

**Γενικά συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντικές εργασίες
στηριζόμενες στις μελέτες της παρούσας εργασίας**

5.1 Γενικά συμπεράσματα	103
5.1.1 Ηλεκτρόλυση του νερού με χρήση διατάξεων πρωτονιακής αγωγιμότητας.....	103
5.1.2 Ενίσχυση της απόδοσης των τριοδικών PEMFC υπό συνθήκες δηλητηριασμού με CO	104
5.2 Προτάσεις για μελλοντική εργασία	105

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Κυψέλες καυσίμου–Κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης

1.1 Εισαγωγή

Οι ηλεκτροχημικές διεργασίες χρησιμοποιούνται ευρέως στην τεχνολογία για τη μετατροπή χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική και αντιστρόφως, μέσω αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε διεπιφάνειες ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη. Οι ηλεκτροχημικές τεχνολογίες διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες [1,2].

α) *Παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας*: Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία αυτής της κατηγορίας είναι γνωστά ως κυψέλες καυσίμου ή κελιά καυσίμου ή στοιχεία καυσίμου. Στην άνοδο και την κάθοδο αυτών των στοιχείων λαμβάνουν χώρα αντίστοιχα αντιδράσεις οξειδωσης ενός καυσίμου και αναγωγής ενός οξειδωτικού μέσου, με αποτέλεσμα την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, θερμότητας και την παραγωγή των προϊόντων της συνολικής οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.

β) *Αποθήκευσης ηλεκτροχημικής ενέργειας*: Στην κατηγορία αυτή υπάρχουν δύο τύποι ηλεκτροχημικών στοιχείων: οι μπαταρίες και οι ηλεκτροχημικοί πυκνωτές.

Οι μπαταρίες μπορούν επιπροσθέτως να διακριθούν σε δύο τύπους, τις πρωτογενείς και τις δευτερογενείς (επαναφορτιζόμενες) μπαταρίες. Στις πρωτογενείς μπαταρίες τα χημικά αντιδρώντα που περιέχονται σε αυτές αντιδρούν στα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου δημιουργώντας μια διαφορά δυναμικού. Σύνδεση εξωτερικού φορτίου με τα δύο ηλεκτρόδια της μπαταρίας οδηγεί στην άμεση και αυθόρμητη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Οι δευτερογενείς μπαταρίες κατά την διάρκεια της φόρτισης λειτουργούν σαν καθοδηγούμενα κελιά, ενώ κατά την διαδικασία

εκφόρτισης λειτουργούν αυθόρμητα. Η ηλεκτρική ενέργεια αποθηκεύεται κατά την φόρτιση της μπαταρίας, με την δημιουργία οξειδωμένων και ανηγμένων μέσων. Για την κατανάλωσή της (διαδικασία εκφόρτισης) απαιτείται σύνδεση εξωτερικού φορτίου.

Οι ηλεκτροχημικοί πυκνωτές λειτουργούν παρόμοια με τις δευτερογενείς μπαταρίες. Στους ηλεκτροχημικούς πυκνωτές χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια με μεγάλη επιφάνεια (όπως άνθρακας, οξείδια ευγενών μετάλλων, αγώγιμα πολυμερή). Στη μεγάλη επιφάνεια των ηλεκτροδίων οφείλεται το γεγονός πως οι ηλεκτροχημικοί πυκνωτές έχουν μεγαλύτερη χωρητικότητα από τους πυκνωτές στερεάς κατάστασης.

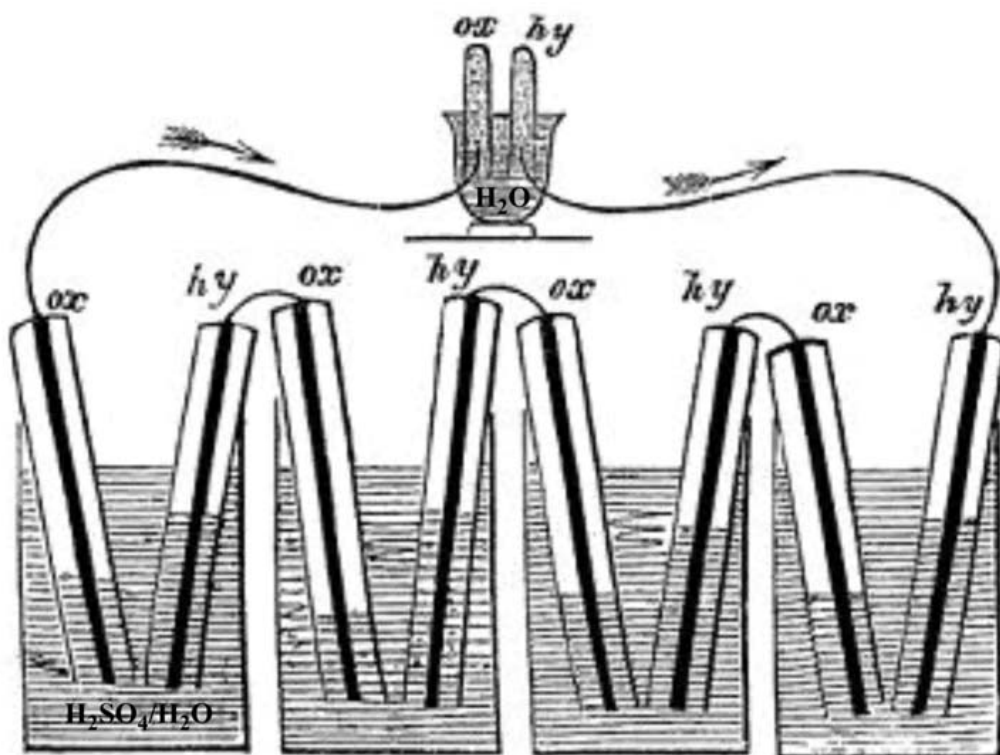
γ) *Ηλεκτροχημικής σύνθεσης*: Πρόκειται για κελιά που λειτουργούν καθοδηγούμενα και όχι αυθόρμητα. Η ηλεκτρική ενέργεια προσφέρεται σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο τέτοιου τύπου με σκοπό την παραγωγή χημικών προϊόντων από διάσπαση των αντιδρώντων που τροφοδοτούνται στο στοιχείο.

Η επιστημονική έρευνα για τις μπαταρίες και τα στοιχεία ηλεκτροχημικής σύνθεσης έχει φτάσει στο έπακρο ήδη από το δεύτερο μισό του 19^{ου} αιώνα. Η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου παρότι έχει επινοηθεί τον 19^ο αιώνα, επιδέχεται ακόμη και σήμερα περαιτέρω μελέτη και ανάπτυξη, προκειμένου να καθιερωθεί η χρήση της σε εφαρμογές ευρείας κλίμακας, ενώ η τεχνολογία των ηλεκτροχημικών πυκνωτών βρίσκεται ακόμη σε αρχικά στάδια ανάπτυξης [1].

1.2 Ιστορική αναδρομή

Στο σχήμα 1.1 παρουσιάζεται η ιστορική εξέλιξη των κελιών καυσίμου. Η ανακάλυψη του κελιού καυσίμου και της αρχής λειτουργίας του (διάταξης μετατροπής αέριων καυσίμων σε ηλεκτρισμό) αποδίδεται στον Sir William Grove έναν Ουαλό δικαστή και επιστήμονα, το 1839 [3], παρόλο που τον ίδιο χρόνο (ή ένα χρόνο νωρίτερα) ένας Ελβετός επιστήμονας ο Christian Friedrich Shönbein, ανακάλυψε ανεξάρτητα το ίδιο φαινόμενο [4].

Εάν εξαιρέσει κανείς κάποιες σποραδικές προσπάθειες για τη δημιουργία μιας πρακτικής εφαρμογής, το κελί καυσίμου ή αέρια βολταϊκή μπαταρία (gaseous voltaic battery) όπως ονομαζόταν από τον Grove [3], για περίπου έναν αιώνα παρέμεινε μόνο ως εν δυνάμει επιστημονικά ενδιαφέρουσα εφαρμογή [5,6].



Σχήμα 1.1: Η πρώτη εφαρμογή κελιού καυσίμου, όπως σχεδιάστηκε από τον W.R. Grove [3]. Τέσσερα κελιά (με ηλεκτρόδια Pt) χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ηλεκτρισμού που παρέχεται σε μια διάταξη για την ηλεκτροχημική διάσπαση του νερού.

Το 1937, ο Fransis Thomas Bacon, ήταν ο πρώτος που ξεκίνησε να εργάζεται σε πρακτικές εφαρμογές και ανέπτυξε ένα κελί καυσίμου ισχύος 6kW στο τέλος της δεκαετίας του 1950. Παρόλα αυτά, οι πρώτες πρακτικές εφαρμογές ήταν όταν η κυβέρνηση των Η.Π.Α. αποφάσισε να επιλέξει στο διαστημικό πρόγραμμα της, κυψέλες καυσίμων στη δεκαετία του 1960. Η General Electric ανέπτυξε τα πρώτα κελιά καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης που χρησιμοποιήθηκαν στο πρόγραμμα Gemini στις αρχές της δεκαετίας του 1960. Μετά ακολούθησε το πρόγραμμα Apollo, στο οποίο οι κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιήθηκαν για την παροχή ρεύματος για την υποστήριξη του πληρώματος, την καθοδήγηση του σκάφους και τις επικοινωνίες. Αυτές κατασκευάστηκαν από την Pratt and Whitney βασιζόμενοι στην ευρεσιτεχνία του Bacon. Στα μέσα της δεκαετίας του 1960, η General Motors πειραματίστηκε με την ανάπτυξη ημιφορτηγού (van) το οποίο θα τροφοδοτείται από κελιά καυσίμου [6].

Παρόλο που η τεχνολογία των κελιών καυσίμου συνέχισε να χρησιμοποιείται με επιτυχία στα διαστημικά προγράμματα μέχρι σήμερα, δεν είχε χρησιμοποιηθεί σε

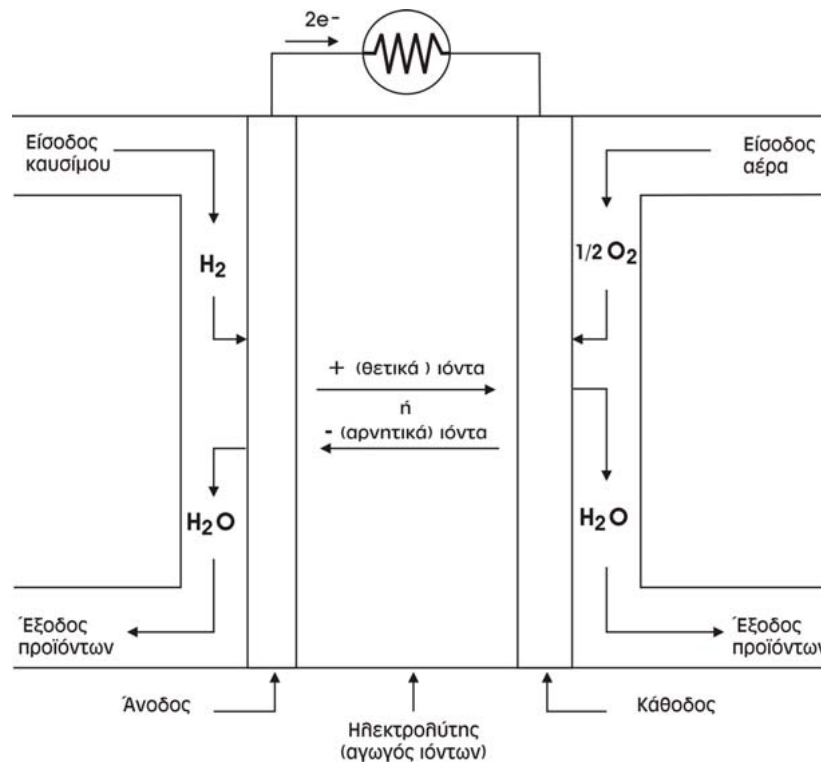
επίγειες εφαρμογές μέχρι τις αρχές της δεκαετίας του 1990. Το 1989 η Perry Energy Systems σε συνεργασία με την Ballard Power Systems παρουσίασαν ένα υποβρύχιο το οποίο τροφοδοτούνταν με ισχύ χρησιμοποιώντας κελιά καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης. Το 1993, η Ballard Power Systems παρουσίασε λεωφορεία και η Energy Partners παρουσίασε το πρώτο επιβατικό αυτοκίνητο, που χρησιμοποιούσαν την τεχνολογία των κελιών καυσίμου. Στο τέλος της δεκαετίας του 1990 και έπειτα η πλειονότητα των μεγάλων αυτοκινητοβιομηχανιών έχουν παρουσιάσει μοντέλα με αντίστοιχη τεχνολογία [5, 6]. Το χρονικό αυτό σημείο αντιστοιχεί στη γέννηση μιας νέας βιομηχανίας.

1.3 Γενικά χαρακτηριστικά

Οι κυψέλες καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις στις οποίες επιτελείται η απευθείας μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική. Η αρχή λειτουργίας των κυψελών καυσίμου είναι παρόμοια με αυτή των μπαταριών, υπάρχουν ωστόσο σημαντικές διαφορές ανάμεσα στις δύο διατάξεις. Οι μπαταρίες είναι συσκευές αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας, ενώ οι κυψέλες καυσίμου είναι συσκευές παραγωγής ενέργειας. Η ηλεκτρική ενέργεια παράγεται από μια μπαταρία μόνο μέχρι να καταναλωθούν πλήρως τα χημικά της αντιδρώντα, ενώ αντιθέτως μία κυψέλη καυσίμου μπορεί να παράγει ηλεκτρική ενέργεια όσο αυτή τροφοδοτείται με καύσιμο και οξειδωτικό μέσο.

Η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου έχει προσελκύσει έντονα το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας τα τελευταία χρόνια, λόγω της μεγάλης αποδοτικότητας τους στην παραγωγή ενέργειας αλλά και της φιλικής προς το περιβάλλον λειτουργίας τους [7].

Μία κυψέλη καυσίμου αποτελείται από τρία κύρια μέρη: τον ηλεκτρολύτη, το ηλεκτρόδιο της ανόδου και το ηλεκτρόδιο της καθόδου. Η λειτουργία των κυψελών καυσίμου, όπως φαίνεται σχηματικά στο σχήμα 1.2, βασίζεται σε μία αντίδραση οξείδωσης του καυσίμου (συνήθως υδρογόνο) που λαμβάνει χώρα στην άνοδο και μία αντίδραση αναγωγής ενός οξειδωτικού μέσου (συνήθως αέρας) που λαμβάνει χώρα στην κάθοδο.



Σχήμα 1.2: Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας των κυψελών καυσίμου [7].

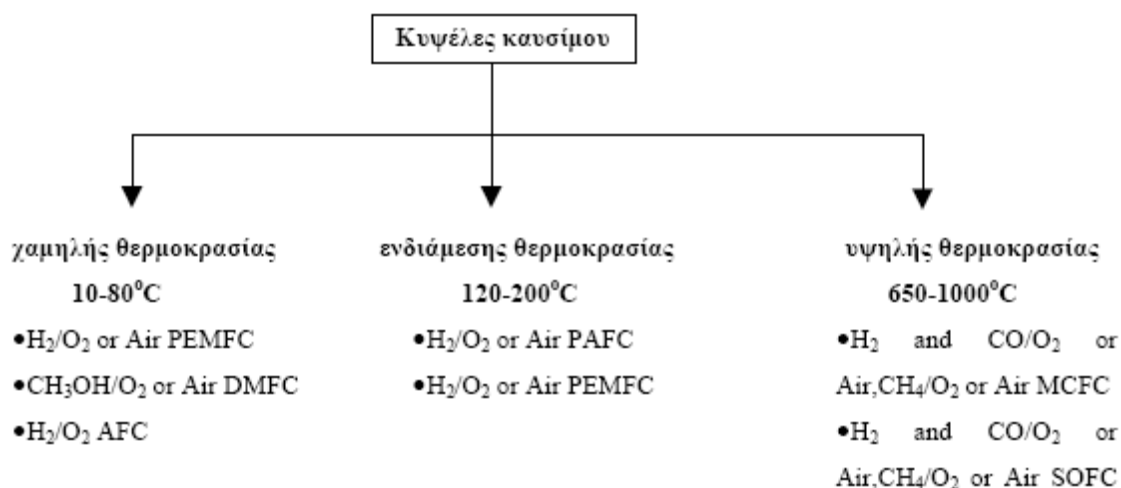
Οι κυψέλες καυσίμου διακρίνονται σε διάφορους τύπους ανάλογα με το είδος του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται. Τα κυριότερα είδη κυψελών καυσίμου και τα βασικά χαρακτηριστικά τους συνοψίζονται στον πίνακα 1.1.

Πίνακας 1.1: Τα κυριότερα είδη κυψελών καυσίμου και τα βασικά χαρακτηριστικά τους [8].

	<i>PEMFC</i>	<i>DMFC</i>	<i>AFC</i>	<i>PAFC</i>	<i>MCFC</i>	<i>SOFC</i>
Ηλεκτρολύτης	Πολυμερική μεμβράνη	Πολυμερική μεμβράνη	Διάλυμα KOH/H ₂ O	Φωσφορικό οξύ	Τήγμα άνθρακα	YSZ
Ιοντικός φορέας	H ⁺	H ⁺	OH	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Θερμοκρασία λειτουργίας	30-100°C	0-60°C	50-200°C	150-220°C	600-700°C	700-1000°C
Καταλύτης	Pt	Pt-Pt-Ru	Pt	Pt	Ni	Περοξειδίτες
Καύσιμο	H ₂	CH ₃ OH	H ₂	H ₂	H ₂ , CO, CH ₄	H ₂ , CO
Πυκνότητα ισχύος (kW/m ³)	3.8-6.5	~0.6	~1	0.8-1.9	1.5-2.6	0.1-1.5
Χρόνος έναυσης	Sec-Min	Sec-Min		Hours	Hours	Hours

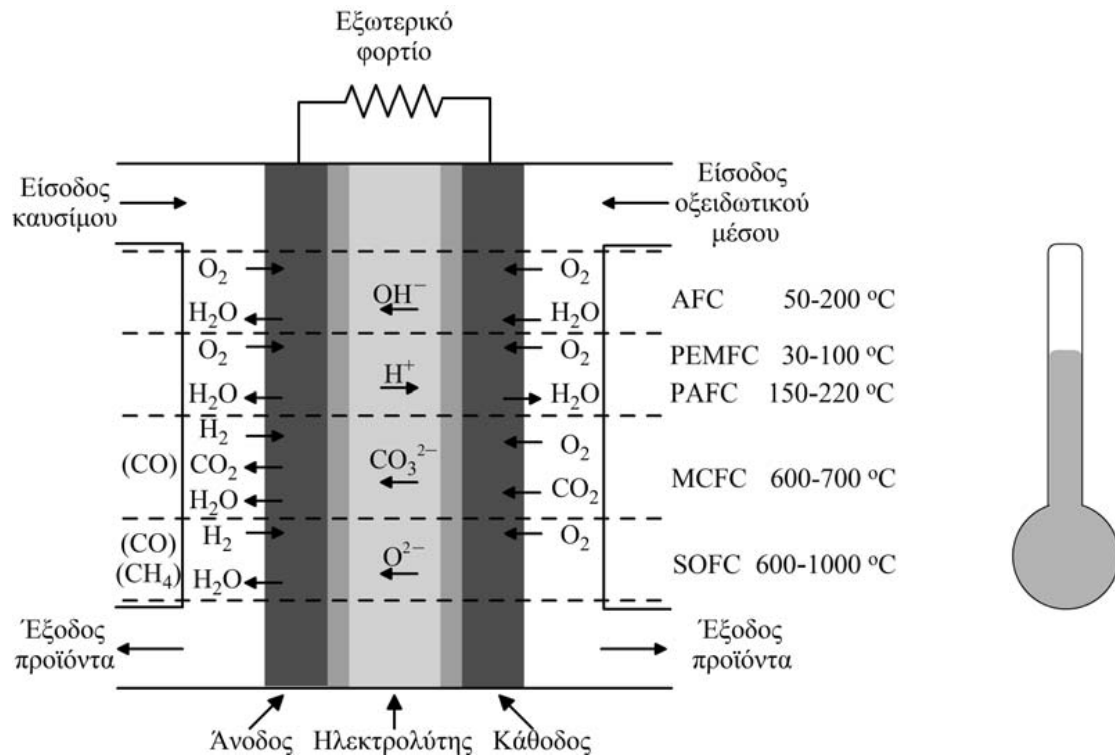
Οι κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEM, Polymer Electrolyte Membrane) βρίσκουν εφαρμογή τόσο στις μεταφορές όσο και σε ακίνητες εγκαταστάσεις, οι κυψέλες καυσίμου καύσης μεθανόλης (DMFC, Direct Methanol Fuel Cells) προορίζονται για εφαρμογές σε φορητές εγκαταστάσεις, οι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC, Phosphoric Acid Fuel Cells), τήγματος άλατος (MCFC, Molten Carbonate Fuel Cells) και στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC, Solid Oxide Fuel Cells) χρησιμοποιούνται κυρίως σε μόνιμες εγκαταστάσεις, και τέλος οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC, Alkaline Fuel Cells) χρησιμοποιούνται κυρίως σε διαστημικά οχήματα [9-12].

Οι κυψέλες καυσίμου μπορούν επίσης να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες, με βάση την θερμοκρασία λειτουργίας τους (σχήμα 1.3). Στις κυψέλες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας περιλαμβάνονται οι κυψέλες καυσίμου PEM, AFC και DMFC με θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας 10-80°C, στις ενδιάμεσης θερμοκρασίας περιλαμβάνονται επίσης οι κυψέλες καυσίμου PEM και DMFC με θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας 120-200°C και τέλος στις κυψέλες καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών εμπίπτουν οι SOFC και MCFC, με θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας 650-1000°C [2].



Σχήμα 1.3: Κατηγοριοποίηση των κυψελών καυσίμου με βάση τη θερμοκρασία λειτουργίας τους [1].

Τέλος, στο σχήμα 1.4, φαίνεται μια σύνοψη των βασικών αρχών, των ειδών και των αντιδρώντων των διάφορων τύπων κυψελών καυσίμου.



Σχήμα 1.4: Τα είδη, τα αντιδρώντα και οι θερμοκρασίες λειτουργίας των κυψελών καυσίμου [12].

1.4 Θερμοδυναμικές αρχές

1.4.1 Αντιστρεπτή-Αδιαβατική λειτουργία κυψελών καυσίμου

Καθώς το συνηθέστερο καύσιμο που χρησιμοποιείται στις κυψέλες καυσίμου είναι το H_2 , η αντίδραση οξείδωσης που λαμβάνει χώρα συνήθως σε μία κυψέλη καυσίμου είναι η



(1.1)

η οποία αποτελείται από τις ημιαντιδράσεις



Το μέγιστο παραγόμενο έργο από μια ισόθερμη και αντιστρεπτή διαδικασία είναι ίσο κατ'απόλυτη τιμή με τη διαφορά της ελεύθερης ενέργειας Gibbs μεταξύ των προϊόντων και των αντιδρώντων της αντίδρασης (ΔG).

Όταν κατά την λειτουργία μίας κυψέλης καυσίμου η ανταλλαγή φορτίου είναι πολύ αργή, δηλαδή όταν η κυψέλη δεν διαρρέεται από ρεύμα, τότε η διεργασία που συμβαίνει είναι αντιστρεπτή και συνεπώς το μέγιστο έργο που μπορεί να παραχθεί από αυτήν θα είναι ίσο με

$$\Delta G = -nFU_{\text{rev}}$$

(1.4)

όπου n ο αριθμός των ηλεκτρονίων που παίρνουν μέρος στην αντίδραση οξείδωσης, F η σταθερά του Faraday και U_{rev} το θεωρητικό μέγιστο δυναμικό που μπορεί να παράγει ένα κελί καυσίμου (αντιστρεπτό δυναμικό) [12, 13].

Η μεταβολή της ενθαλπίας (ΔH) εκφράζει το ποσό της θερμότητας που παράγεται υπό σταθερή πίεση. Το δυναμικό που ορίζεται ως

$$U_{th} = -\frac{\Delta H^0}{nF} \quad (1.5)$$

ονομάζεται θερμοουδέτερο δυναμικό και αντιστοιχεί στο δυναμικό που παράγεται κατά την αδιαβατική λειτουργία μίας κυψέλης καυσίμου [1, 13].

Για την αντίδραση (1.1), ο αριθμός των ηλεκτρονίων είναι $n=2$, όπως φαίνεται και από τις ημιαντιδράσεις (1.2) και (1.3). Επομένως, για μία κυψέλη καυσίμου που τροφοδοτείται με υδρογόνο και οξυγόνο, το αντιστρεπτό δυναμικό στους 25°C και για πίεση 1 atm, θα είναι ίσο με 1.23 V [7, 14] και το θερμοουδέτερο δυναμικό ίσο με 1.48 V [1].

Το αντιστρεπτό δυναμικό για πίεση ίση με 1 atm και θερμοκρασίες διαφορετικές των 25°C δίνεται από την εξίσωση του Nernst

$$U_{\text{rev}} = U_{\text{rev}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}} \quad (1.6)$$

όπου το U_{rev}^0 αντιστρεπτό δυναμικό σε θερμοκρασία T (όπως υπολογίστηκε βάσει της ΔG), R η σταθερά των αερίων, T η εν λόγω θερμοκρασία, F η σταθερά του Faraday και $p_{H_2}, p_{O_2}, p_{H_2O}$, οι μερικές πιέσεις του υδρογόνου του οξυγόνου και του νερού αντίστοιχα.

Από την σχέση (1.6) γίνεται φανερό πως το αντιστρεπτό δυναμικό αυξάνεται όταν οι μερικές πιέσεις των αντιδρώντων αυξάνονται [7].

Το αντιστρεπτό δυναμικό, εκτός από συνάρτηση της θερμοκρασίας, αποτελεί και συνάρτηση της πίεσης. Υπό σταθερή θερμοκρασία, η εξάρτηση του αντιστρεπτού δυναμικού από την πίεση περιγράφεται από την σχέση

$$U_{rev,P} = U_{rev,P_o} - \frac{1}{nF} \int_{P_o}^P \Delta V dP \quad (1.7)$$

όπου $U_{rev,P}$ και U_{rev,P_o} είναι το αντιστρεπτό δυναμικό σε πίεση P και P_o αντίστοιχα και ΔV είναι η μεταβολή του όγκου κατά την αντίδραση [1].

Στον πίνακα 1.2 δίνονται οι θεωρητικές τιμές του αντιστρεπτού δυναμικού για μια κυψέλη καυσίμου που λειτουργεί με καύσιμο H_2 , για διάφορες τιμές πίεσης και θερμοκρασίας.

Πίνακας 1.2: Θεωρητικές τιμές του αντιστρεπτού δυναμικού (σε Volts) μίας κυψέλης καυσίμου H_2/O_2 για διάφορες τιμές πίεσης και θερμοκρασίας [15].

T (K)	101 kPa (1 atm)	200 kPa	300 kPa
298.15	1.230	1.243	1.251
333.15	1.200	1.215	1.223
353.15	1.184	1.200	1.209

1.4.2 Πραγματική λειτουργία κυψελών καυσίμου-Υπερτάσεις

Στην περίπτωση που η κυψέλη καυσίμου διαρρέεται από ρεύμα, και ηλεκτρική ενέργεια παράγεται από το σύστημα, το δυναμικό που παράγεται είναι μικρότερο από το αντιστρεπτό [13, 16-19]. Η διαφορά ανάμεσα στο δυναμικό λειτουργίας του κελιού από το αντιστρεπτό δυναμικό ονομάζεται υπέρταση και είναι ίση με

$$\eta = U_{rev} - U \quad (1.8)$$

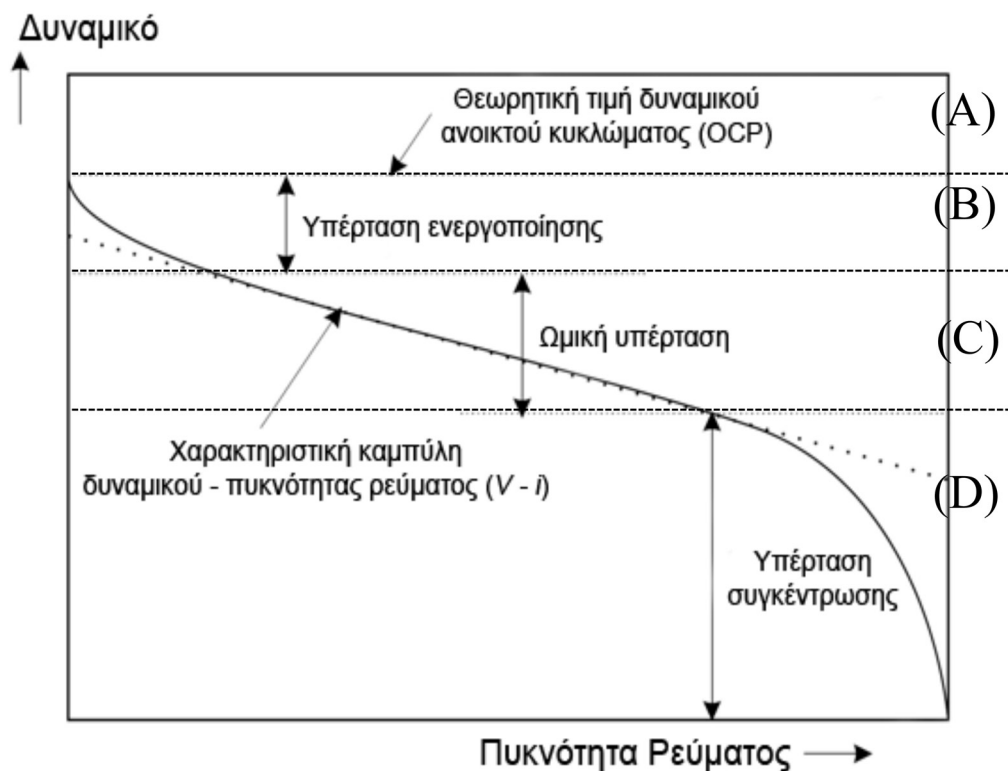
Η υπέρταση του κελιού ορίζεται ως το άθροισμα τριών επιμέρους υπερτάσεων: της υπερτάσης ενεργοποίησης, της ωμικής υπερτάσης και της υπερτάσης συγκέντρωσης. Δηλαδή

$$\eta = \eta_{act} + \eta_{ohm} + \eta_{conc} \quad (1.9)$$

όπου η_{act} η υπέρταση ενεργοποίησης, η_{ohm} η ωμική υπέρταση και η_{conc} η υπέρταση συγκέντρωσης.

Στο σχήμα 1.5 παρουσιάζεται μια τυπική καμπύλη τάσεως-εντάσεως μιας κυψέλης καυσίμου τύπου PEM, στην οποία διακρίνονται τέσσερις περιοχές. Όπως φαίνεται στο σχήμα, το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (αντιστρεπτό δυναμικό) που αναπτύσσεται στο κελί είναι μικρότερο από την θεωρητική τιμή, η οποία είναι $U_{rev}^0 = 1.23V$ όπως υπολογίστηκε παραπάνω (περιοχή A) [8]. Η υπέρταση αυτής της μορφής δεν εμφανίζεται σε ενδιάμεσες και υψηλές θερμοκρασίες, αλλά είναι χαρακτηριστική των κυψελών καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας και αντιστοιχεί στην υπέρταση Nernst. Οι περιοχές (B), (C) και (D) οφείλονται στην υπέρταση ενεργοποίησης, την ωμική υπέρταση και την υπέρταση συγκέντρωσης αντίστοιχα [8, 17].

Η υπέρταση ενεργοποίησης είναι σημαντική σε χαμηλές τιμές της πυκνότητας ρεύματος και οφείλεται στον αργό ρυθμό των ηλεκτροκαταλυτικών αντιδράσεων (αργή μεταφορά φορτίου) που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια. Η συνολική υπέρταση ενεργοποίησης δίνεται από το άθροισμα των υπερτάσεων ενεργοποίησης της ανόδου ($\eta_{act,a}$), και της καθόδου ($\eta_{act,c}$).



Σχήμα 1.5: Τυπική καμπύλη τάσεως-εντάσεως μιας κυψέλης καυσίμου τύπου PEM με τροφοδοσία H_2/O_2 [1].

Οι υπερτάσεις ενεργοποίησης της ανόδου και της καθόδου συνδέονται με την πυκνότητα ρεύματος σύμφωνα με την ισότητα Butler-Volmer :

$$i = i_{o,a} \left[\exp\left(\frac{a_{a,a} F \eta_{act,a}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-a_{c,a} \eta_{act,a}}{RT}\right) \right] \quad (1.10 \alpha)$$

$$i = i_{o,c} \left[\exp\left(\frac{a_{a,c} F \eta_{act,c}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-a_{c,c} \eta_{act,c}}{RT}\right) \right] \quad (1.10 \beta)$$

όπου $i_{o,a}$ και $i_{o,c}$ οι πυκνότητες του ρεύματος ανταλλαγής της ανόδου και της καθόδου αντίστοιχα, $a_{a,a}$ και $a_{c,a}$ ο ανοδικός ($i > 0$) και ο καθοδικός ($i < 0$) συντελεστής μεταφοράς φορτίου στην άνοδο, $a_{a,c}$ και $a_{c,c}$ ο ανοδικός και ο καθοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου στην κάθοδο. Οι τιμές των ανοδικών και καθοδικών συντελεστών μεταφοράς φορτίου εξαρτώνται από τον μηχανισμό της ηλεκτροκαταλυτικής αντίδρασης και κυμαίνονται μεταξύ του μηδενός και του δύο [2, 13, 20]. Μηδενική τιμή του συντελεστή μεταφοράς φορτίου υποδηλώνει πως δεν υπάρχει καθόλου καθαρή μεταφορά φορτίου και σε αυτή την περίπτωση ο όρος χημική υπέρταση μπορεί να χρησιμοποιηθεί αντί της υπέρτασης ενεργοποίησης. Οι πυκνότητες του ρεύματος ανταλλαγής της ανόδου και της καθόδου είναι σημαντικοί παράμετροι, καθώς βάσει αυτών από τις εξισώσεις (1.10α) και (1.10β) μπορούν να υπολογιστούν οι τιμές για την υπέρταση ενεργοποίησης της ανόδου και της καθόδου. Γενικά, η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής είναι μέτρο της ηλεκτροκαταλυτικής ενεργότητας του ηλεκτροδίου.

Η ωμική υπέρταση οφείλεται στην ωμική αντίσταση των ηλεκτροδίων R_{el} , του ηλεκτρολύτη R_i και την αντίσταση επαφής ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη R_c .

Δηλαδή:

$$\eta_{ohm} = I(R_{el} + R_i + R_c) \quad (1.11\alpha)$$

ή

$$\eta_{ohm} = i(R'_{el} + R'_i + R'_c) \quad (1.11\beta)$$

όπου i η πυκνότητα ρεύματος (σε A / cm²) και R'_{el} , R'_i και R'_c οι ειδικές αντιστάσεις (σε Ω·cm²).

Η ωμική υπέρταση μεταβάλλεται ανάλογα με την πυκνότητα ρεύματος, όπως φαίνεται και από τις σχέσεις (1.11α) και (1.11β). Προκειμένου να μειωθεί η τιμή της ωμικής υπέρτασης, είναι απαραίτητη η χρήση πολύ αγωγίμου ηλεκτρολύτη μικρού πάχους (για την μείωση του όρου R_i) καθώς και η χρήση πολύ αγωγίμων

ηλεκτροδίων (ελαχιστοποίηση του όρου R_{el}) τα οποία να έχουν καλή μηχανική και ηλεκτρική συνοχή με τον ηλεκτρολύτη (ώστε να μειώνεται η αντίσταση επαφής, R_c).

Η υπέρταση συγκέντρωσης οφείλεται σε αργή μεταφορά μάζας από την αέρια φάση στο όριο τριών φάσεων, αλλά και σε αργή διάχυση των αντιδρώντων αλλά και των προϊόντων της αντίδρασης προς και από τις ενεργές θέσεις. Καθώς το αντιδρών αέριο καταναλώνεται στο ηλεκτρόδιο κατά την ηλεκτροχημική αντίδραση, εμφανίζεται μείωση της τάσης του κελιού εξαιτίας της ανικανότητας να διατηρηθεί σταθερή η αρχική συγκέντρωση του αερίου μίγματος. Έτσι, η υπέρταση συγκέντρωσης είναι ίση με το άθροισμα υπερτάσεων συγκέντρωσης στην άνοδο και την κάθοδο.

Η πυκνότητα ρεύματος στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου δίνεται από τον πρώτο νόμο του Fick:

$$i = \frac{nFD \cdot (C_B - C_s)}{\delta} \quad (1.12)$$

όπου D ο συντελεστής διάχυσης των αντιδρώντων, C_B η αρχική συγκέντρωση και C_s η επιφανειακή συγκέντρωση και δ το πάχος Nernst του στρώματος διάχυσης.

Η οριακή πυκνότητα ρεύματος αντιστοιχεί στο ρεύμα που παράγεται, όταν η επιφανειακή συγκέντρωση είναι μηδενική, δηλαδή

$$\frac{C_s}{C_B} = 1 - \frac{i}{i_L} \quad (1.13)$$

Από τις εξισώσεις (1.12) και (1.13) προκύπτει η σχέση

$$\frac{C_s}{C_B} = 1 - \frac{i}{i_L} \quad (1.14)$$

Η εξίσωση του Nernst για τα αντιδρώντα, όταν το κελί δεν διαρρέεται από ρεύμα, είναι:

$$U_{i=0} = U^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln C_s \quad (1.15\alpha)$$

και όταν το κελί διαρρέεται από ρεύμα:

$$U = U^0 + \frac{RT}{nF} \cdot C_s \quad (1.15\beta)$$

Σύμφωνα με τις εξισώσεις (1.13), (1.14) και (1.15), η υπέρταση συγκέντρωσης θα είναι:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{C_s}{C_B} \quad (1.16\alpha)$$

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad (1.16\beta)$$

Για ένα κελί καυσίμου που χρησιμοποιεί σαν καύσιμο το H_2 η υπέρταση συγκέντρωσης δίνεται από τη σχέση

$$\eta_{conc} = \frac{-RT}{4F} \left[\ln\left(1 - \frac{i}{i_{L,c}}\right) + 2 \ln\left(1 - \frac{i}{i_{L,a}}\right) \right] \quad (1.17)$$

όπου $i_{L,a}$ και $i_{L,c}$ είναι η ανοδική και η καθοδική αντίστοιχα οριακή πυκνότητα ρεύματος.

Η υπέρταση συγκέντρωσης είναι σημαντικότερη στις κυψέλες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας, γιατί σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας οι τιμές της αέριας και της επιφανειακής διαχυτότητας είναι μικρότερες. Η χρήση πορώδων ηλεκτροδίων στις κυψέλες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας είναι απαραίτητη προκειμένου να μειωθεί η υπέρταση συγκέντρωσης [13].

1.4.3 Απόδοση κυψελών καυσίμου

Η θερμοδυναμική απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου (όπως και μιας θερμικής μηχανής Carnot) εκφράζεται ως ο λόγος του παραγόμενου έργου, W , προς την συνολικά διαθέσιμη ενέργεια (θερμική ενέργεια του καυσίμου), $-\Delta H^0$, δηλαδή

$$\varepsilon_{th} = \frac{W}{-\Delta H^0} = \frac{U}{U_{th}} = \frac{\Delta G}{\Delta H^0} \frac{U}{U_{rev}} \quad (1.18)$$

Η μεταβολή στην ενέργεια Gibbs συνδέεται με την μεταβολή στην ενθαλπία από την σχέση

$$\Delta G = \Delta H - \Delta S \quad (1.19)$$

Από τις εξισώσεις (1.18) και (1.19) προκύπτει πως, αν σε μία κυψέλη καυσίμου λαμβάνει χώρα μία αντίδραση για την οποία η μεταβολή της εντροπίας είναι θετική, (όπως λόγω χάρη συμβαίνει στην οξειδωση της αμμωνίας προς NO), τότε η θερμοδυναμική απόδοση ε_{th} είναι μεγαλύτερη της μονάδας και η κυψέλη καυσίμου απορροφά θερμότητα από το περιβάλλον.

Η συνηθέστερη περίπτωση όμως είναι σε μία κυψέλη καυσίμου να λαμβάνει χώρα κάποια αντίδραση για την οποία η μεταβολή της εντροπίας είναι αρνητική,

(όπως συμβαίνει και στην οξείδωση του H_2). Σε αυτή την περίπτωση θερμότητα ίση με (TΔS) παράγεται από την κυψέλη καυσίμου και εκλύεται στο περιβάλλον [13].

Η ιδανική ή αντιστρεπτή απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου [1], ορίζεται ως ο λόγος της θεωρητικής ενέργειας που μπορεί να μετατραπεί σε ηλεκτρική, ΔG, προς τη συνολικά διαθέσιμη ενέργεια, ΔH, δηλαδή

$$\varepsilon_r = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{U_{rev}}{U_{th}} \quad (1.20)$$

Για την περίπτωση που στην κυψέλη καυσίμου λαμβάνει χώρα η αντίδραση οξείδωσης του H_2 , η ιδανική απόδοση είναι ίση με 83%.

Προκειμένου να χρησιμοποιείται μια πιο δόκιμη έκφραση για την απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου, η οποία να είναι εφικτό βάσει ορισμού να λάβει την τιμή 100%, ορίζεται η ηλεκτροχημική απόδοση.

Η ηλεκτροχημική απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου εκφράζει τον λόγο του παραγόμενου έργου, W, προς τη θεωρητικά μέγιστη ενέργεια που μπορεί να μετατραπεί σε ηλεκτρική (η οποία είναι ίση με ΔG), δηλαδή

$$\varepsilon = \frac{W}{-\Delta G} = \frac{U}{U_{rev}} \quad (1.21)$$

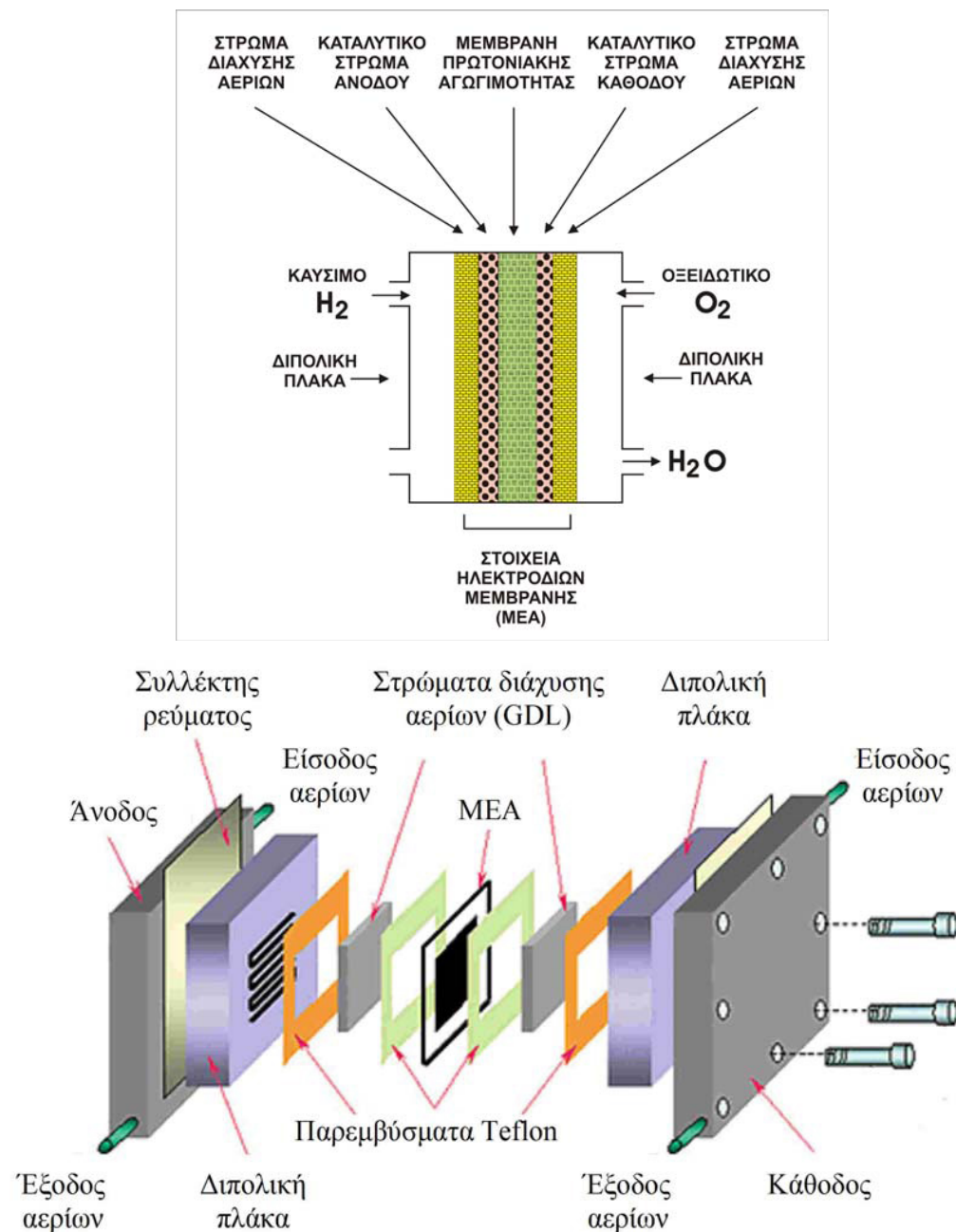
Η ηλεκτροχημική απόδοση είναι ίση με 100% όταν το κελί δεν διαρρέεται από ρεύμα (δηλαδή όταν $U=U_{rev}$) [8].

1.5 Κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEM)

1.5.1 Βασικά χαρακτηριστικά

Οι κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης, οι οποίες είναι επίσης γνωστές με την ονομασία κυψέλες καυσίμου πρωτονιακής αγωγής, αναπτύχθηκαν την δεκαετία του 1960 από την General Electric με σκοπό την εφαρμογή τους σαν βοηθητική μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας σε διαστημικά οχήματα της NASA. Πρόκειται για έναν πολλά υποσχόμενο τύπο κυψελών καυσίμου, καθώς το χαμηλό θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας τους δεν απαιτεί μεγάλο χρόνο έναυσης, ούτε περίπλοκες διατάξεις [7, 12]. Έτσι, οι κυψέλες PEM προορίζονται για πλήθος εφαρμογών, τόσο σε μόνιμες εγκαταστάσεις όσο και στις μεταφορές, και γι' αυτό εταιρείες όπως η DuPont, η Johnson Matthey, η 3M και η Gore έχουν επενδύσει στην ανάπτυξή τους [14, 21-23].

Την ‘καρδιά’ μιας κυψέλης καυσίμου τύπου PEM αποτελεί ένας πολυμερικός ηλεκτρολύτης πρωτονιακής αγωγής, στις δύο πλευρές του οποίου εναποτίθενται τα ηλεκτρόδια και τα στρώματα διάχυσης αερίων, δημιουργώντας έτσι μία συστοιχία ανόδου/ηλεκτρολύτη/καθόδου, για την οποία χρησιμοποιείται η ονομασία MEA (Membrane Electrode Assembly). Μία διάταξη κυψέλης PEM (σχήμα 1.6) αποτελείται από την ηλεκτρολυτική μεμβράνη, τα ηλεκτρόδια και τα στρώματα διάχυσης των αερίων και τις διπολικές πλάκες.

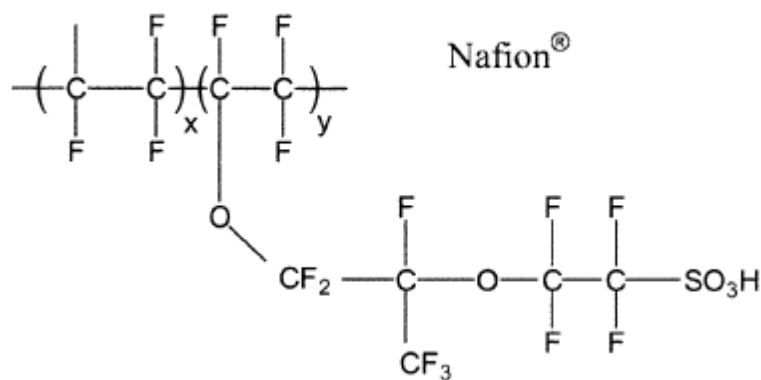


Σχήμα 1.6: Δομή μίας κυψέλης καυσίμου τύπου PEM [1].

1.5.2 Πολυμερική μεμβράνη

Τα κύρια χαρακτηριστικά που καθιστούν μία πολυμερική μεμβράνη ικανή για χρήση σε κυψέλες PEM είναι: υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα, μη διαπερατότητα στα καύσιμα αντιδρώντα, και χημική και μηχανική σταθερότητα στο περιβάλλον λειτουργίας μίας κυψέλης καυσίμου [19-24].

Το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο πολυμερές στην τεχνολογία των PEM είναι ένα προϊόν της εταιρείας DuPont, το οποίο έχει την ονομασία Nafion[®]. Πρόκειται για ένα συμπολυμερές με ημικρυσταλλική δομή. Η χημική δομή του φαίνεται στο σχήμα 1.7. Το Nafion[®] έχει μία υδρόφοβη κύρια αλυσίδα που αποτελείται από ομάδες πολυτετραφθοροαιθυλενίου (PTFE) και υδρόφιλες φθοριομένες πλευρικές αλυσίδες που καταλήγουν σε σουλφονομάδες (-SO₃H).



Σχήμα 1.7: Χημική δομή του Nafion[®] [30].

Η κύρια αλυσίδα (από PTFE) παρέχει στο συμπολυμερές χημική και θερμική σταθερότητα, ενώ η πρωτονιακή του αγωγιμότητα οφείλεται στην ύπαρξη των σουλφονομάδων [31-36]. Η αγωγή των πρωτονίων από την άνοδο προς την κάθοδο γίνεται μέσω της υδρόφιλης φάσης και απαιτεί την εφύγρανση της πολυμερικής μεμβράνης [37-39]. Η αγωγιμότητα του Nafion[®] εξαρτάται σημαντικά από το ποσοστό σχετικής υγρασίας, και κυμαίνεται από 60 mS/cm έως 100 mS/cm υπό συνθήκες σχετικής υγρασίας 34-100%, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ φτάνει την τιμή των 180 mS/cm στους 80°C υπό συνθήκες πλήρους ενυδάτωσης [40-42].

Οι μεμβράνες Nafion διατίθενται εμπορικά σε διάφορα πάχη, για τα οποία υπάρχει ένας τριψήφιος ή τετραψήφιος χαρακτηριστικός κωδικός. Οι μεμβράνες Nafion με κωδικό N112, N1135, N115, N117 και N1110 έχουν πάχος 50, 89, 125, 178 και 250 μm αντίστοιχα.

Η περιεκτικότητα νερού στην μεμβράνη ορίζεται ως ο λόγος του βάρους του νερού προς το βάρος του ξηρού (πλήρως αφυδατωμένου) πολυμερούς ή ως ο λόγος του αριθμού των μορίων του νερού ανά ομάδα θειικού οξέος που υπάρχει στο πολυμερές, δηλαδή

$$\lambda = \frac{N(H_2O)}{N(SO_3H)} \quad (1.22)$$

Η μέγιστη περιεκτικότητα σε νερό μιας μεμβράνης εξαρτάται σημαντικά από την κατεργασία που ακολουθήθηκε κατά την προετοιμασία της μεμβράνης. Μια μεμβράνη Nafion εμβαπτισμένη σε νερό το οποίο είναι σε κατάσταση βρασμού έχει περιεκτικότητα $\lambda=22$, δηλαδή 22 μόρια νερού ανά σουλφονομάδα. Για μια μεμβράνη Nafion που εφυδατώνεται μέσω της αέριας φάσης (με υδρατμούς), δηλαδή όταν η σχετική υγρασία της αέριας τροφοδοσίας είναι 100%, η μέγιστη περιεκτικότητα είναι $\lambda=14$.

Σύμφωνα με τον Springer και τους συνεργάτες του [43], η αγωγιμότητα της μεμβράνης (σε S/cm) συνδέεται με τη μέγιστη περιεκτικότητα σε νερό, λ , και με την θερμοκρασία, σύμφωνα με την σχέση

$$\sigma = (0.005139\lambda - 0.00326) \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (1.23)$$

Η χρήση του Nafion[®] όμως παρουσιάζει και κάποια μειονεκτήματα, κάτι που ωθεί την επιστημονική κοινότητα στην αναζήτηση νέων υλικών για χρήση τους ως ηλεκτρολύτες σε κυψέλες PEM. Το βασικότερο μειονέκτημα του Nafion[®] έγκειται στο γεγονός πως προκειμένου να διασφαλιστεί η πρωτονιακή αγωγιμότητα, απαιτείται εφύγρανση της μεμβράνης, δημιουργώντας έτσι την ανάγκη δημιουργίας συστήματος ενυδάτωσης των αέριων αντιδρώντων. Επίσης, η ανάγκη επαρκούς υγρασίας, περιορίζει την χρήση του Nafion[®] σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 80°C. Η ανάγκη για λειτουργία των κυψελών PEM σε υψηλότερες θερμοκρασίες είναι μεγάλη, προκειμένου να περιοριστεί η μόλυνση της ανόδου από το μονοξείδιο του άνθρακα, στην περίπτωση που σαν καύσιμο χρησιμοποιείται μίγμα αναμόρφωσης αλκοολών ή υδρογονανθράκων. Επίσης, αύξηση του θερμοκρασιακού εύρους λειτουργίας θα έχει ως αποτέλεσμα την βελτίωση της αποδοτικότητας των κυψελών PEM, εφόσον η κινητική των αντιδράσεων διευκολύνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Τέλος, το Nafion[®] είναι (ελάχιστα) διαπερατό τόσο στο H₂, όσο και στο O₂ [14]. Η μη-διαπερατότητα της ηλεκτρολυτικής μεμβράνης στα αντιδρώντα

απαιτείται για την αποφυγή ανάμειξης της τροφοδοσίας της ανόδου και της καθόδου και μείωση της υπέρτασης Nernst [44-49].

Πολλές προσπάθειες για παρασκευή άλλων υλικών που θα μπορούσαν να αντικαταστήσουν το Nafion[®] έχουν γίνει τα τελευταία χρόνια. Τα εναλλακτικά υλικά που έχουν συντεθεί, είτε έχουν χημική σύνθεση παρόμοια με αυτήν του Nafion[®], είτε πρόκειται για αρωματικά πολυμερή ή για σύμπλοκα οξέος - βάσης.

Υλικά με δυνατότητα λειτουργίας σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 100°C έχουν συντεθεί με τροποποίηση της δομής του Nafion[®] και προσθήκη ανόργανων συμπληρωματικών ομάδων, όπως SiO₂ ή ZrP [50-54], ιονομερών SiW₁₂O₄₀ και C₄H₄S [55] ή H₃P W₁₂O₄₀ [56], όπως και σύνθετα υλικά Nafion/ (SO₄²⁻/ ZrO₂) [57]. Οι τιμές αγωγιμότητας που παρουσίασαν τα υλικά αυτά είναι ικανοποιητικές, το υψηλό τους όμως κόστος παραγωγής, δεν τα καθιστά ικανά για ευρεία χρήση τους στην τεχνολογία των PEM.

Πλήθος επιθειωμένων αρωματικών πολυμερικών μεμβρανών έχουν συντεθεί και μελετηθεί [58-69], ως πιθανοί αντικαταστάτες του Nafion, λόγω του χαμηλότερου κόστους τους, και της μηχανικής και θερμικής τους σταθερότητας.

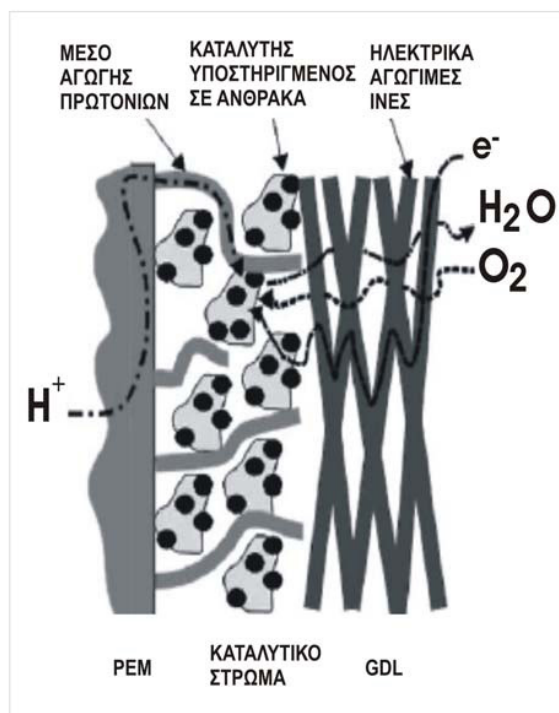
Τέλος, διάφορα σύμπλοκα οξέος-βάσης έχουν προταθεί σαν υποψήφιοι ηλεκτρολύτες [70-76]. Τα σύμπλοκα αυτά δημιουργούνται με ενσωμάτωση ενός οξέος σε μία αλκαλική πολυμερική μήτρα. Υλικά τέτοιου τύπου έχουν παρουσιάσει πρωτονιακή αγωγιμότητα συγκρίσιμη με αυτή του Nafion[®], και δεν απαιτείται κατά την χρήση τους ενυδάτωση της αέριας τροφοδοσίας της κυψέλης καυσίμου.

1.5.3 Ηλεκτρόδια και στρώματα διάχυσης αερίου

Τα ηλεκτρόδια μίας κυψέλης PEM βρίσκονται πλήρως διεσπαρμένα σε στρώματα διάχυσης αερίου (gas diffusion layers, GDL). Ο ρόλος των GDL είναι πολλαπλός. Αποτελούν το μέσο για την διάχυση του αντιδρώντος αερίου, παρέχουν στην MEA την απαιτούμενη μηχανική σταθερότητα, αποτελούν δίοδο για την ροή των ηλεκτρονίων από και προς τα καταλυτικά στρώματα και απομακρύνουν το παραγόμενο νερό από την επιφάνεια του καθοδικού ηλεκτροδίου. Το υλικό που χρησιμοποιείται για την κατασκευή τους είναι ο άνθρακας, είτε σε μορφή υφάσματος (carbon cloth), είτε σε συμπαγή μορφή (carbon paper), με πάχος 100-300μm. Το στρώμα διάχυσης αερίου βρίσκεται εναποτεθειμένο σε ένα υδρόφοβο στρώμα

πολυτετραφθοροαιθυλενίου (Teflon). Το υδρόφοβο υπόστρωμα χρησιμοποιείται για την αποφυγή συγκράτησης του νερού στους πόρους του στρώματος διάχυσης αερίου, καθώς τέτοιου είδους συμπύκνωση νερού στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου θα προκαλούσε κατάληψη των ενεργών θέσεων του καταλύτη και επακόλουθη απενεργοποίησή του [7, 14, 44].

Το βασικό χαρακτηριστικό των ηλεκτροδίων είναι η καταλυτική τους ενεργότητα, καθώς οι ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις στις οποίες βασίζεται η λειτουργία της κυψέλης λαμβάνουν χώρα σε αυτά. Το καταλυτικό στρώμα βρίσκεται σε επαφή τόσο με το στρώμα διάχυσης αερίου όσο και με την ηλεκτρολυτική μεμβράνη, ώστε και τα τρία είδη που συμμετέχουν στην λειτουργία της κυψέλης καυσίμου (δηλαδή τα αντιδρώντα αέρια, τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια) να μπορούν να έρθουν σε επαφή με το καταλυτικό στρώμα. Ο τρόπος μεταφοράς των αντιδρώντων αερίων, των ηλεκτρονίων και των πρωτονίων μέσω του ηλεκτροδίου φαίνεται στο σχήμα 1.8 [77].



Σχήμα 1.8: Μεταφορά αερίων, ηλεκτρονίων και πρωτονίων στο ηλεκτρόδιο μίας κυψέλης καυσίμου τύπου PEM [77].

Η πλατίνα είναι ο καταλύτης που χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο στις κυψέλες PEM, τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο, λόγω της υψηλής ηλεκτροκαταλυτικής της ενεργότητας, τόσο στην οξείδωση του H_2 όσο και στην αναγωγή του O_2 . Κατά τα πρώτα στάδια της ανάπτυξης της τεχνολογίας των PEM χρησιμοποιούνταν αρκετά

μεγάλο ποσοστό πλατίνας (μέχρι και 28 mg/cm^2). Στα τέλη της δεκαετίας του 1990 καθιερώθηκε η χρήση των στρωμάτων διάχυσης αερίου, τα οποία με το απαιτούμενο υψηλό πορώδες, διευκολύνουν την διάχυση των αερίων αντιδρώντων, με αποτέλεσμα την μείωση της φόρτισης της πλατίνας στην τιμή $0.3\text{-}0.4 \text{ mg/cm}^2$. Η παράμετρος που είναι σημαντική για την απόδοση των κυψελών καυσίμου δεν είναι το βάρος του καταλύτη αλλά η καταλυτική επιφάνεια. Για αύξηση της απόδοσης της κυψέλης, απαιτούνται μικρά σωματίδια καταλύτη ($4\mu\text{m}$ ή και μικρότερα) με μεγάλη ενεργή επιφάνεια, πλήρως διεσπαρμένα πάνω στον φορέα. Για την μείωση των υπερτάσεων λόγω του ρυθμού μεταφοράς των πρωτονίων και προκειμένου να διασφαλιστεί η διάχυση του αερίου σε όλο το καταλυτικό στρώμα, απαιτείται η χρήση καταλυτικών στρωμάτων μικρού πάχους. Προκειμένου να επιτευχθεί και η μεγάλη ενεργή καταλυτική επιφάνεια, αλλά και το μικρό πάχος του καταλυτικού στρώματος, απαιτούνται μικρά σωματίδια πλατίνας και υψηλοί λόγοι Pt/C (μεγαλύτεροι από 40% κατά βάρος).

Η ενεργή καταλυτική επιφάνεια μπορεί να αυξηθεί με προσθήκη ιονομερούς στο καταλυτικό στρώμα. Η προσθήκη μπορεί να γίνει είτε με εναπόθεση διαλύματος του πολυμερούς με νερό και αλκοόλη πάνω στο καταλυτικό στρώμα, είτε με ανάμειξη του καταλύτη και του ιονομερούς κατά την διαδικασία παρασκευής του καταλυτικού στρώματος. Η βέλτιστη τιμή φόρτισης του καταλύτη με ιονομερές είναι περίπου 30% κατά βάρος [44].

Η παρασκευή της συστοιχίας ηλεκτροδίων-μεμβράνης (MEA) μπορεί να γίνει με δύο τρόπους. Είτε με εναπόθεση του καταλυτικού στρώματος στο στρώμα διάχυσης αερίων και ακολούθως εναπόθεση των δύο στην πολυμερική μεμβράνη με συμπίεση σε υψηλή θερμοκρασία, είτε με εναπόθεση του καταλυτικού στρώματος απευθείας στην πολυμερική μεμβράνη και στην συνέχεια εναπόθεση του στρώματος διάχυσης αερίων.

Διάφοροι τρόποι χρησιμοποιούνται για την εναπόθεση του καταλυτικού στρώματος είτε στην πολυμερική μεμβράνη είτε στο στρώμα διάχυσης αερίων, όπως spreading, spraying, electrodeposition, catalyst powder deposition, impregnation reduction, evaporative deposition, catalyst decaling, painting, dry spraying, sputtering, pulsed layer deposition [78-96].

Παρόλο που η πλατίνα διακρίνεται από υψηλή ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα, δύο σημαντικά προβλήματα υπάρχουν στην χρήση της στις κυψέλες PEM. Καταρχάς το κόστος της πλατίνας είναι μεγάλο και κατά δεύτερον, η πλατίνα είναι πολύ

ευαίσθητη στην παρουσία CO στην αέρια τροφοδοσία. Το μονοξείδιο του άνθρακα περιέχεται στην τροφοδοσία, ως προϊόν του μίγματος αναμόρφωσης αλκοολών, όπως θα αναλυθεί στην συνέχεια.

Η χρήση διαφόρων κραμάτων του τύπου Pt_x-M / C οδηγεί σε σημαντική μείωση του κόστους. Το κράμα Pt-Ru τείνει να αντικαταστήσει την θέση της πλατίνας, για χρήση του ως ανοδικό ηλεκτρόδιο, καθώς έχει αποδειχθεί πως έχει καλύτερη ανεκτικότητα στο μονοξείδιο του άνθρακα. Επίσης, κράματα της Pt με Mo, Nb, Ta, Ni, Cr, Co, Fe, Sn, Pd, Au [97-109] έχουν ικανοποιητική ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα και σχετικά ικανοποιητική ανεκτικότητα στο CO.

1.5.4 Διπολικές πλάκες

Οι διπολικές πλάκες σε μία μεμονωμένη κυψέλη καυσίμου λειτουργούν σαν συλλέκτες του ηλεκτρικού ρεύματος και ταυτόχρονα σε αυτές στεγάζονται τα κανάλια ροής της αέριας τροφοδοσίας. Στην περίπτωση συστοιχίας κυψελών καυσίμου, οι διπολικές πλάκες προσφέρουν επίσης μηχανική σταθερότητα, συμμετέχουν στην διαχείριση του νερού και της θερμότητας εντός της κυψέλης και διαχωρίζουν την αέρια τροφοδοσία για την κάθε κυψέλη. Με βάση τα παραπάνω, οι διπολικές πλάκες θα πρέπει να χαρακτηρίζονται από υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα ($>10 \text{ S/cm}$), θερμική αγωγιμότητα (20 W/mK), μηχανική αντοχή, μη διαπερατότητα στα αέρια και χαμηλό κόστος.

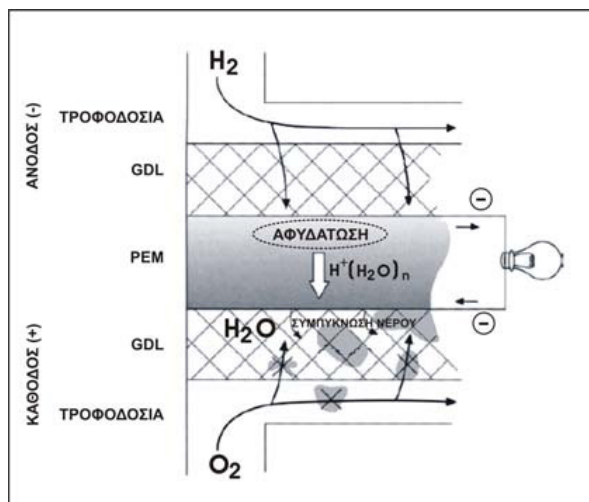
Εν γένει, δύο είδη υλικών χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των διπολικών πλακών: σύνθετα μεταλλικά υλικά και σύνθετα υλικά από γραφίτη. Καθώς οι διπολικές πλάκες εκτίθενται σε ένα εξαιρετικά διαβρωτικό περιβάλλον (pH 2-3 και θερμοκρασία $60-80^\circ\text{C}$), η χρήση απλών μετάλλων όπως ατσάλι, Al, Ti, Ni δεν ενδείκνυται, καθώς η διάβρωση των μετάλλων αυτών θα οδηγούσε στην δημιουργία οξειδωμένου στρώματος στην επιφάνεια της διπολικής πλάκας με επακόλουθη μείωση της ηλεκτρικής της αγωγιμότητας, αλλά επίσης και την διάχυση μεταλλικών ιόντων προς την πολυμερική μεμβράνη με αποτέλεσμα την μείωση της ιοντικής της αγωγιμότητας. Για τους λόγους αυτούς, χρησιμοποιούνται μεταλλικά υλικά επικαλυμμένα με στρώμα κάποιου αγωγίμου πολυμερούς ή νιτριδίων διαφόρων μετάλλων. Επίσης σύνθετα υλικά άνθρακα με διάφορα πολυμερή, ρητίνες ή άλλα ενισχυτικά μέσα χρησιμοποιούνται στην κατασκευή διπολικών πλακών [110-116].

1.5.5 Διαχείριση νερού

Η σωστή διαχείριση του νερού στις κυψέλες PEM είναι πολύ σημαντική, καθώς μπορεί να περιορίσει την απόδοση τους και τον χρόνο λειτουργίας τους. Η διαχείριση του νερού αφορά δύο σκέλη (σχήμα 1.9): (i) συμπύκνωση νερού στα στρώματα διάχυσης αερίων και (ii) αφυδάτωση της πολυμερικής μεμβράνης. Πηγή και των δύο σκελών του προβλήματος είναι το χαμηλό θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας των κυψελών αυτού του τύπου.

Υπάρχουν δύο αίτια για την συμπύκνωση νερού στα στρώματα διάχυσης αερίων. Μπορεί να οφείλεται είτε σε συμπύκνωση του νερού που παράγεται κατά την λειτουργία της κυψέλης, ως προϊόν της συνολικής οξειδοαναγωγικής αντίδρασης (αφορά μόνο το ηλεκτρόδιο της καθόδου), ή μπορεί να οφείλεται σε συμπύκνωση των υδρατμών που περιέχονται στην αέρια τροφοδοσία (μέσω κορεστών) για την ύγρανση της πολυμερικής μεμβράνης. Και στις δύο περιπτώσεις, τα μόρια του νερού καταλαμβάνουν τις ενεργές θέσεις του καταλύτη κι εμποδίζουν την ρόφηση των αερίων αντιδρώντων, με αποτέλεσμα την υποβάθμιση της λειτουργίας και της απόδοσης της κυψέλης.

Η αφυδάτωση της πολυμερικής μεμβράνης οφείλεται στην λεγόμενη ηλεκτρο-οσμωτική ροή. Ο όρος αυτός αναφέρεται στην μετανάστευση των μορίων του νερού λόγω της αγωγής πρωτονίων από την άνοδο προς την κάθοδο διαμέσου της μεμβράνης, με αποτέλεσμα την μείωση της περιεκτικότητας σε νερό στην πλευρά της μεμβράνης που συνορεύει με το διαμέρισμα της ανόδου. Η αφυδάτωση της μεμβράνης οδηγεί σε μείωση της ιοντικής της αγωγιμότητας και κατ' επέκταση σε μείωση της απόδοσης της κυψέλης [14].



Σχήμα 1.9: Σχηματική αναπαράσταση των προβλημάτων που προκύπτουν από μη-ιδανική διαχείριση νερού σε μία κυψέλη PEM (της συμπύκνωσης νερού στα GDL και αφυδάτωσης της πολυμερικής μεμβράνης) [14].

Τα προβλήματα αυτά μπορούν να περιοριστούν με χρήση κατάλληλων υλικών για την δημιουργία των στρωμάτων διάχυσης αερίων (προσθήκη υδρόφοβων ομάδων, όπως Teflon) και με προσεκτικό σχεδιασμό του αντιδραστήρα. Ωστόσο, η διαχείριση του νερού στις κυψέλες PEM αποτελεί μια σημαντική παράμετρο που εμποδίζει την άμεση εμπορική εφαρμογή τους [9].

1.6 Εμπορική εφαρμογή των κυψελών καυσίμου

Οι ολοένα αυξανόμενες ανάγκες για παραγωγή ενέργειας παγκοσμίως, αλλά και η σημαντική μόλυνση του περιβάλλοντος που έχει παρουσιαστεί τα τελευταία χρόνια λόγω των αυξημένων εκπομπών CO₂, οδήγησαν στην αναζήτηση και ανάπτυξη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, φιλικών προς το περιβάλλον.

Οι κυψέλες καυσίμου έχουν βρεθεί στο κέντρο του επιστημονικού ενδιαφέροντος (σχήμα 1.10) καθώς αποτελούν μια ελπιδοφόρα τεχνολογία, γιατί:

- η λειτουργία τους δεν είναι ρυπογόνα, καθώς το καύσιμο που χρησιμοποιείται είναι κυρίως το H₂,
- η απόδοσή τους είναι μεγαλύτερη από αυτή των συμβατικών μηχανών εσωτερικής καύσης,
- αποτελούνται από μεμονωμένα και ανεξάρτητα τμήματα, κι επομένως η συντήρησή τους είναι ευκολότερη,

- μπορούν να χρησιμοποιηθούν για συμπαραγωγή ενέργειας και θερμότητας.



Σχήμα 1.10: Η ανάπτυξη που παρατηρήθηκε στην τεχνολογία των κυψελών καυσίμου με κριτήριο των αριθμό των ευρεσιτεχνιών που κατοχυρώθηκαν, κατά τα τελευταία χρόνια [22].

Σύμφωνα με τα πιο αισιόδοξα σχέδια, στην δεκαετία του 2050, οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (βιομάζα, αιολική ενέργεια, γεωθερμία, ηλιακή ενέργεια, κυψέλες καυσίμου) θα έχουν κυρίαρχο ρόλο στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Εάν οι συνθήκες στο μέλλον φανούν ευνοϊκές, όλες οι ενεργειακές απαιτήσεις για μεταφορές θα καλύπτονται από το υδρογόνο, με την χρήση κυψελών καυσίμου τύπου PEM. Επίσης υπολογίζεται πως μέρος της ηλεκτρικής ενέργειας για οικιακή χρήση, αλλά και ταυτόχρονη συμπαραγωγή θερμότητας θα γίνονται με την βοήθεια κυψελών τύπου SOFC (σχήμα 1.11) [117-130].

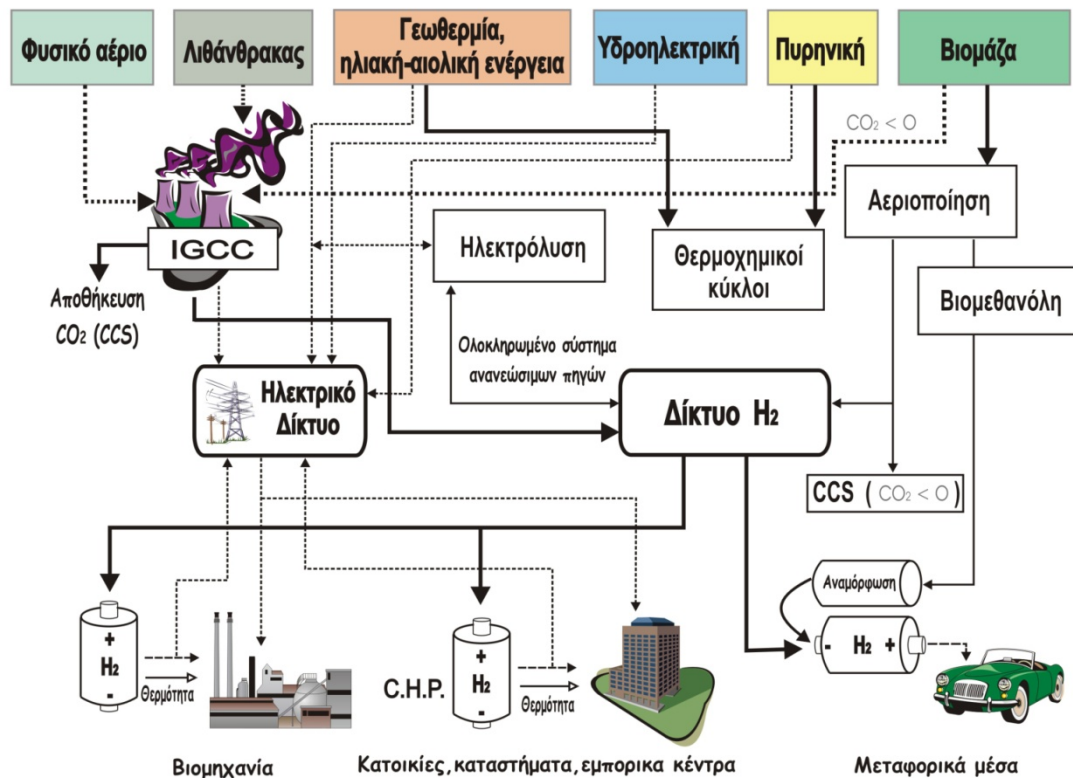
Το πρώτο λεωφορείο του οποίου η λειτουργία βασιζόταν σε μία κυψέλη PEM και χρησιμοποιούσε σαν καύσιμο H_2 , κατασκευάστηκε το 1993 από την Ballard Power Systems. Από τότε και μέχρι σήμερα, πολλές γνωστές αυτοκινητοβιομηχανίες, (όπως η Honda, η Toyota, η Nissan, η Ford, η Daimler-Benz, η Mazda, η Chrysler) ασχολούνται με την ενσωμάτωση της τεχνολογίας των PEM στην κατασκευή οχημάτων [131].

Η εισαγωγή των κυψελών καυσίμου στην αγορά προϋποθέτει την μείωση του κόστους κατασκευής τους, το οποίο δεν θα πρέπει να ξεπερνά:

- 50 €/kW για ιδιωτικής χρήσης αυτοκίνητα,
- 200-300 €/kW για λεωφορεία,
- 400-600 €/kW για φορητές εφαρμογές,
- 400-600 €/kW για συμπαραγωγή ενέργειας και θερμότητας.

Το σημερινό κόστος μίας κυψέλης τύπου PEM είναι αρκετά υψηλό (3000-5000 €/kW), και οφείλεται κυρίως στο υψηλό κόστος της πλατίνας (για φόρτιση του ηλεκτροδίου ίση με 0.3 mg Pt/cm^2 , υπολογίζεται ίσο με 400-800 €/kW) και της πολυμερικής μεμβράνης Nafion (40-200 €/kW) [125-127].

Τέλος, η εμπορική εφαρμογή των κυψελών καυσίμου προϋποθέτει, όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.11, την δημιουργία υποδομών και εγκαταστάσεων παραγωγής, διανομής και αποθήκευσης υδρογόνου.



Σχήμα 1.11: Πρόβλεψη της εικόνας της οικονομίας του υδρογόνου στο μέλλον. Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας αναμένεται να βασίζεται κυρίως σε ανανεώσιμες πηγές [120].

Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 1

- [1] Fuel Cells: From Fundamentals to Applications, S.Srinivasan, Springer Science+Business Media, LLC, New York, USA (2006)
- [2] Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers and Materials Scientists, E. Gileadi, VCH Publishers, Weinheim, Germany, (1993)
- [3] W.R. Grove, London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science, Series, 3, 4, 127-130-420 (1839)
- [4] U. Bossel, *European Fuel Cell Forum*, Oberrohrdorf, Switzerland (2000)
- [5] F. Barbir, *PEM Fuel Cell Theory and Practice*, Elsevier Inc. (2005)
- [6] *Fuel Cell Technology Handbook*, E. Chen, G. Hoogens (editor), CRC Press, Boca Raton, Florida (2003)
- [7] Fuel Cell Handbook (Seventh Edition), EG&G Technical Services, Inc, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, West Virginia (2004)
- [8] Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology, Suddhatsatva Basu (Editor), Anamaya Publishers, India, Copublished by Springer Science+Business Media, Inc, New York, USA (2007)
- [9] R.J. Farrauto, *Applied Catalysis B: Environmental*, 56, 3 (2005)
- [10] M.P. Hogarth, T.R. Ralph, *Platinum Metals Review*, 46, 146 (2002)
- [11] D.L. Trimm, Z.I. Önsan, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 43, 31 (2001)
- [12] Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications, W. Vielstich, A. Lamm and H. Gasteiger, John Wiley & Sons Ltd, New York, (2003)
- [13] C.G. Vayenas, S. Bebelis, I.V. Yentekakis, S.N. Neophytides, in AA. Electrocatalysis and Electrochemical reactors, P.J. Gellings and H.J.M. Bouwmeester (Editors), CRC Press, Inc, Boca Raton, Florida (1997)
- [14] Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology, Suddhatsatva Basu (Editor), Anamaya Publishers, India, Copublished by Springer Science+Business Media, Inc, New York, USA (2007)
- [15] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, *Journal of the Electrochemical Society*, 138, 2334 (1991)
- [16] J.O.M. Bockris, A.K.M. Reddy, M. Gamboa-Aldeco, in *Modern Electrochemistry*, Vol. 2A, Fundamental of Electrodics, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2001)

- [17] A. Katsaounis, S. Brosda, C.G. Vayenas, in *Electrocatalysis, Electrochemical Engineering (Volume 5)*, Encyclopedia of Electrochemistry, A.J. Bard and M. Stratmann (Editors), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2007)
- [18] B. Andreaus, A.J. McEvoy, G.G. Scherer, *Electrochimica Acta* 47, 2223 (2002)
- [19] M. Ciureanu, S.D. Mikhailenko, S. Kaliaguine, *Catalysis Today* 82, 195 (2003)
- [20] *Surface Electrochemistry: a Molecular Level Approach*, J.O.M. Bockris, S.U.M. Khan, Plenum Press, New York, USA, (1993)
- [21] V. Mishra, F. Yang, R. Pitchumani, *Journal of Power Sources* 141, 47 (2005)
- [22] B.Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan, *Journal of Membrane Science*, 259, 10 (2005)
- [23] W.H. Zhu, R.U. Payne, D.R. Cahela, B.J. Tatachuk, *Journal of Power Sources* 128, 231 (2004)
- [24] S.Gottesfeld and T.A.Zawodzinski, *Polymer Electrolyte Fuel Cells*, in R.C.Alkire, H.Gerischer, D.M.Kolb, and C.W.Tobias (Eds.) *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Volume 5, Wiley-VCH, New York, (1997)
- [25] S.Motupally, A.J. Becker, J.W. Weidner, *Journal of the Electrochemical Society* 147, 3171 (2000)
- [26] H.H. Voss, D.P. Wilkinson, M.C. Johnson, V. Basura, *Electrochimica Acta* 40, 321 (1995)
- [27] M.S. Wilson, S. Gottesfeld, *Journal of the Electrochemical Society* 139, L28 (1992)
- [28] V.A. Paganin, C.L.F. Oliveira, E.A. Ticianelli, T.E. Springer, E.R. Gonzalez, *Electrochimica Acta* 43, 3761 (1998)
- [29] M. M.M. Mench, C.Y. Wang, *Journal of the Electrochemical Society* 150, A79 (2003)
- [31] A.Collier, H.Wang, X.-Z.Yuan, J.Zhang, D.P. Wilkinson, *Journal of Hydrogen Energy*, 31, 1838 (2006)
- [32] D.L. Feldheim, D.R. Lawson, C.R. Martin, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 31, 953 (1993)
- [33] Y.P.Patil, TAP Seery, M.T. Shaw, R.S. Parnas, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44, 6141 (2005)
- [34] C.Huang, K.S. Tan, J. Lin, K.L. Tan, *Chemical Physics Letters*, 371, 80 (2003)
- [35] W. Schmittinger, A. Vahidi, *Journal of Power Sources* 180, 1 (2008)
- [36] *Fuel Cell Systems Explains*, J. Larminie, A. Dicks, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England (2003)

- [37] M.K. Kadirov, A. Bosnjakovic, S. Schlick, Journal of Physical Chemistry B, 109, 7660 (2005)
- [38] A. Bosnjakovic, S. Schlick, Journal of Physical Chemistry B, 108, 4332 (2004)
- [39] J. Le Canut, R.M. Abouatallah, D.A. Harrington, Journal of Electrochemical Society, 153, A857 (2006)
- [40] V.Neburchilov, J.Martin, H.Wang, J.Zhang, Journal of Power Sources 169, 221 (2007)
- [41] S.R.Samms, S.Wasmus, R.F.Savineli, Journal of the Electrochemical Society 143, 1498 (1996)
- [42] Y. Sone, P. Ekdunge, D. Simonsson, Journal of the Electrochemical Society, 143, 1254 (1996)
- [43] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, Journal of the Electrochemical Society, 138, 2334 (1991)
- [44] Fuel Cell Technology: Reaching Towards Commercialization, N. Sammes (Editor), Springer –Verlag London Ltd., London (2006)
- [45] M.Rikukawa, K. Sanui, Progress in Polymer Science 25, 1463 (2000)
- [46] T.V. Nguyen, R.E. White, Journal of the Electrochemical Society 140, 2178 (1993)
- [47] T.F. Fuller, J. Newman, Journal of the Electrochemical Society 140, 1218 (1993)
- [48] D.M. Bernandi, Journal of the Electrochemical Society 137, 3344 (1990)
- [49] T.A. Zawodzinski, C. Derouin, S. Radzinski, R.J. Sherman, V.T. Smith, T.A. Springer, S. Gottesfeld, Journal of the Electrochemical Society 140, 1041 (1993)
- [50] P.L. Antonucci, A.S. Arico, P. Creti, E. Ramunni, V. Antonucci, Solid State Ionics, 125, 431 (1999)
- [51] K.S. Dhathathreyan, P. Sridhar, R. Perumal, N. Rajalakshmi, M. Raja, Journal of Power Sources 101, 72 (2001)
- [52] K.T. Adjemian, S.J. Lee, S. Srinivasan, J. Benziger, A.B. Bocarsly, Journal of the Electrochemical Society, 149, A256 (2002)
- [53] C. Yang, P. Costamagna, S. Srinivasan, J. Benziger, A.B. Bocarsly, Journal of Power Sources 127, 230 (2001)
- [54] P. Costamagna, C. Yang, A.B. Bocarsly, S. Srinivasan, Electrochimica Acta 47, 1023 (2002)
- [55] B. Tazi, O. Savadogo, Electrochimica Acta 45, 4329 (2000).

- [56] V. Ramani, H.R. Kunz, J.M. Fenton, *Journal of Membrane Science* 232, 31 (2004)
- [57] P. Choi, N.H. Janani, R. Datta, *Journal of the Electrochemical Society*, 152, A1548 (2005)
- [58] N. Carretta, V. Tricoli, F. Picchioni, *Journal of Membrane Science* 166, 189 (2000)
- [59] H. Bashir, A. Linares, J.L. Acosta, *Solid State Ionics* 139, 189 (2001)
- [60] F. Buchi, B. Gupta, O. Haas, G. Scherer, *Electrochimica Acta* 40, 345 (1995)
- [61] A. Noshay, L.M. Robenson, *Journal of Applied Polymer Science* 20, 1885 (1976)
- [62] K.D. Kreuer, *Journal of Membrane Science* 185, 29 (2001).
- [63] S. Haufe, U. Stimming, *Journal of Membrane Science* 185, 95 (2001).
- [64] T. Kobayashi, M. Rikukawa, K. Sanui, N. Ogata, *Solid State Ionics* 106, 219 (1998)
- [65] Q. Guo, P.N. Pintauro, H. Tang, S.O'Connor, *Journal of Membrane Science* 154, 175 (1999)
- [66] E. Vallejo, G. Pourcelly, C. Gavach, R. Mercier, M. Pineri, *Journal of Membrane Science* 160, 127 (1999)
- [67] C. Genies, R. Mercies, B. Sillion, N. Cornet, G. Gebel, M. Pineri, *Polymer* 42, 359 (2001)
- [68] J.A. Asensio, S. Borros, R. Gomez, *Journal of Polymer Science Part A: Polym. Chem.* 40, 3703 (2002)
- [69] J.M. Bae, I. Homma, M. Murata, T. Yamamoto, M. Rikukawa, N. Ogata, *Solid State Ionics* 147, 189 (2002)
- [70] M.K. Daletou, N. Gourdoupi, J.K. Kallitsis, *Journal of Membrane Science* 252, 115 (2005)
- [71] J.J. Wang, R.F. Savinell, J. Wainright, M. Litt, H. Yu, *Electrochimica Acta* 41, 193 (1996)
- [72] S.R. Sammas, S. Wasmus, R.F. Savinell, *Journal of the Electrochemical Society* 143, 1225 (1996)
- [73] A. Bozkurt, W.H. Meyer, *Solid State Ionics* 138, 259 (2001)
- [74] H. Pu, W.H. Meyer, G. Wegner, *Macromolecular Chemical Physics*, 202, 1478 (2001)
- [75] C. Hasiotis, V. Deimede, C. Kontoyannis, *Electrochimica Acta* 46, 2401 (2001)
- [76] C. Hasiotis, L. Qinfeng, V. Deimede, J.K. Kallitsis, C.G. Kontoyannis, N.J. Bjerrum, *Journal of the Electrochemical Society* 148, A513 (2001)

- [77] S. Litster, G. McLean, Journal of Power Sources 130, 61 (2006)
- [78] S. Srinivasan, A. Ferreira, R. Mosdale, S. Mukerjee, J. Kim, S. Hirano, S. lee, F. Buchi, A. Appleby, Proceedings of the Fuel Cell-Program and Abstracts on the Proton Exchange Membrane Fuel Cells for Space and Electric Vehicle Application, 424 (1994)
- [79] C.K. Subramanian, N. Rajalakshmi, K. Ramya, K.S. Dhathathreyan, Bulletins of Electrochemistry, 16, 350, (2000)
- [80] O.A. Baturina, G.E. Wnek, Electrochemical and Solid-State Letters, 8, A267 (2005)
- [81] S.-J. Shin, J.-K. Lee, H.-Y. Ha, S.-A. Hong, H.-S. Chun, I.-H. Oh, Journal of Power Sources, 106, 146 (2002)
- [82] E.J. Taylor, E.B. Anderson, N. Vilambi, Journal of the Electrochemical Society, 139, L45 (1992)
- [83] B. Bevers, N. Wagner, M. Bradke, International Journal of Hydrogen Energy, 23, 57 (1998)
- [84] P. Fedkiw, W. Her, Journal of the Electrochemical Society, 136, 899 (1989)
- [85] N. Rajalakshmi, H. Ryu, M.M. Shajumon, S. Ramaprabhu, Journal of Power Sources, 140, 250 (2005)
- [86] Y.G. Chun, C.S. Kim, D.H. Pech, D.R. Shin, Journal of Power Sources 71, 174 (1998)
- [87] G. Bender, T.A. Zawodzinski, A.P. Saab, Journal of Power Sources, 124, 114 (2005)
- [88] S. Gottesfeld, M. Wilson, Journal of the Electrochemical Society 139, L28 (1992)
- [89] S. Gottesfeld, M. Wilson, Journal of Applied Electrochemistry, 22, 1 (1992)
- [90] E. Guzlow, M. Schulze, N. Wagner, T. Kaz, R. Reissner, G. Steinhilber, A. Schneider, Journal of Power Sources, 86, 352 (2000)
- [91] E. Guzlow, T. Kaz, Journal of Power Sources, 106, 122 (2002)
- [92] Y.H. Cho, S.J. Yoo, Y.-H. Cho, H.-S. Park, I.-S. Park, J.-K. Lee, Y.-E. Sung, Electrochimica Acta 53, 6111 (2008)
- [93] S.Y. Cha, W.M. Lee, Journal of the Electrochemical Society 146, 4055 (1999)
- [94] A.T. Haug, R.E. White, J.W. Weidner, W. Huang, S. Shi, T. Stoner, N. Rana, Journal of the Electrochemical Society 149, A280 (2002)

- [95] T. Nakakubo, M. shibata, Journal of the Electrochemical Society 152, A2316 (2005)
- [96] N. Cunningham, E. Irissou, M. Lefevre, M.-C. Denis, D. Guay, J.-P. Dodelet, Electrochemical and Solid-State Letters 6, A125 (2003)
- [97] D. Gruber, J. Muller, Journal of Power Sources 171, 294 (2007)
- [98] D.C. Papageorgopoulos, M. Keijzer, F.A. de Bruijn, Electrochimica Acta 48, 197 (2002)
- [99] S. Mukerjee, S. Srinivasan, Journal of Electroanalytical Chemistry 357, 201 (1993)
- [100] T. Toda, H. Igarashi, M. Watanabe, Journal of Electroanalytical Chemistry 460, 258 (1999)
- [101] H. Uchida, H. Ozuka, M. Watanabe, Electrochimica Acta 47, 3629 (2002)
- [102] E. Antolini, Journal of Applied Electrochemistry 34, 563 (2004)
- [103] P.N. Ross, K. Kinoshita, S.J. Scarpellino, P. Stonehart, Journal of Electroanalytical Chemistry 63, 97 (1975)
- [104] K.V. Ramesh, P.R. Sarode, S. Vasudevan, A.K. Shukla, Journal of Electroanalytical Chemistry 223, 91 (1987)
- [105] C. Lamy, S. Rousseau, E.M. Belgsir, C. Coutanceau, J.-M. Leger, Electrochimica Acta 49, 3901 (2004)
- [106] Y.-H. Cho, B. Choi, Y.-H. Cho, H.-S. Park, Y.-E. Sung, Electrochemistry Communications, 9, 378 (2007)
- [107] M.M. Maye, J. Luo, L. Han, N.L. Kariuki, C.-J. Zhong, Gold Bulletins, 36, 75 (2003)
- [109] C.-J. Zhong, M.M. Maye, Advanced Materials, 13, 1507 (2001)
- [110] S.-J. Lee, C.-H. Huang, Y.-P. Chen, Journal of Power Sources, 131, 162 (2004)
- [111] M. Li, S. Luo, C. Zeng, J. Shen, H. Lin, C. Cao, Corrosion Science 46, 1369 (2004)
- [112] E.A. Cho, U.-S. Jeon, S.-A. Hong, I.-H. Oh, S.-G. Kang, Journal of Power Sources, 142, 177 (2005)
- [113] S. Joseph, J.C. McClure, R. Chianelli, P. Pich, P.J. Sebastian, International Journal of Hydrogen Energy, 30, 1339 (2005)
- [114] H. Wang, M.P. Brady, G. Teeter, J.A. Turner, Journal of Power Sources 138, 86 (2004)

- [115] H. Wang, M.P. Brady, K.L. More, H.M. Meyer III, J.A. Turner, *Journal of Power Sources* 138, 79 (2004)
- [116] H. Wang, J.A. Turner, *Journal of Power Sources* 128, 193 (2004)
- [117] B. Johnston, M.C. Mayo, A. Khare, *Technovation* 25, 569 (2005)
- [118] N. Lior, *Energy* 33, 842 (2008)
- [119] W.C. Lattin, V.P. Utgikar, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 3230 (2007)
- [120] G. Marbán, T. Valdés-Solís, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 1625 (2007)
- [121] J. Cockroft, N. Kelly, *Energy Conversion and Management*, 47, 2349 (2006)
- [122] W. Krewitt, J. Nitsch, M. Fischedick, M. Pehnt, H. Temming, *Energy Policy*, 34, 793 (2006)
- [123] P. Tseng, J. Lee, P. Friley, *Energy*, 30, 2703 (2005)
- [124] M.C. Williams, J.P. Stakey, W.A. Surdoval, *Journal of Power Sources*, 143, 191 (2005)
- [125] P. Zegers, *Journal of Power Sources*, 154, 497 (2006)
- [126] J.T.S. Irvine, *Journal of Power Sources*, 136, 203 (2004)
- [127] K.-A. Adamson, *Energy Policy*, 32, 1231 (2004)
- [128] R.K. Ahluwalia, X. Wang, A. Rousseau, R. Kumar, *Journal of Power Sources*, 130, 192 (2004)
- [129] D.D. Boettner, M.J. Moran, *Energy*, 29, 2317 (2004)
- [130] F. Barbir, T. Gómez, *International Journal of Hydrogen Energy*, 21, 891 (1996)
- [131] J.M. Ogden, M.M. Steinbugler, T.G. Kreutz, *Journal of Power Sources*, 79, 143 (1999)

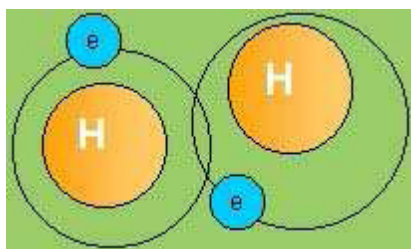
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΤΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ ΩΣ ΚΑΥΣΙΜΟ

Το υδρογόνο ως καύσιμο–Μέθοδοι Παραγωγής του

2.1 Εισαγωγή

Η αναπόφευκτη μελλοντική εξάντληση των ορυκτών καυσίμων (πετρέλαιο, κάρβουνο, φυσικό αέριο κ.τ.λ.) σε συνδυασμό με την έκλυση ρύπων κατά τη χρήση τους για την παραγωγή ενέργειας καθιστούν επιτακτική την ανάγκη για ένα φορέα ενέργειας που θα είναι ευρέως διαθέσιμος, ενώ παράλληλα δε θα ρυπαίνει. Σήμερα όμως το υδρογόνο δεν αποτελεί επίλεκτο φορέα γιατί παρουσιάζει και μειονεκτήματα. Πρέπει αν παραχθεί κάνοντας χρήση κάποιας άλλης μορφής ενέργειας, είναι δύσκολο να αποθηκευθεί σε μορφή με υψηλή ενεργειακή πυκνότητα και γενικά θεωρείται επικίνδυνο.



Σχήμα 2.1: Το μόριο του υδρογόνου.

Οι κυριότερες εμπορικές μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου είναι:

- η αναμόρφωση υδρογονανθράκων με ατμό, κυρίως Φ.Α. (κόστος 5\$/GJ).
- η μερική οξείδωση – αεριοποίηση βαρέων υδρογονανθράκων ή κάρβουνου (13\$/GJ)
- η ηλεκτρόλυση του νερού (12 \$/GJ)

Για την παραγωγή υδρογόνου από αναμόρφωση υδρογονανθράκων, καταναλώνεται περίπου το 20-30% του υδρογονάνθρακα για την παραγωγή της ενέργειας που απαιτείται για τη διαδικασία και εκλύονται συνεπώς αέρια του «θερμοκηπίου». Το πρόβλημα της ρύπανσης υφίσταται και στην περίπτωση της ηλεκτρόλυσης, εφόσον η ηλεκτρική ενέργεια προέρχεται από ορυκτά καύσιμα. Όταν όμως η ηλεκτρική ενέργεια παράγεται από Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας, τότε κατά τη παραγωγή του υδρογόνου δεν εκλύονται ρύποι.

Μέχρι σήμερα το υδρογόνο έχει κυρίως βιομηχανική χρήση ενώ οι ενεργειακές χρήσεις του υδρογόνου αποτελούν ελάχιστο ποσοστό. Η βιομηχανία αμμωνίας καταναλώνει το 50% του παραγόμενου υδρογόνου και τα διυλιστήρια το 37%. Σημαντικές καταναλώσεις έχει και η βιομηχανία τροφίμων (υδρογόνωση ελαίων).

Το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν εναλλακτικό καύσιμο σε πλήθος (κατάλληλα τροποποιημένων) τεχνολογιών καύσης όπως καταλυτικούς καυστήρες, λέβητες αερίου, αεροστροβίλους και κινητήρες εσωτερικής καύσης. Η καύση του υδρογόνου παράγει νερό αλλά, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών καύσης, παράγονται και οξείδια του αζώτου. Οι κυψελίδες καυσίμου αποτελούν μία σχετικά πρόσφατη τεχνολογία κατά την οποία μέσω ηλεκτροχημικής αντίδρασης επιτυγχάνεται παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος, με μόνο υποπροϊόν το νερό. Η λειτουργία της είναι αντίστροφη από αυτή μιας ηλεκτρολυτικής μονάδας και προσομοιάζει την λειτουργία μιας μπαταρίας, με την διαφορά ότι δεν έχει τον περιορισμό της εξάντλησης του καυσίμου μια και το καύσιμο (υδρογόνο) και το οξειδωτικό (αέρας ή οξυγόνο) εισάγονται συνεχώς στην άνοδο και την κάθοδο και τα προϊόντα (ηλεκτρική ενέργεια και νερό) απομακρύνονται.

Υπό αυτό το σκεπτικό, η Ευρωπαϊκή βιομηχανία έχει αποδοθεί σε έναν αγώνα δρόμου για να πλησιάσει τις ΗΠΑ και την Ιαπωνία στις τεχνολογίες για παραγωγή-χρήση υδρογόνου. Αντίστοιχα, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή έχει σαν θέμα πρώτης προτεραιότητας την Ε&Α στον χώρο αυτό. Ορισμένες χώρες πλούσιες σε δυναμικό ΑΠΕ όπως η Νορβηγία και η Ισλανδία, έχουν ξεκινήσει σημαντικά εθνικά προγράμματα για την παραγωγή, χρήση και εξαγωγή υδρογόνου σε άλλες χώρες.

Σε αυτό το ανταγωνιστικό περιβάλλον, είναι πολύ εύκολο η Ελλάδα να μείνει και πάλι ουραγός και εν τέλει αποδέκτης τεχνολογιών που θα παράγονται στο εξωτερικό. Και όμως, τμήματα του εξοπλισμού για την παραγωγή (ηλεκτρολυτική μονάδα) και χρήση του υδρογόνου (κυψελίδες καυσίμου) θα μπορούσαν να κατασκευαστούν στην Ελλάδα. Επιπλέον, εκτιμάται ότι στην «εποχή του υδρογόνου», η Ελλάδα θα μπορεί να παίξει έναν σημαντικό ρόλο σαν προμηθευτής του καυσίμου αυτού, μια και είναι προικισμένη με πλούσιο δυναμικό ΑΠΕ.

2.2 Γιατί το υδρογόνο;

Το υδρογόνο που παράγεται από Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ) είναι σύμφωνα με τους περιβαλλοντολόγους το ιδανικό καύσιμο αφού δεν υπάρχει περιβαλλοντικό κόστος στην παραγωγή και χρήση του υδρογόνου, όταν χρησιμοποιείται αιολική ή ηλιακή ενέργεια. Η μόνη έκλυση ρύπων υπάρχει κατά την κατασκευή, μεταφορά και εγκατάσταση των τεχνολογιών μετατροπής της αιολικής (ανεμογεννήτριες) ή ηλιακής (Φ/B) ενέργειας και ίσως της ενέργειας για την μεταφορά του υδρογόνου. Επίσης το υδρογόνο δεν βλάπτει το περιβάλλον ούτε επηρεάζει το στρώμα του όζοντος, ενώ τα προϊόντα της καύσης του, δεν περιέχουν σωματίδια (αιθάλη) ή CO₂.

Η παραγωγή, μεταφορά και χρήση ενέργειας ευθύνονται για το μεγαλύτερο μέρος της ρύπανσης του περιβάλλοντος. Έχουν γίνει προσπάθειες στο παρελθόν να αποτιμηθεί η αξία αυτής της ρύπανσης, κυρίως με κόστη που πληρώνονται έμμεσα, όπως έξοδα νοσηλείας, ασφάλισης. Το κόστος του CO₂ στην κλιματική μεταβολή εκτιμάται σε 25 δις \$ το έτος και το περιβαλλοντικό κόστος από την άντληση, μεταφορά και διαρροή πετρελαίου σε 9 δις \$ ανά έτος. Άμεσα κόστη νοσοκομειακής περίθαλψης στις ΗΠΑ, άμεσα σχετιζόμενης με τη ρύπανση του περιβάλλοντος, ανέρχεται σε 20 έως 50 δις \$ ανά έτος. Συμπερασματικά, το εξωτερικό κόστος της ενέργειας πρέπει παγκόσμια να ανέρχεται σε εκατοντάδες δις \$ ανά έτος, πράγμα το οποίο αποκτά και πολιτική σημασία.

Η παραγωγή και χρήση υδρογόνου από ΑΠΕ, σε μία ανανεώσιμη οικονομία υδρογόνου, θα οδηγούσε σε σημαντική μείωση αυτού του κόστους. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για αναπτυσσόμενες οικονομίες, όπως αυτή της Κίνας ή της Ινδίας, όπου εάν κάποια στιγμή φτάσουν το βιοτικό επίπεδο και την κατά κεφαλήν

παραγωγή CO₂ των προηγμένων κρατών, τότε όποια οφέλη από τα μέτρα μείωσης του CO₂ (Κιότο) θα ανατραπούν πλήρως.

Πρακτικά, οι μοναδικοί ενεργειακοί φορείς που μπορούν συνεργαζόμενοι να ικανοποιήσουν όλες τις ανάγκες των καταναλωτών ενέργειας, χωρίς η χρήση τους να εμπλέκει καύση άνθρακα, είναι ο ηλεκτρισμός και το υδρογόνο. Όσον αφορά τους τομείς στους οποίους θα κυριαρχήσει καθένας από αυτούς τους ενεργειακούς φορείς, αναμένεται ότι ο ηλεκτρισμός θα διατηρήσει τα πεδία στα οποία ήδη εφαρμόζεται, δηλαδή φωτισμό, πληροφορική και τηλεπικοινωνίες, ενώ το υδρογόνο θα χρησιμοποιηθεί σε τομείς εφαρμογών των υγρών καυσίμων (μεταφορές, θέρμανση κτλ). Σε πολλές περιπτώσεις όμως, η επιλογή του καταλληλότερου ενεργειακού φορέα θα γίνεται με βάση ειδικές συνθήκες που επικρατούν στην κάθε περιοχή (π.χ. ύπαρξη ή όχι δικτύου ηλεκτροδότησης, κόστος συντήρησης του κ.α.).

2.3 Ιστορική αναδρομή

Το υδρογόνο ανακαλύφθηκε το 1766 από τον H.Cavendish και χαρακτηρίστηκε σαν "εύφλεκτος αέρας". Το 1800, δύο Βρετανοί επιστήμονες ήταν οι πρώτοι που επέδειξαν την ηλεκτρόλυση. Το 1920 και το 1930 υπήρχε σημαντικό ενδιαφέρον στην Αγγλία και την Γερμανία για την χρήση του υδρογόνου σαν καύσιμο. Το 1923 ο Σκοτσέζος J.B.S.Haldane αναφέρει σε δημοσίευση του ότι το υδρογόνο είναι το καύσιμο του μέλλοντος, το οποίο θα παράγεται από ανεμόμυλους που θα παράγουν ηλεκτρική ενέργεια και θα διασπούν το νερό ηλεκτρολυτικά σε υδρογόνο και οξυγόνο [1]. Το υδρογόνο θα αποθηκεύεται σε δεξαμενές με περίβλημα κενού και θα χρησιμοποιείται σε "οξειδωτικές κυψελίδες", την πρόσφατη (τότε) εφεύρεση του Sir William Grove [2].

Η πρώτη πρακτική χρήση του υδρογόνου ήταν για ανύψωση αερόστατων. Μέχρι τις 6 Μαΐου 1937 είχαν μεταφερθεί με αερόστατα και αερόπλοια 50.000 άτομα χωρίς καμία θνησιμότητα, την ημέρα αυτή όμως συνέβη το ατύχημα του αερόπλοιου Hindenbourg. Από τότε το υδρογόνο έχει χαρακτηριστεί επικίνδυνο στο μυαλό του κόσμου. Ας σημειωθεί ότι το υδρογόνο δεν εξερράγη παρά κάηκε γρήγορα και το Zeppelin έπεσε αργά στο έδαφος, όσοι επιβάτες μείνανε μέσα στο όχημα έζησαν, νεκροί ήταν όσοι εγκατέλειψαν το αερόστατο από μεγάλο ύψος. Ένα ακόμη σημαντικό στοιχείο είναι ότι στα Zeppelin το υδρογόνο χρησιμοποιείτο τόσο για

ανύψωση όσο και για προώθηση, μια και το χρησιμοποιούσαν στους κινητήρες σαν καύσιμο. Με αυτό τον τρόπο η άνωση του αερόπλοιου παρέμενε σταθερή παρά την μείωση της ποσότητας των καυσίμων.

Σημαντική έρευνα (1920-1930) για την χρήση του υδρογόνου στις μεταφορές έκανε ο Γερμανός μηχανικός Rudolf Erren ο οποίος μετέτρεψε πλήθος κινητήρων για να καίνε υδρογόνο με εφαρμογές σε αυτοκίνητα ή φορτηγά ή τρέινα. Μελέτησε ακόμα και τορπίλες που καίνε υδρογόνο για να μην αφήνουν πίσω τους ίχνη από τα καυσαέρια των συμβατικών κινητήρων τους.

Χάρη στην αφθονία και χαμηλή τιμή του πετρελαίου μετά τον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο, το υδρογόνο περιορίστηκε σε ενεργειακές εφαρμογές εργαστηριακής κλίμακας. Η πρώτη χρήση κυψελίδων καυσίμου με καθαρό υδρογόνο έγινε το 1965 από την NASA. Οι αποστολές Gemini και Apollo χρησιμοποιούσαν υδροποιημένο υδρογόνο και οξυγόνο για πρόωση στους πυραύλους τους αλλά και για παραγωγή ισχύος σε κυψελίδες καυσίμου, με ταυτόχρονη παραγωγή του πόσιμου νερού των αστροναυτών. Από την δεκαετία του 70 και μετά, το υδρογόνο χρησιμοποιείται πειραματικά στις μεταφορές από διάφορους κατασκευαστές, είτε σε ΚΕΚ ή σε κυψελίδες καυσίμων, όπως παρουσιάζεται σε περισσότερη λεπτομέρεια στην συνέχεια.

2.4 Οικονομία του υδρογόνου

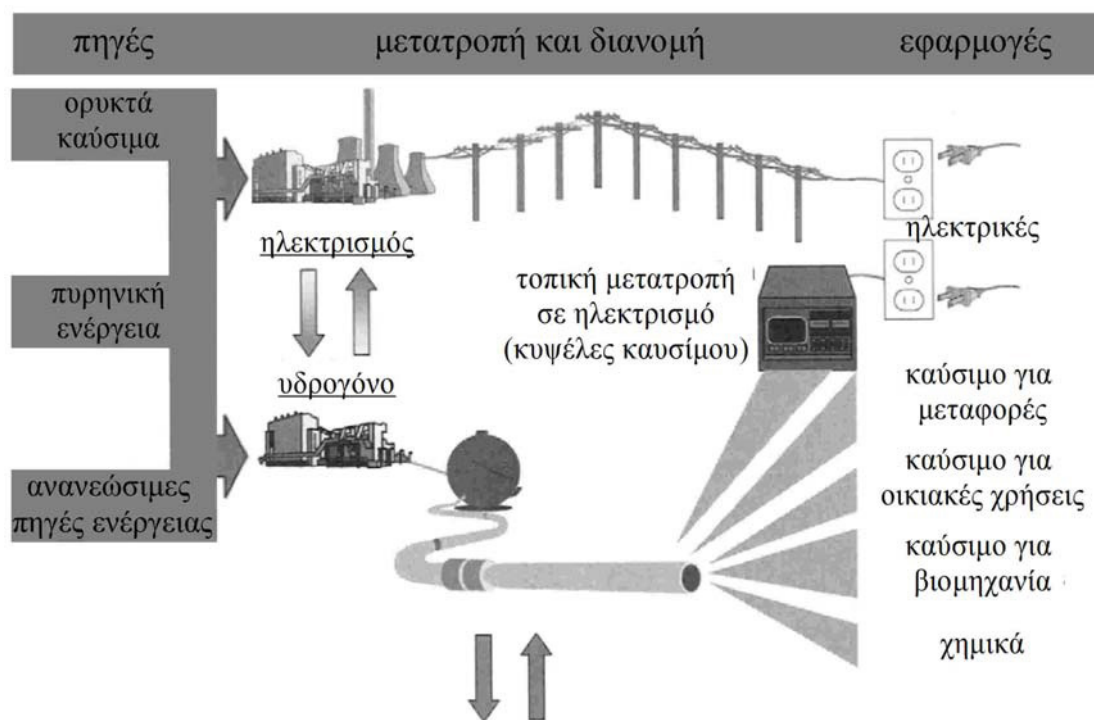
Το υδρογόνο θεωρείται το καύσιμο του μέλλοντος, λόγω της υψηλής του ενεργειακής περιεκτικότητας. Η ενεργειακή περιεκτικότητα εκφράζεται με το ποσό της ενέργειας που εκφράζεται με την καύση του είναι 2.4, 2.8 και 4 φορές περισσότερο συγκριτικά με την καύση του μεθανίου, της βενζίνης και του πετρελαίου αντίστοιχα.

Το υδρογόνο δεν αποτελεί μόνο ένα καύσιμο, είναι ένα καύσιμο το οποίο δύναται να αλλάξει άμεσα την σημερινή δομή της οικονομίας που βασίζεται στα ορυκτά καύσιμα (fossil fuels). Το ενεργειακό σύστημα στο οποίο το υδρογόνο έχει εξέχοντα ρόλο, αναφέρεται συνήθως ως “Οικονομία του Υδρογόνου” (παρόλα αυτά ο ορθότερος τίτλος θα ήταν Ηλεκτρισμός και Οικονομία του Υδρογόνου).

Στο σχήμα 2.2 παρουσιάζεται ένα παγκόσμιο ενεργειακό σύστημα στο οποίο ηλεκτρισμός και υδρογόνο παράγονται από τις διαθέσιμες ενεργειακές πηγές, και

χρησιμοποιούνται σε όλες τις εφαρμογές στις οποίες σήμερα χρησιμοποιούνται ορυκτά καύσιμα (σε μεταφορές, οικιακές, εμπορικές και βιομηχανικές εφαρμογές). Σε τέτοια συστήματα ο ηλεκτρισμός και το υδρογόνο παράγονται είτε σε μεγάλες βιομηχανικές μονάδες είτε σε μικρές αποκεντρωμένες μονάδες, ανάλογα με την πηγή της ενέργειας που είναι διαθέσιμη (ηλιακή, πυρηνική ή και φυσικών καυσίμων). Η ηλεκτρική ενέργεια χρησιμοποιείται απευθείας ή μετατρέπεται σε υδρογόνο μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού.

Για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας το υδρογόνο μπορεί να αποθηκεύεται υπογείως σε ορυχεία (που δεν βρίσκονται σε χρήση), σπήλαια και υπόγεια ρεύματα. Η ενέργεια ανάλογα με την απόσταση του σημείου παραγωγής της και του σημείου χρήσης της, μεταφέρεται είτε με την μορφή υδρογόνου (για μικρές αποστάσεις) είτε με την μορφή ηλεκτρισμού (για μεγάλες αποστάσεις). Εκτός από την απόσταση εξετάζεται και η οικονομική παράμετρος και επιλέγεται η πιο συμφέρουσα. Το υδρογόνο δύναται να μεταφέρεται μέσω σωληνώσεων ή μεγάλων φορτηγών πλοίων (supertankers) και εν συνεχεία να καταναλώνεται στην εκάστοτε εφαρμογή [3,4].



Σχήμα 2.2: Σχηματική απεικόνιση του συστήματος παραγωγής και αξιοποίησης υδρογόνου και ηλεκτρισμού.

2.5 Μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου

Το υδρογόνο αποτελεί το 90% του σύμπαντος και είναι το ελαφρύτερο αέριο στη φύση. Στη γη, βρίσκεται κυρίως σε ενώσεις όπως το νερό, το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο και αλλού. Για να παραχθεί υδρογόνο απαιτείται ενέργεια, άρα το υδρογόνο δεν είναι πηγή ενέργειας (μιας και δεν υπάρχει ελεύθερο στη φύση), αλλά είναι φορέας ενέργειας.

Η παραγωγή υδρογόνου απαιτεί πρώτες ύλες τροφοδοσίας (feedstock) (όπως υδρογονάνθρακες και νερό) και ενέργεια. Το ποσό της ενέργειας που απαιτείται για την παραγωγή υδρογόνου είναι πάντοτε μεγαλύτερο από το ποσό της ενέργειας που προκύπτει από την χρήση του. Σήμερα το υδρογόνο κυρίως παράγεται ορυκτά καύσιμα (κυρίως φυσικό αέριο και δευτερευόντως από diesel και λιθάνθρακα). Οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του υδρογόνου συμπεριλαμβάνουν [5, 6]

- (α) την αναμόρφωση του φυσικού αερίου με ατμό
- (β) μερική οξείδωση υδρογονανθράκων
- (γ) αεριοποίηση λιθανθράκων
- (δ) αεριοποίηση βιομάζας
- (ε) ηλεκτρόλυση του νερού

Παρόλα αυτά, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, αυτές οι τεχνολογίες δεν είναι προς την κατεύθυνση της απεξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα και δεν μειώνουν τις εκπομπές CO₂. Η μόνη μέθοδος η οποία παράγει υδρογόνο από ορυκτά καύσιμα χωρίς την συμπαραγωγή CO₂ είναι η απευθείας θερμική (και καταλυτική) διάσπαση των υδρογονανθράκων [7]. Η μέθοδος αυτή βρίσκεται σε αρχικό στάδιο ανάπτυξης με πενιχρά αποτελέσματα μέχρι στιγμής μόνο σε εργαστηριακό επίπεδο.

Η ηλεκτρόλυση του νερού, η οποία θα αναλυθεί στο επόμενο κεφάλαιο, αποτελεί μια πολύ ανεπτυγμένη τεχνολογία με μεγάλη απόδοση (>70%) αλλά η ανάγκη για ενέργειας υψηλής καθαρότητας (ηλεκτρική) καθιστά την διαδικασία ακριβή, με κόστος μεγαλύτερο από τα 14€ ανά GJ. Υπάρχει η δυνατότητα για παραγωγή υδρογόνου με χαμηλότερο κόστος από υδροηλεκτρικές και πυρηνικής ενέργειας διατάξεις κατά την διάρκεια των ωρών λειτουργίας χαμηλής ενεργειακής ζήτησης.

Η ηλεκτρόλυση του νερού είναι κατάλληλη για να συνδυάζεται με φωτοβολταϊκά στοιχεία. Εν γένει οι καμπύλες πόλωσης των φωτοβολταϊκών και των διατάξεων ηλεκτρόλυσης ταιριάζουν σε μεγάλο βαθμό και δεν χρειάζονται περίπλοκες διατάξεις

για την σύζευξή τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα υψηλές αποδόσεις σύζευξης (>93%). Επειδή η ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται από τα φωτοβολταϊκά είναι ακριβή αυτό επιβαρύνει ακόμα περισσότερο το κόστος παραγωγής υδρογόνου (32€ ανά GJ). Θεωρείται ότι η τεχνολογία αυτή παρά το κόστος της [8], θα χρησιμοποιηθεί τελικά σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας.

Για την παραγωγή υδρογόνου έχουν διερευνηθεί και αναπτυχθεί πολλές μέθοδοι που συνδυάζουν την χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Αυτές αποτελούνται κυρίως από θερμική διάσπαση (thermolysis) [18], θερμοχημικές κυκλικές διεργασίες [9] και φωτοδιάσπαση (photolysis). Στην τελευταία συμπεριλαμβάνονται φωτοχημικές, φωτοηλεκτροχημικές και φωτοβιολογικές διεργασίες [10-12]. Κάποιες από τις προσπάθειες αυτές έχουν εγκαταλειφθεί και κάποιες άλλες συνεχίζουν να αναπτύσσονται, αλλά δεν εφαρμόζονται σε ευρεία κλίμακα. Μια ελπιδοφόρα αναπτυσσόμενη τεχνολογία για την παραγωγή υδρογόνου είναι η παραγωγή του από βιομάζα [13-16]. Υδρογόνο μπορεί επίσης να εξαχθεί από την διάσπαση της αμμωνίας. Η διεργασία όμως δεν ενδείκνυται, γιατί μικρή ποσότητα αμμωνίας στην τροφοδοσία μειώνει σημαντικά την απόδοση κυψελών καυσίμου τύπου PEM [17].

Στόχος για τα επόμενα χρόνια και την επίτευξη της εδραίωσης της οικονομίας του υδρογόνου είναι η αποκλειστική παραγωγή του H_2 μέσω ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.

2.5.1 Παραγωγή υδρογόνου με αναμόρφωση υδρογονανθράκων

Το μεγαλύτερο ποσοστό (σχεδόν το 50%) του υδρογόνου που παράγεται ετησίως προέρχεται από την αναμόρφωση (reforming) του φυσικού αερίου, βιοαερίου και ελαφρών κλασμάτων πετρελαίου, με την επίδραση υδρατμών σε θερμοκρασία της τάξης των 1100°C παρουσία καταλυτών. Η εκπομπή CO και CO₂ δεν μπορεί να αποφευχθεί παρόλα αυτά, η εξαγωγή του υδρογόνου από το φυσικό αέριο είναι αρκετά αποδοτική γιατί από κάθε μόριο μεθανίου αποσπώνται τέσσερα άτομα υδρογόνου και υποτριπλασιάζονται οι εκπομπές άνθρακα στο περιβάλλον.

Το υδρογόνο που παράγεται από αυτή την διαδικασία είναι χαμηλής καθαρότητας και πρέπει να υποστεί επεξεργασία καθαρισμού ώστε να είναι κατάλληλο για να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο σε κυψέλες καυσίμου. Η καθαρότητα του υδρογόνου για την αποτελεσματική λειτουργία της κυψέλης εξαρτάται από τον

τύπο αυτής. Στον πίνακα που ακολουθεί περιγράφονται οι προδιαγραφές του υδρογόνου ανάλογα με το είδος της κυψέλης καυσίμου. Η ανεκτικότητα του κάθε τύπου κελιού καυσίμου στο ποσοστό CO, CO₂, H₂O και θεικών ενώσεων στην αέρια τροφοδοσία οφείλεται στο διαφορετικό θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας και στον διαφορετικό ηλεκτρολύτη [19, 24].

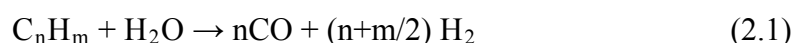
Πίνακας 2.1: Προδιαγραφές μείγματος υδρογόνου για την τροφοδοσία μιας κυψέλης καυσίμου [19].

Τύπος Κυψέλης Καυσίμου	Θερμοκρασιακό Εύρος Λειτουργίας	CO	CO ₂ &H ₂ O	Θεικές Ενώσεις
AFC	50-200oC	Δηλητήριο	Δηλητήριο	Άγνωστο
PEMFC	30-100oC	Δηλητήριο (>10ppm)	-	Δηλητήριο (>0.1ppm)
PAFC	150-220oC	Δηλητήριο (>0.5%)	-	Δηλητήριο (>50ppm)
MCFC	600-700oC	Καύσιμο	-	Δηλητήριο (>0.5ppm)
SOFC	600-1000oC	Καύσιμο	-	Δηλητήριο (>1ppm)

2.5.2 Αναμόρφωση καυσίμου (Fuel Reforming)

Πρόκειται για την αναμόρφωση των υδρογονανθράκων ή αλκοολών που οδηγεί στην παραγωγή H₂, CO και CO₂. Υπάρχουν τρεις μέθοδοι αναμόρφωσης: η αναμόρφωση με ατμό (steam reforming), με μερική οξείδωση (partial oxidation) και η αυτοθερμική αναμόρφωση (autothermal reforming).

(α) *Αναμόρφωση με ατμό:* Η γενική μορφή της χημικής αντίδρασης που περιγράφει την αναμόρφωση υδρογονανθράκων με ατμό είναι η



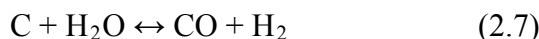
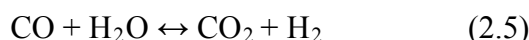
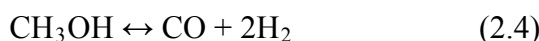
Η αναμόρφωση με ατμό γίνεται παρουσία περίσσειας υδρατμών για την αποφυγή δημιουργίας άνθρακα, και εναπόθεσης του στον καταλύτη [31-32]. Μια

συνεταιριστική αντίδραση είναι η αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό (water-gas-shift reaction)



Σε αντίθεση με την αντίδραση (2.1) που είναι ενδόθερμη, η water-gas-shift είναι εξώθερμη αντίδραση, και συνεπώς δεν ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες.

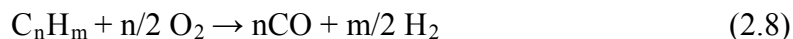
Εκτός από την αναμόρφωση υδρογονανθράκων, η αναμόρφωση αλκοολών χρησιμοποιείται ευρέως στην παραγωγή υδρογόνου. Οι χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά την αναμόρφωση μεθανόλης περιγράφονται από τις εξισώσεις (2.3-2.7).



Η επιθυμητή αντίδραση για την παραγωγή του H_2 είναι η αντίδραση (2.3). Η διάσπαση όμως της μεθανόλης οδηγεί επίσης στην παραγωγή H_2 (αντίδραση 2.4) αλλά και στην παραγωγή του παραπροϊόντος CO, το οποίο δηλητηριάζει τους καταλύτες των κυψελών καυσίμου. Για την απομάκρυνση του CO χρησιμοποιείται η αντίδραση water-gas-shift (2.5). Παράλληλα όμως, μπορεί να λάβει χώρα η αντίδραση (2.6) η οποία οδηγεί σε εναπόθεση άνθρακα, και η οποία απενεργοποιεί τον ηλεκτροκαταλύτη της κυψέλης καυσίμου. Για τον περιορισμό της εναπόθεσης άνθρακα, λαμβάνει χώρα η αντίδραση (2.7).

Η αναμόρφωση με ατμό της αιθανόλης για παραγωγή H_2 , έχει μελετηθεί σε πλήθος καταλυτικών συστημάτων, με συμπαραγωγή μικρής ποσότητας CO [33-37], όπως επίσης και η αναμόρφωση με ατμό του οξικού οξέος [38-39]

(β) *Μερική οξείδωση*: Πρόκειται για εξώθερμη αντίδραση, η οποία λαμβάνει χώρα όταν στην τροφοδοσία του καυσίμου περιέχεται μικρή ποσότητα O_2 (μικρότερη της στοιχειομετρικής). Η γενική μορφή της αντίδρασης της μερικής οξείδωσης υδρογονανθράκων είναι η



Ένα πλεονέκτημα της μεθόδου της μερικής οξείδωσης σε σχέση με την αναμόρφωση με ατμό είναι ότι δεν απαιτείται η τροφοδοσία ατμών, και ως εκ τούτου, η διάταξη που χρησιμοποιείται είναι πιο απλή. Ωστόσο, η απουσία του νερού μπορεί να θεωρηθεί και μειονέκτημα, καθώς το νερό αποτελεί πηγή H_2 και όπως φαίνεται, συγκρίνοντας τις αντιδράσεις (2.1) και (2.8), μικρότερη ποσότητα H_2 παράγεται κατά την μερική οξείδωση. Η αντίδραση (2.8) μπορεί να λάβει χώρα απουσία καταλύτη σε θερμοκρασίες 1300-1500°C, με χρήση όμως καταλυτών όπως Pt, Rh, Pd, Ni, Cu η αντίδραση μπορεί να πραγματοποιηθεί και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες [40-42]. Έρευνα γίνεται επίσης στην καταλυτική μερική οξείδωση της αιθανόλης για την παραγωγή υδρογόνου [43-44].

(γ) *Αυτόθερμη αναμόρφωση*: Η διαδικασία αυτή αποτελεί [45] συνδυασμό των δύο προηγούμενων. Το καύσιμο αντιδρά ταυτόχρονα με υδρατμούς και με υποστοιχειομετρική ποσότητα O_2 , με αποτέλεσμα οι αντιδράσεις (2.1) και (2.8) να λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα, ώστε η θερμότητα που παράγεται από την αντίδραση (2.8) να προσφέρεται για την ενεργοποίηση της αντίδρασης (2.1).

2.5.3 Παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα

Μια εναλλακτική μέθοδος επεξεργασίας υδρογονανθράκων, σε οποιαδήποτε μορφή (καύσιμα, βιοκαύσιμα, απόβλητα κ.α.), είναι η επεξεργασία με βιολογικές μεθόδους, που αποσκοπεί στην αποδόμηση των υδρογονανθράκων και παραγωγή υδρογόνου. Αυτές οι μέθοδοι είναι ακόμη σε ερευνητικό στάδιο και δεν είναι ακόμα εμπορικά διαθέσιμες.

Οι βιολογικές μέθοδοι για την παραγωγή υδρογόνου αφορούν στη χρήση μικροοργανισμών για την βιοφωτοσυνθετική αντίδραση διάσπαση του υδρογόνου που περιλαμβάνει το ένζυμο υδρογενάση, στην αναερόβια ζύμωση οργανικών υλών για παραγωγή υδρογόνου με χρήση βακτηρίων ή φωτοδιάσπαση οργανικών υλών σε υδρογόνο και άλλα προϊόντα από φωτοσυνθετικά βακτήρια. Οι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούνται είναι είδη άλγεων ή κυανοβακτηρίων (π.χ. η πράσινη άλγη *Scenedesmus* [49]) τα οποία παράγουν υδρογόνο αντί για σάκχαρα όπως συνηθίζεται στην περίπτωση των φυτών, και είναι σε θέση αν απορροφούν ηλιακή ενέργεια σε ελεγχόμενο περιβάλλον.

Αυτή η μέθοδος αν και είναι ιδιαίτερος φιλική προς το περιβάλλον, έχει το μειονέκτημα, ότι χρησιμοποιούνται μεγάλες εγκαταστάσεις και μεγάλοι χρόνοι για την παραγωγή του υδρογόνου. Επίσης, υπάρχουν δυσκολίες σχετικά με τη διατήρηση των βακτηρίων σε μεγάλους πληθυσμούς, ενώ η παραγωγή υδρογόνου μειώνεται όσο αυξάνει ο πληθυσμός των βακτηρίων.

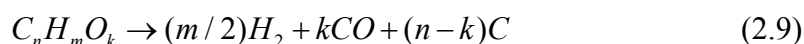
2.5.3.1 Βιομάζα και βιοκαύσιμα

Με τον όρο βιομάζα αναφερόμαστε γενικά στο σύνολο της οργανικής ύλης που σχετίζεται με τους ζωντανούς οργανισμούς. Το υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο της βιομάζας την κάνει μια σημαντική πηγή ανανεώσιμης ενέργειας, η οποία μπορεί να ληφθεί με αρκετούς τρόπους όπως καύση, μετατροπή σε βιοαέριο με πυρόλυση ή αναερόβια ζύμωση, μετατροπή σε αιθανόλη με ζύμωση, θερμοχημική μετατροπή σε αέριο σύνθεσης και στη συνέχεια μετατροπής σε μεθανόλη ή σε υγρούς υδρογονάνθρακες με υδρογόνωση.

Το βιοαέριο που παράγεται από τη βιομάζα περιέχει κυρίως μεθάνιο και μικρά ποσοστά υψηλότερων υδρογονανθράκων και οξειδίων του άνθρακα. Αν και η βιοαιθανόλη και βιομεθανόλη είναι κατάλληλες για χρήση σε κυψέλες καυσίμου, με την κατάλληλη επεξεργασία καθαρισμού από προσμίξεις, η βιομάζα είναι περισσότερο σημαντική για την παραγωγή υδρογόνου, διότι είναι μια ανεξάντλητη πηγή καυσίμου, ανεξάρτητα με ποιόν τρόπο επιλεγεί αν χρησιμοποιηθεί η βιομάζα ή να παραχθεί το υδρογόνο.

2.5.3.2 Πυρόλυση της βιομάζας

Κατά τη διαδικασία της πυρόλυσης οι βαρείς υδρογονάνθρακες που περιέχονται μέσα στη βιομάζα διασπώνται σε υψηλές θερμοκρασίες απουσία οξυγόνου (τυπικές θερμοκρασίες λειτουργίας 500-800 °C). Η βασική αντίδραση κατά την πυρόλυση της βιομάζας είναι η ακόλουθη:



Οι επιμέρους αντιδράσεις είναι οι εξής:



Τα πλεονεκτήματα που συνοδεύουν την τεχνολογία πυρόλυσης της βιομάζας έχουν οδηγήσει σε ραγδαία αύξηση των ερευνητικών προσπαθειών στο αντικείμενο. Ως επιστέγασμα των προσπαθειών αυτών, έρχεται η εμφάνιση των πρώτων μονάδων πυρόλυσης της βιομάζας σε εμπορική, πλέον, κλίμακα. Στην Αλμπέρτα του Καναδά, για παράδειγμα, έχει ξεκινήσει ο σχεδιασμός και η αδειοδότηση της μεγαλύτερης μονάδας παραγωγής ενέργειας από πυρόλυση βιομάζας. Η συγκεκριμένη μονάδα θα επεξεργάζεται 400 τόνους βιομάζας ημερησίως (κυρίως πριονίδι και chips ξύλου) ενώ αναμένεται ότι θα παράγει αρκετή ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας ώστε να καλυφθούν πλήρως οι ετήσιες ανάγκες 3.800 κατοικιών.

Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 2

- [1] J.R.S. Haldane, *Daedalus of Science and the Future*, Kega, Paul Trench, Truber and Company Ltd, London (1923)
- [2] W.Z. Ostwald, *Elektrochemie*, 1, 122 (1894)
- [3] F. Barbir, *PEM Fuel Cell Theory and Practice*, Elsevier Inc. (2005)
- [4] *The Hydrogen Economy*, J. Rifkin, Penguin Group Inc., USA, New York (2003)
- [5] R. Kothari, D. Buddhi and R.L. Sawhney, *International Journal of Global Energy Issues*, 21, 1/2, 154-178 (2004)
- [6] *Hydrogen production methods*, K. McHugh, Report MPR-WP-0001, MPR Associates, Inc., Alexandria, Virginia (2005)
- [7] N.Z. Muradov, *Hydrogen Energy Process XII*, 1, 523-532 (1998)
- [8] H. Steeb, A. Brinner, H. Bubmann and W. Seeger, *Hydrogen Energy Process VIII*, 2, 691-700, Pergamon Press, Oxford (1990)
- [9] S. Yalcin, *International Journal of Hydrogen Energy*, 14, 8, 551-561 (1989)
- [10] I. Willner and B. Steinberger-Willner, *International Journal of Hydrogen Energy*, 13, 10, 593-604 (1988)
- [11] D. Das and T.N. Veziroglu, *International Journal of Hydrogen Energy*, 26, 1, 13-28 (2001)
- [12] D.I. Kondarides, V.M. Daskalaki, A. Patsoura, X.E. Verykios, *Catalysis Letters*, 122, 26 (2008)
- [13] A.N. Fatsikostas, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Catalysis Today*, 75, 145 (2002)
- [14] S. Cavallaro, *Energy Fuels*, 14, 1195 (2000)
- [15] A.C. Basagiannis, X.E. Verykios, *Catalysis Today*, 127, 256 (2007)
- [16] G.A. Deluga, J.R. Salge, L.D. Schmidt, X.E. Verykios, *Science*, 303, 13 (2004)
- [17] F.A. Uribe, S. Gottesfeld, J.T.A. Zawodzinski, *Journal of the Electrochemical Society*, 149, A293 (2002)
- [18] S.Z. Baykara and E. Bilgen, *International Journal of Hydrogen Energy*, 14, 12, 881-889 (1989)
- [19] *Fuel Cell Handbook* (Seventh Edition), EG&G Technical Services, Inc, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, West Virginia (2004)
- [20] *Fuel Cell Engines*, M.M. Mench, John Wiley & Sons Inc. (2008)

- [21] *Fundamentals of Engineering and Thermodynamics*, M.S. Moran, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England (1995)
- [22] W.R. Grove, London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science, Series, 3, 4, 127-130-420 (1839)
- [23] U. Bossel, *European Fuel Cell Forum*, Oberrohrdorf, Switzerland (2000)
- [24] F. Barbir, *PEM Fuel Cell Theory and Practice*, Elsevier Inc. (2005)
- [31] J. Hu, Y. Wang, D. VanderWiel, C. Chin, D. Palo, R. Rozmiarek, R. Dagle, J. Cao, J. Holladay, E. Baker, Chemical Engineering Journal 93, 55 (2003)
- [32] Advances in Automotive Reforming Technology, Fuel Cell Catalyst, Vol.2, No.2, Winter 2002
- [33] J. Sun, X. Qiu, F. Wu, W. Zhu, W. Wang, International Journal of Hydrogen Energy, 29, 1075 (2004)
- [34] M. Goula, S. Kontou, P. Tsiakaras, Applied Catalysis B, 49, 135 (2004)
- [35] M. Batista, R. Santos, E. Assaf, E. Ticianelli, Journal of Power Sources, 134, 27 (2004)
- [36] D.K. Liguras, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Applied Catalysis B, 43, 345 (2003)
- [37] A.N. Fatsikostas, X.E. Verykios, Journal of Catalysis, 225, 439 (2004)
- [38] A.C. Basagiannis, X.E. Verykios, International Journal of Hydrogen Energy, 32, 3343 (2007)
- [39] A.C. Basagiannis, X.E. Verykios, Applied Catalysis A, 308, 182 (2006)
- [40] J. Ogden, M. Steinbugler, T. Kreutz, Journal of Power Sources, 79-2, 143 (1999)
- [41] A. Docter, A. Lamm, Journal of Power Sources, 84, 194 (1999)
- [42] E. Newson, T.B. Truong, International Journal of Hydrogen Energy, 28, 1379 (2003)
- [43] D.K. Liguras, K. Goundani, X.E. Verykios, Journal of Power Sources, 130, 30 (2004)
- [44] D.K. Liguras, K. Goundani, X.E. Verykios, International Journal of Hydrogen Energy, 29, 419 (2004)
- [45] M. Krumpelt, T.R. Krause, J.D. Carter, J.P. Kopasz, S. Ahmed, Catalysis Today,
- [46] S. Gottesfeld, J. Pafford, Journal of the Electrochemical Society, 135, 2652 (1988)
- [47] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Applied Catalysis A, 344, 45 (2008)

[48] M. Echigo, T. Tabata, Catalysis Today, 90, 269 (2004)

[49] H. Gaffron, J. Rubin, Fermentative and photo chemical production of hydrogen in aglae, Journal of General Physiology 26 (2) (1942) 219-240

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

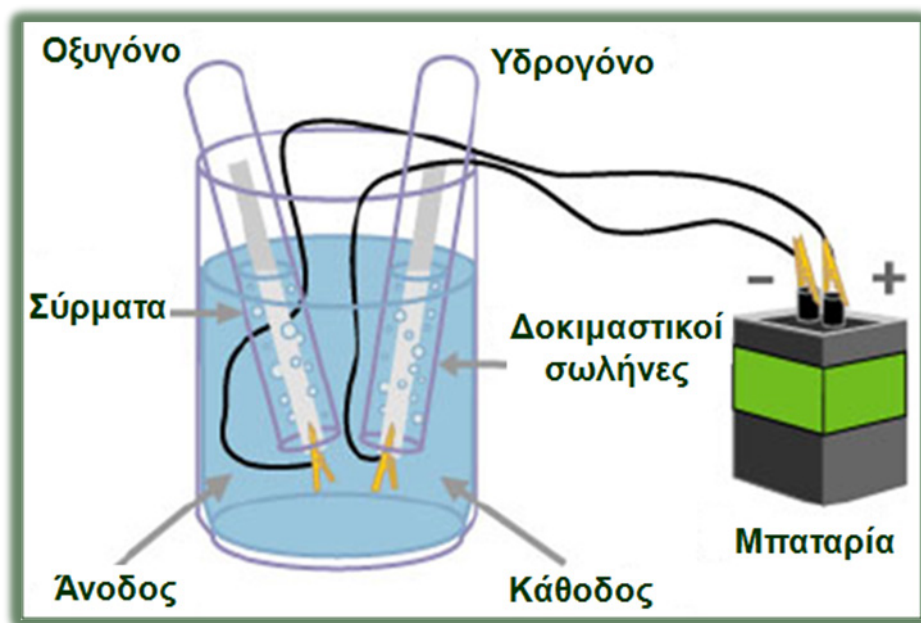
ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΠΡΩΤΟΝΙΑΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ

Ηλεκτρόλυση του νερού–Μεμβράνες πρωτονιακής αγωγιμότητας

3.1 Εισαγωγή

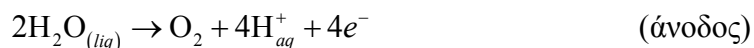
Προβλέπεται στο άμεσο μέλλον πως η ενεργητική πολιτική θα βασίζεται στο υδρογόνο, καθώς από την καύση του υδρογόνου μπορεί να παραχθεί ηλεκτρική ενέργεια χωρίς την παραγωγή CO₂ σε μια μονάδα κελιού καυσίμου.[1-4]. Ωστόσο, το υδρογόνο δεν μπορεί να θεωρηθεί ως πηγή ενέργειας διότι δεν υπάρχει άμεσα διαθέσιμο στη φύση [5]. Σήμερα η παραγωγή υδρογόνου στηρίζεται κυρίως στην αναμόρφωση υδρογονανθράκων με τη χρήση ατμού, διεργασία κατά την οποία εκλύονται σημαντικές ποσότητες ατμοσφαιρικών ρύπων [4].

Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, μια άλλη μέθοδος παραγωγής υδρογόνου κατά την οποία δεν ακολουθείται από παραγωγή ρύπων, είναι η ηλεκτρόλυση του νερού. Κατά την ηλεκτρόλυση του νερού, το νερό διασπάται στα βασικά στοιχεία, υδρογόνο και οξυγόνο, με την παροχή ηλεκτρικού ρεύματος. Η απαιτούμενη ηλεκτρική ενέργεια μπορεί να προέλθει από οποιαδήποτε ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Ένα από τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι η υψηλής καθαρότητας υδρογόνο που παράγεται. Επίσης, το παραγόμενο οξυγόνο μπορεί να εκμεταλλευτεί για βιομηχανική ή άλλη χρήση. Ωστόσο, αποτελεί ακριβή μέθοδο σε σχέση με την αναμόρφωση ατμού του φυσικού αερίου εξαιτίας του κόστους του ηλεκτρικού ρεύματος που απαιτείται. Στο σχήμα 3.1 παρουσιάζεται μια σχηματική απεικόνιση της ηλεκτρόλυσης του νερού.

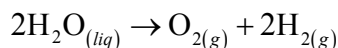


Σχήμα 3.1: Σχηματική απεικόνιση ηλεκτρόλυσης του νερού.

Κατά την ηλεκτρόλυση, στην κάθοδο ιόντα υδρογόνου (πρωτόνια) ανάγονται σε υδρογόνο ενώ στην άνοδο το νερό οξειδώνεται σε οξυγόνο και πρωτόνια. Οι ημιαντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο και την κάθοδο είναι οι ακόλουθες:



Οι παραπάνω αντιδράσεις δίνουν το συνολικό μηχανισμό της ηλεκτρόλυσης:



Θεωρητικά, 1.23 Volt εφαρμοζόμενης τάσης αρκούν για τη διεξαγωγή της ηλεκτρόλυσης. Πρακτικά απαιτείται περισσότερη τάση (1.55 με 1.65 Volt). Η απόδοση της ηλεκτρόλυσης ορίζεται ως το λόγο του 1.23 Volt προς την τάση που χρησιμοποιείται. Για παράδειγμα, εάν εφαρμόσουμε μια τάση 1.60 Volt, τότε η απόδοση θα είναι:

$$\frac{1.23}{1.60} = 0.77 = 77\%$$

Η αντίδραση της καθόδου εμπλέκει λοιπόν 4 ηλεκτρόνια και η οξείδωση πραγματοποιείται μέσω μιας σειράς ενδιάμεσων προϊόντων. Σε αυτό οφείλεται η ανάγκη επιπλέον τάσης καθώς η όλη διαδικασία χαρακτηρίζεται από αργό κινητικό μηχανισμό. Η χρήση καταλύτη βοηθά στη μείωση αυτής της τάσης και επιταχύνει τη διαδικασία. Ένας ιδανικός καταλύτης για την οξείδωση του νερού θα πρέπει να εξισορροπεί την απαιτούμενη ενέργεια του κάθε ενδιάμεσου βήματος καθώς και τους ρυθμούς μεταφοράς του κάθε ηλεκτρονίου.

Η απευθείας ηλεκτρόλυση του νερού μέχρι τη δεκαετία του '50 είχε ευρεία χρήση στην παραγωγή υδρογόνου. Σήμερα ένα μικρό ποσοστό υδρογόνου παράγεται κατά αυτόν τον τρόπο σε εφαρμογές κυρίως όπου χρειάζεται μικρός όγκος καθαρού υδρογόνου. Ωστόσο, παράλληλα παρατηρείται μια αναγέννηση του ενδιαφέροντος με την κατασκευή ολοκληρωμένων συστημάτων ηλεκτρολυστών σε συνδυασμό με την εκμετάλλευση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ηλιακής ή αιολικής).

3.2 Διατάξεις ηλεκτρόλυσης

Η ηλεκτρόλυση του νερού προς παραγωγή αέριου υδρογόνου και οξυγόνου, είναι μια διαδικασία που έχει καθιερωθεί εδώ και πολλά χρόνια.

Μια διάταξη ηλεκτρόλυσης του νερού τροφοδοτείται με καθαρό νερό στην είσοδο και με την επιβολή εξωτερικού συνεχούς ρεύματος παράγεται υδρογόνο και νερό. Είναι ουσιαστικά η αντίστροφη διεργασία από αυτή που συμβαίνει κατά τη διάρκεια λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου. Η τεχνολογία μιας διάταξης ηλεκτρόλυσης μπορεί να εφαρμοστεί σε διάφορες κλίμακες οπουδήποτε υπάρχει ανεφοδιασμός ηλεκτρικής ενέργειας.

Οι διατάξεις ηλεκτρόλυσης του νερού – Electrolyzers, είναι συνήθως υψηλής αποδοτικότητας με τα καλύτερα διαθέσιμα εμπορικά παραδείγματα που πλησιάζουν μια αποδοτικότητα της τάξης του 90%. Κατά συνέπεια υπάρχουν και ίχνη άνθρακα από το παραγόμενο υδρογόνο και οξυγόνο. Συνεπώς, προβλέπεται ότι, οι μελλοντικές χαμηλού – άνθρακα οικονομίες, θα εκμεταλλευτούν την τεχνολογία των electrolyzers για να παράγουν υδρογόνο χαμηλού άνθρακα για κυψέλες καυσίμου. Δυστυχώς, ο κύριος παράγοντας που εμποδίζει την πρόοδο των electrolyzers, πέρα από τις ειδικές εφαρμογές που εξυπηρετούν, είναι το μεγάλο κόστος. Θα πρέπει βέβαια να γίνουν

δραστικές μειώσεις στο κόστος των ηλεκτρολυτικών μονάδων στην περίπτωση που εισβάλλουν στην μελλοντική οικονομία παραγωγής χαμηλού άνθρακα.

Οι τρεις βασικοί τύποι ηλεκτρολυτικών μονάδων είναι οι εξής:

1. Αλκαλικές ηλεκτρολυτικές μονάδες (αναφέρονται στη φύση του υγρού ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν)
2. Ηλεκτρολυτικά κελιά, στα οποία χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης πολυμερική μεμβράνη πρωτονιακής αγωγιμότητας (PEM)
3. Στερεού Οξειδίου ηλεκτρολυτικές μονάδες, στις οποίες χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης στερεό κεραμικό.

Οι αλκαλικές και οι PEM ηλεκτρολυτικές μονάδες είναι οι πιο σημαντικές και είναι εκείνες που βρίσκονται είδη σε λειτουργία σε αντίθεση με αυτές του στερεού οξειδίου, που ακόμη δεν έχει αποδειχθεί η απόδοσή τους. Γενικά, οι αλκαλικές ηλεκτρολυτικές μονάδες κυριαρχούν στην παγκόσμια παραγωγή υδρογόνου μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού, όμως τα PEMs, αποτελούν μια εναλλακτική και πολλά υποσχόμενη λύση σε σχέση με τα συμβατικά αλκαλικά κελιά, καθώς μπορούν να εξασφαλίσουν υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος και ασφαλέστερη λειτουργία [4, 6-7].

3.2.1 Αλκαλικές ηλεκτρολυτικές μονάδες

Η λειτουργία ενός αλκαλικού electrolyzer σχετίζεται με τη φύση και την κυκλοφορία ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος (συνήθως υδροξείδιο του καλίου) για τη μεταφορά των ιόντων υδροξυλίου. Οι αλκαλικές ηλεκτρολυτικές μονάδες λειτουργούν σε σχετικά χαμηλές πυκνότητες ρεύματος $<0.4 \text{ Acm}^{-2}$ και η αποδοτικότητα μετατροπής κυμαίνεται από 60-90%. Χωρίς βοηθητικό εξοπλισμό καθαρισμού, η καθαρότητα των αερίων είναι συνήθως 99.8% για το υδρογόνο και 99.2% για το οξυγόνο αντίστοιχα. Αρκετές αλκαλικές ηλεκτρολυτικές μονάδες της τάξης $>100 \text{ MW}$ έχουν εγκατασταθεί (π.χ. στην Αίγυπτο και το Κονγκό), ώστε να χρησιμοποιήσουν την υδρενέργεια και να παράξουν ανανεώσιμο υδρογόνο.

Μια σύγχρονη αλκαλική συσκευή electrolyzer έχει αποδοτικότητα της τάξης του 90% (που καταναλώνει 4 KWh ηλεκτρικής ενέργειας ανά m^3 παραγόμενου υδρογόνου σε NTP) και θα δώσει το αέριο μέχρι 30 bar χωρίς βοηθητική συμπίεση. Εντούτοις,

μια σημαντική κατανάλωση ενέργειας υφίσταται μετά την ηλεκτρόλυση για τη συμπίεση των αερίων, για τη σωστή αποθήκευσή τους.

Οι βασικοί παράγοντες που ευνοούν τη χρήση αλκαλικών κελιών, είναι το γεγονός ότι αποφεύγουν τη χρήση ακριβών καταλυτών (π.χ. λευκόχρυσου). Αυτό τα καθιστά συνήθως χαμηλότερου κόστους σε σχέση με τα PEMs.

3.2.2 Ηλεκτρολυτικές μονάδες ανταλλαγής πρωτονίων

Η λειτουργία ενός PEM electrolyzer σχετίζεται με τη χρήση πολύτιμων καταλυτών και ενός στερεού πολυμερούς ηλεκτρολύτη για την μεταφορά των πρωτονίων. Τα κελιά καυσίμου τύπου PEM έχουν επιτύχει συνεχή λειτουργία 100.000 ωρών χωρίς αποτυχία ακόμα και σε δύσκολες συνθήκες (π.χ. παροχή οξυγόνου στα πολεμικά υποβρύχια). Μπορούν να λειτουργήσουν σε πολύ υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος σε σχέση με τα αλκαλικά κελιά ($1-2 \text{ Acm}^{-2}$) με αποδοτικότητα μετατροπής που κυμαίνεται από 50-90% αλλά δεν μπορούν να πετύχουν υψηλές αποδοτικότητες σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος. Χωρίς βοηθητικό εξοπλισμό καθαρισμού, η καθαρότητα των αερίων είναι 99.999%.

Η λειτουργία σε υψηλές πιέσεις, (συμπεριλαμβανομένης και της υψηλής διαφορικής πίεσης μεταξύ υδρογόνου και οξυγόνου που φτάνει τα 200 bar) είναι αναγκαία, οπότε χρειάζεται και βοηθητική συμπίεση αερίου που όμως είναι αρκετά λιγότερη απ' ό,τι σε ένα αλκαλικό κελί.

Οι βασικοί παράγοντες που ευνοούν τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης σε κελιά καυσίμου τύπου PEM, είναι ότι δεν χρειάζονται υγρούς ηλεκτρολύτες σε κυκλοφορία κατά τη διάρκεια της λειτουργίας τους και μπορούν να λειτουργήσουν σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος αντιμετωπίζοντας έτσι τις παροδικές μεταβολές της εισαγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας. Ως εκ τούτου βρίσκουν πολλές εφαρμογές ακόμα και σε αυτές που χρησιμοποιούν ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (π.χ. φωτοβολταϊκά, ανεμογεννήτριες) που η παροχή ρεύματος είναι διακοπτόμενη.

Σημαντικό όμως μειονέκτημα των ηλεκτρολυτικών κελιών τύπου PEM, είναι η σχετικά υψηλή τιμή της ανοδικής υπέρτασης που απαιτείται για την αντίδραση σχηματισμού οξυγόνου (Oxygen Evolution Reaction-OER) [8-9]. Τα μη ευγενή μέταλλα, όπως το Ni και το Co δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτροκαταλύτες, καθώς σε όξινο περιβάλλον και υπό υψηλές συνθήκες πόλωσης

όπου απαιτούνται για την ηλεκτρόλυση του νερού, εμφανίζουν πρόβλημα διάβρωσης [10, 11]. Υλικά αποτελούμενα από Ir, Ru και τα οξειδία τους έχει βρεθεί πως παρουσιάζουν σταθερή και ικανοποιητική ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα για την αντίδραση σχηματισμού οξυγόνου (OER) [10, 12-14].

Η παρασκευή καταλυτών με χαμηλή φόρτιση, είναι σημαντική, για τη μείωση του κόστους λειτουργίας των PEMs. Η μέθοδος του sputtering, είναι μια τεχνική η οποία χρησιμοποιείται ευρέως για την παρασκευή λεπτών υμενίων. Την τελευταία δεκαετία, η μέθοδος sputtering αποτελεί μια εναλλακτική μέθοδο παρασκευής καταλυτών για κυψέλες καυσίμου τύπου PEM [15-18].

3.2.3 Στερεού Οξειδίου ηλεκτρολυτικές μονάδες

Η λειτουργία μιας συσκευής ηλεκτρόλυσης στερεού οξειδίου γίνεται με τη βοήθεια ενός στερεού κεραμικού ηλεκτρολύτη (οξείδιο του ζirkονίου) που στις θερμοκρασίες 800-1000°C άγει τα ιόντα οξυγόνου. Αυτού του είδους οι ηλεκτρολυτικές μονάδες απαιτούν πηγές υψηλής θερμοκρασίας-θερμότητας.

Με τη λειτουργία σε υψηλές θερμοκρασίες, η εισαγωγή θερμότητας καλύπτει ένα μέρος από την ενεργειακή απαίτηση της ηλεκτρόλυσης και έτσι απαιτείται λιγότερη ενέργεια για την παραγωγή ενός m^3 υδρογόνου σε σχέση με τις άλλες διατάξεις ηλεκτρόλυσης. Παρόλα αυτά μέχρι σήμερα οι ηλεκτρολυτικές μονάδες στερεού οξειδίου δεν έχουν επιτύχει αρκετές ώρες λειτουργίας και δεν έχουν λυθεί βασικά προβλήματα εφαρμοσμένης μηχανικής όσον αφορά την ανακύκλωση του θερμού αέρα και τη μόνωση του. Συνεπώς, δεν μπορεί να γίνει κάποια σύγκριση με τα αλκαλικά κελιά και τα κελιά τύπου PEM.

3.3 Πειραματικό μέρος

3.3.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε ο ρόλος της περιεκτικότητας σε Nafion, ηλεκτροδίων IrO_2 εναποτεθημένων με τη μέθοδο του sputtering σε υπόστρωμα Ti/C, για την ηλεκτρόλυση του νερού με χρήση μεμβρανών πρωτονιακής αγωγιμότητας

(Proton Exchange Membrane-PEM). Στα εν λόγω ηλεκτρόδια, εφαρμόστηκαν διαφορετικές φορτίσεις διαλύματος ιονομερούς Nafion και εκτιμήθηκε η απόδοσή τους ως προς το ρυθμό παραγωγής οξυγόνου.

Είναι γνωστό ότι η προσθήκη διαλύματος ιονομερούς Nafion στα ηλεκτρόδια, οδηγεί σε αύξηση της πρωτονιακής αγωγιμότητας, της ηλεκτροκαταλυτικής ενεργότητας και της μηχανικής σταθερότητας των συστοιχιών μεμβράνης-ηλεκτροδίων (Membrane Electrode Assembly-MEA) [19-24].

Στην συνέχεια, παρουσιάζεται η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή των μεμβρανών και περιγράφεται λεπτομερώς η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα πειράματα που περιγράφονται στα επόμενα κεφάλαια. Η κυψέλη καυσίμου που χρησιμοποιήθηκε είναι μία state-of-the-art κυψέλη καυσίμου τύπου PEM.

3.3.2 Παρασκευή MEA

Σαν ηλεκτρολυτική μεμβράνη χρησιμοποιήθηκε μεμβράνη Nafion 117 της εταιρείας Dupont, με πάχος 185 μm . Προκειμένου να παρασκευαστούν οι συστοιχίες ανόδου/ηλεκτρολύτη/καθόδου (MEA), είναι απαραίτητη η προετοιμασία των ηλεκτροδίων και ο καθαρισμός των μεμβρανών Nafion.

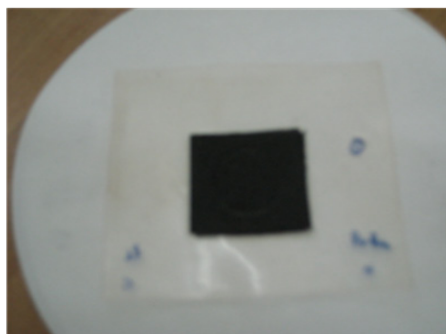
Για την προετοιμασία των ηλεκτροδίων γίνεται επάλειψη της πλευράς του ηλεκτροδίου που πρόκειται να έλθει σε επαφή με την μεμβράνη, με διάλυμα ιονομερούς του Nafion (5 wt% Aldrich) και θερμική κατεργασία σε θερμοπρογραμματιζόμενο φούρνο (παραμονή στους 80°C για μία 1h).

Για τον καθαρισμό των μεμβρανών Nafion ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

1. στους 80°C για 1h σε διάλυμα 0.1 M H_2O_2 σε H_2O ,
2. επανάληψη του βήματος 1,
3. στους 80°C για 2h σε διάλυμα 0.1 M H_2SO_4 σε H_2O ,
4. στους 80°C για 2h σε διάλυμα 0.1 M H_2O_2 σε H_2O ,
5. στους 80°C για 1h σε 3D- H_2O .

Ακολούθως, η τοποθέτηση και συγκόλληση των ηλεκτροδίων και της πολυμερικής μεμβράνης για την παρασκευή της MEA (σχήμα 3.2α) γίνεται μηχανικά

μέσω πίεσης (1 μετρικού τόνου, σχήμα 3.2β) σε θερμοκρασία που προσεγγίζει το σημείο υαλώδους μετάπτωσης του πολυμερούς (120°C).



(α)



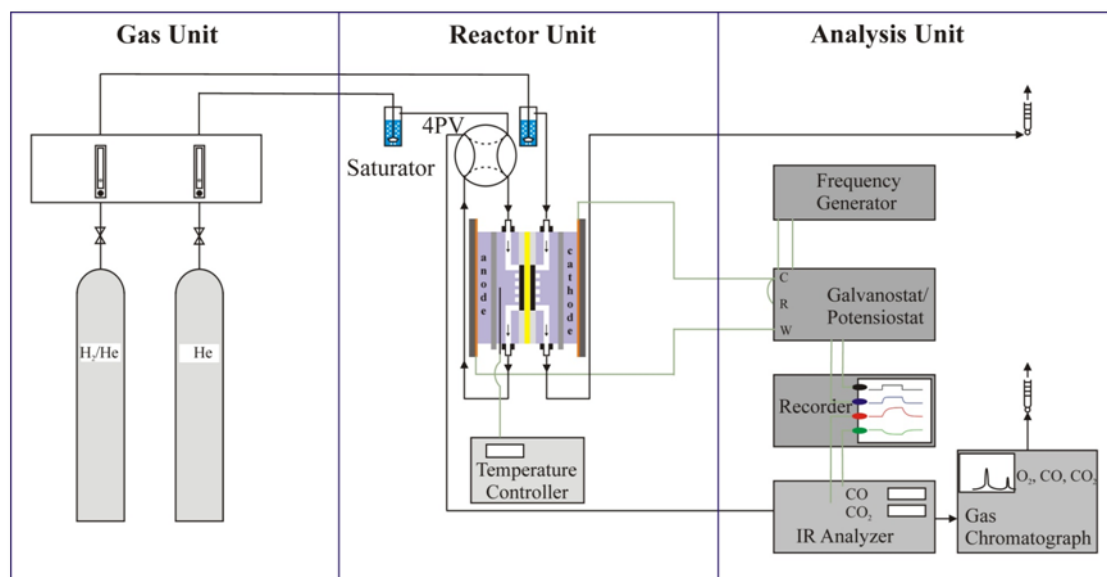
(β)

Σχήμα 3.2: (α) Συστοιχία ανόδου/ηλεκτρολύτη/καθόδου (MEA) διαστάσεων 2.3cm επί 2.3cm και γεωμετρικής επιφάνειας 5.29cm², (β) Υδραυλική πρέσα Carver hydraulic press.

3.3.3 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζεται στο σχήμα 3.3. Η διάταξη αποτελείται από τρία κυρίως μέρη: την μονάδα τροφοδοσίας (Α), τον αντιδραστήρα (Β) και την μονάδα ανάλυσης (Γ).

Η μονάδα τροφοδοσίας περιλαμβάνει τα αντιδρώντα αέρια και αποτελείται από δύο υπομονάδες: την μονάδα τροφοδοσίας της ανόδου και αυτή της καθόδου. Τα αέρια είναι μίγματα υψηλής καθαρότητας και αυστηρά καθορισμένης σύστασης και τροφοδοτούνται από κυλίνδρους υψηλής πίεσης προς τον αντιδραστήρα μέσω κατάλληλων βαλβίδων και ροομέτρων. Τόσο η τροφοδοσία της ανόδου όσο και της καθόδου διέρχονται μέσω θερμοστατούμενων κορεστών, οι οποίοι περιέχουν τριπλά απεσταγμένο νερό. Η ενυδάτωση της αέριας φάσης είναι απαραίτητη για την σωστή λειτουργία της ηλεκτρολυτικής μεμβράνης Nafion. Για την αποφυγή συμπύκνωσης των υδρατμών, οι γραμμές τροφοδοσίας διατηρούνται διαρκώς σε υψηλή θερμοκρασία μέσω θερμοστατών. Η θερμοκρασία των κορεστών και των γραμμών τροφοδοσίας ρυθμίζεται και παρακολουθείται συνεχώς με θερμοστοιχεία τύπου K και επιτυγχάνεται με ακρίβεια $1\pm^{\circ}\text{C}$ μέσω ψηφιακών ρυθμιστών (Iae Electronic LTW15).



Σχήμα 3.3: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης, η οποία αποτελείται από την μονάδα τροφοδοσίας (Α), τον αντιδραστήρα (Β) και το σύστημα ανάλυσης (Γ) (η τροφοδοσία που φαίνεται είναι αυτή που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα ηλεκτρόλυσης του νερού).

Μέσω μιας τετράπορτης βαλβίδας τα αέρια τροφοδοσίας της ανόδου μπορούν είτε να παρακάμψουν τον αντιδραστήρα και να οδηγηθούν στην μονάδα ανάλυσης, είτε να εισέλθουν στον αντιδραστήρα και ακολούθως στο σύστημα ανάλυσης. Η τροφοδοσία της καθόδου οδηγείται συνεχώς στον αντιδραστήρα και δεν εισέρχεται στο σύστημα ανάλυσης. Το αέριο μίγμα που εξέρχεται από την άνοδο της κυψέλης, προτού οδηγηθεί στην μονάδα ανάλυσης, διέρχεται από μια παγίδα εφοδιασμένη με SiO_2 για την κατακράτηση του νερού και αποφυγή συμπύκνωσής του στα συστήματα ανάλυσης.

Σε όλα τα πειράματα η συνολική παροχή της ανόδου ήταν ίση με αυτή της καθόδου. Η συνολική παροχή σε κάθε περίπτωση έχει υπολογιστεί έτσι ώστε να αποφευχθεί η πλήρης μετατροπή του καυσίμου στην άνοδο και έτσι να περιοριστούν ενδεχόμενα φαινόμενα μεταφοράς μάζας στο σύστημα.

Στο σχήμα 3.4. φαίνεται σχηματικά η γεωμετρία της κυψέλης καυσίμου που χρησιμοποιήθηκε για το πείραμα της ηλεκτρόλυσης του νερού, καθώς επίσης και το ηλεκτρικό κύκλωμα. Πρόκειται για μία state-of-the-art κυψέλη καυσίμου, κατασκευασμένη από την εταιρεία NuVant [8]. Όπως φαίνεται στο σχήμα, οι δύο επιφάνειες της πολυμερικής μεμβράνης (Nafion) βρίσκονται σε επαφή με τα καταλυτικά στρώματα της ανόδου και της καθόδου αντίστοιχα. Τα καταλυτικά στρώματα βρίσκονται εναποτεθειμένα σε στρώματα διάχυσης αερίων (ύφασμα

άνθρακα. Η συστοιχία ανόδου/ηλεκτρολύτη/καθόδου (Membrane Electrode Assembly, MEA) βρίσκεται ανάμεσα στις δύο διπολικές πλάκες, οι οποίες αποτελούνται από γραφίτη και έχουν πάχος 3-5 mm η καθεμία.

Το ηλεκτρικό κύκλωμα που φαίνεται στο σχήμα 3.4, αποτελείται από έναν ποτενσιοστάτη/γαλβανοστάτη (AMEL Instruments Model 2053) και χρησιμοποιήθηκε στις περιπτώσεις που ήταν επιθυμητή η επιβολή σταθερών δυναμικών ή ρευμάτων στο κελί, ενώ σε συνδυασμό με τον ποτενσιοστάτη/γαλβανοστάτη χρησιμοποιήθηκε ένα Interface (AMEL Instruments Model 78000-Interface) για τα πειράματα της κυκλικής βολταμετρίας.

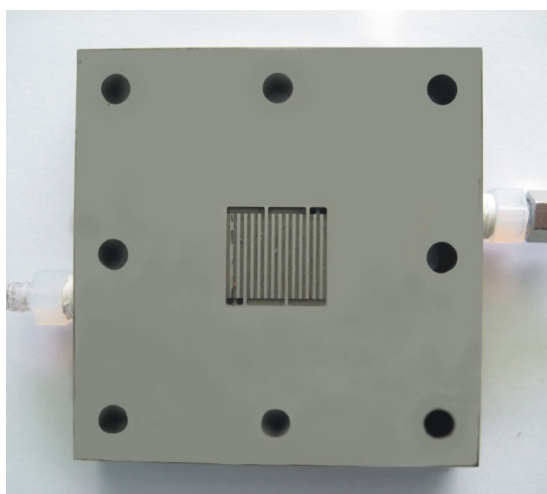
Η συνεχής καταγραφή των ηλεκτρικών σημάτων του ποτενσιοστάτη/γαλβανοστάτη αλλά και του αναλυτή υπερύθρου για CO/ CO₂ (Fuji Electric's Infrared Analyzer ZR-4UNOR 6N IR CO/ CO₂ analyzer), γίνεται μέσω καταγραφικού πολλαπλών γραφίδων (YOKOGAWA LR 4220E). Η ανάλυση των προϊόντων της αντίδρασης έγινε με αέριο χρωματογράφο Shimadzu Gas Chromatograph GC-2014.



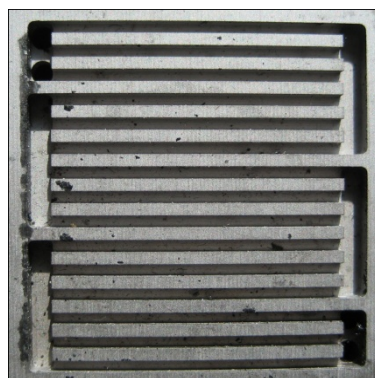
Σχήμα 3.4: Σχηματική αναπαράσταση της γεωμετρίας της κυψέλης καυσίμου που χρησιμοποιήθηκε για την ηλεκτρόλυση του νερού.

Ο ρόλος των διπολικών πλακών είναι διπλός: (α) λειτουργούν σαν συλλέκτες ρεύματος και (β) μέσω των διαμορφωμένων εσοχών που έχει η εσωτερική τους επιφάνεια επιτρέπουν την ροή της τροφοδοσίας στο κάθε ηλεκτρόδιο. Στο σχήμα 3.5

φαίνεται η μορφή της εσωτερικής επιφάνειας των διπολικών πλακών (σχήμα 3.5α) και οι κατάλληλα διαμορφωμένες εσοχές που οδηγούν την αέρια τροφοδοσία στα στρώματα διάχυσης αερίων, με τα οποία βρίσκονται σε επαφή (σχήμα 3.5β). Η διάμετρος των εσοχών είναι 8-10 mm. Ένα παρέμβυσμα στεγανοποίησης από Teflon βρίσκεται περιμετρικά των καναλιών ροής και καλύπτει την υπόλοιπη επιφάνεια της διπολικής πλάκας, τόσο για να αποφευχθούν εξωτερικές ηλεκτρικές επαφές μεταξύ των δύο πλακών, αλλά και για την αποφυγή ανάμειξης των τροφοδοσιών της ανόδου και της καθόδου. Επίσης μέσω των διπολικών πλακών παρέχεται η δυνατότητα εισόδου θερμαντικών ακροδεκτών για την θέρμανση της κυψέλης, καθώς και η δυνατότητα προσαρμογής θερμοστοιχείου, για την μέτρηση της θερμοκρασίας. Η μέτρηση της θερμοκρασίας στο εσωτερικό της κυψέλης καυσίμου γίνεται με θερμοστοιχείο τύπου K. Η ρύθμιση και η ανάγνωση της θερμοκρασίας επιτυγχάνεται με ακρίβεια $\pm 1^\circ\text{C}$ μέσω ψηφιακών ρυθμιστών (Iae Electronic LTW15).



(α)



(β)

Σχήμα 3.5: (α) Η εσωτερική επιφάνεια των διπολικών πλακών και (β) οι κατάλληλα διαμορφωμένες εσοχές που αποτελούν τα κανάλια ροής της αέριας τροφοδοσίας.

3.3.4 Προετοιμασία καταλύτη και μεμβράνης πρωτονιακής αγωγιμότητας

Το ανοδικό ηλεκτρόδιο αποτελείται από οξείδιο του ιριδίου και παρασκευάστηκε με τη μέθοδο sputtering. Πάνω στο υπόστρωμα άνθρακα (carbon paper), αρχικά, εναποτέθηκε ένα λεπτό στρώμα Ti και στη συνέχεια εναποτέθηκε ένα δεύτερο στρώμα IrO_x. Η προσθήκη Ti βελτιώνει την πρόσφυση του καταλύτη πάνω στο carbon paper και εμποδίζει την οξειδωσή του κάτω από υψηλές ανοδικές υπερτάσεις, οι οποίες απαιτούνται ώστε να λάβει χώρα η αντίδραση σχηματισμού του οξυγόνου κατά την ηλεκτρόλυση του νερού [8, 15-16]. Υψηλής καθαρότητας αργό και οξυγόνο χρησιμοποιήθηκαν ως αέριο εναπόθεσης και αντιδρών αέριο αντίστοιχα. Τα χαρακτηριστικά της εκκένωσης του θαλάμου ελέγχονται χρησιμοποιώντας ένα τροφοδοτικό συνεχούς τάσης (1kV και 2A). Καθαροί μεταλλικοί στόχοι τιτανίου (99,95%) και ιριδίου (99,9%) χρησιμοποιήθηκαν ως στόχοι εναπόθεσης. Το υμένιο τιτανίου εναποτέθηκε σε carbon paper και η ισχύς που εφαρμόστηκε στο στόχο Ti με σκοπό τη δημιουργία πλάσματος διατηρήθηκε ίση με 350W. Το υμένιο Ir εναποτέθηκε στο υπόστρωμα Ti/C διατηρώντας την ισχύ του στόχου σταθερή και ίση με 200W, ενώ η θερμοκρασία του υποστρώματος ήταν σταθερή και ίση με 50°C και για τις δυο εναποθέσεις. Η φόρτιση των ηλεκτροδίων σε Ir ήταν 0.55 mg Ir/cm² και σε όλες τις εναποθέσεις τα υποστρώματα απείχαν από το στόχο 55 cm.

Το καθοδικό ηλεκτρόδιο αποτελείται από Pt εναποτεθειμένη σε carbon cloth (της εταιρείας E-TEK) με φόρτιση 0.5mg/cm². Η γεωμετρική επιφάνεια του ηλεκτροδίου ήταν σε όλες τις περιπτώσεις ίση με 2.3 cm × 2.3 cm = 5.29 cm². Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε εμπορική μεμβράνη Nafion 117 με πάχος 185 μm (της εταιρείας Dupont).

Η συστοιχία μεμβράνης-ηλεκτροδίων (MEA) παρασκευάστηκε με τη βοήθεια θερμοπρογραμματιζόμενης πρέσας στους 120°C υπό την επιβολή ενός μετρικού τόνου για τρία λεπτά. Ένα πολυμερικό διάλυμα (Nafion perfluorinated ion-exchange resin, 5wt% διάλυμα σε μίγμα αλιφατικών αλκοολών/H₂O, Sigma Aldrich) στην επιφάνεια του ανοδικού και του καθοδικού ηλεκτροδίου, ώστε να εξασφαλιστεί η μηχανική σταθερότητα της MEA και η πρωτονιακή αγωγιμότητα στο καταλυτικό στρώμα. Τέσσερα διαφορετικά δείγματα προετοιμάστηκαν με την ίδια φόρτιση σε ιονομερές Nafion 1.5 mg/cm² για το καθοδικό ηλεκτρόδιο (ηλεκτρόδιο υδρογόνου), και με τέσσερις διαφορετικές φορτίσεις σε Nafion (0, 0.5 mg/cm², 1.5 mg/cm², και 2.5 mg/cm²) για το ανοδικό ηλεκτρόδιο (ηλεκτρόδιο οξυγόνου).

3.3.5 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός

Για την ηλεκτρόλυση του νερού χρησιμοποιήθηκε ένα κελί καυσίμου τύπου PEM σχεδιασμένο από την εταιρία NuVant [25]. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων η άνοδος τροφοδοτείται με He (99.999 vol%), το οποίο χρησιμοποιείται ως φέρον αέριο για τη μεταφορά του αντιδρώντος νερού στην άνοδο. Η κάθοδος τροφοδοτείται με μίγμα 10 kPa H₂ σε He. Οι τροφοδοσίες της ανόδου και της καθόδου διέρχονται από θερμοστατούμενους κορεστές. Το νερό που τροφοδοτείται στην άνοδο αποτελεί το αντιδρών αλλά χρησιμοποιείται και ως μέσω ενυδάτωσης, ώστε να εξασφαλιστεί η αγωγιμότητα της μεμβράνης Nafion.

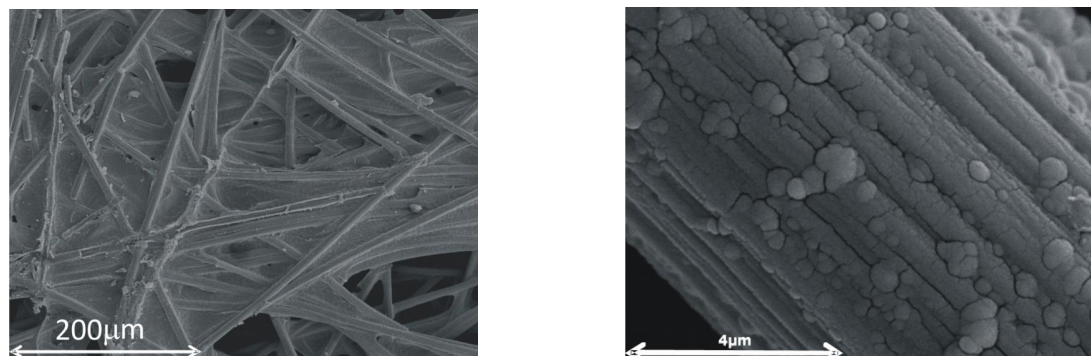
Σε όλα τα πειράματα η θερμοκρασία των κορεστών ήταν σταθερή και ίση με 85 °C, (η μερική πίεση του νερού σε αυτή τη θερμοκρασία είναι ίση με 57 kPa). Η συνολική ογκομετρική παροχή των αερίων στην άνοδο και στην κάθοδο ήταν ίση με 100 cc/min. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 40 και 60 °C.

Οι μετρήσεις υπό συνθήκες μόνιμης πόλωσης ελήφθησαν έπειτα από μια σειρά μετρήσεων κυκλικής βολταμετρίας για εύρος δυναμικού μεταξύ 0V και 1.6V (αντίδραση παραγωγής οξυγόνου). Μετά από επαναληπτικές κυκλικές σαρώσεις του δυναμικού, το κελί παρέμεινε υπό σταθερή πόλωση 1.7V για 15 λεπτά, και συνεχώς τα δεδομένα τάσεως-εντάσεως ελήφθησαν ποτενσιοστατικά, με σταδιακή πόλωση από την τιμή του ανοιχτού κυκλώματος έως τη μέγιστη τιμή του δυναμικού 1.75V και αντιστρόφως προς το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος. Το κελί σε κάθε περίπτωση βρισκόταν υπό πόλωση για 20 λεπτά ώστε να βρίσκεται σε σταθερή κατάσταση και δεν παρατηρήθηκαν καθόλου φαινόμενα υστέρησης.

3.3.6 Πειραματικά αποτελέσματα

3.3.6.1 Μορφολογία της επιφάνειας

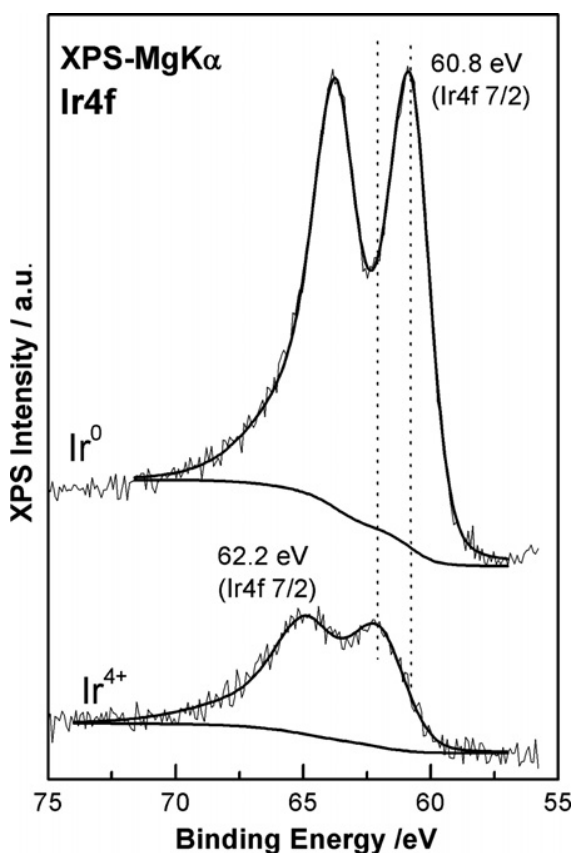
Η μορφολογία της επιφάνειας των υμενίων που εναποτέθηκαν στο υπόστρωμα άνθρακα εξετάστηκε χρησιμοποιώντας την τεχνική της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM).



Σχήμα 3.6: Μικρογραφία SEM της επιφάνειας IrO_x/Ti/Carbon.

Στο σχήμα 3.6 παρουσιάζεται μια μικρογραφία της επιφάνειας IrO_x/Ti/Carbon, η οποία παρουσιάζει μεγάλη τραχύτητα. Από ανάλυση XPS προέκυψε πως τόσο Ir όσο και IrO_x, είναι παρόντα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (σχήμα 3.7). Όπως φαίνεται στην εικόνα SEM τα σωματίδια Ir και IrO_x έχουν ένα χαρακτηριστικό μέγεθος 20-40 nm και το καταλυτικό στρώμα ακολουθεί τη γεωμετρία του ανθρακικού φορέα.

Σχήμα 3.7: Φάσμα XPS του ηλεκτροδίου όπως αυτό παρασκευάστηκε (πάνω), και μετά την ενεργοποίησή του μετά τη συνεχή σάρωση του δυναμικού (κάτω).

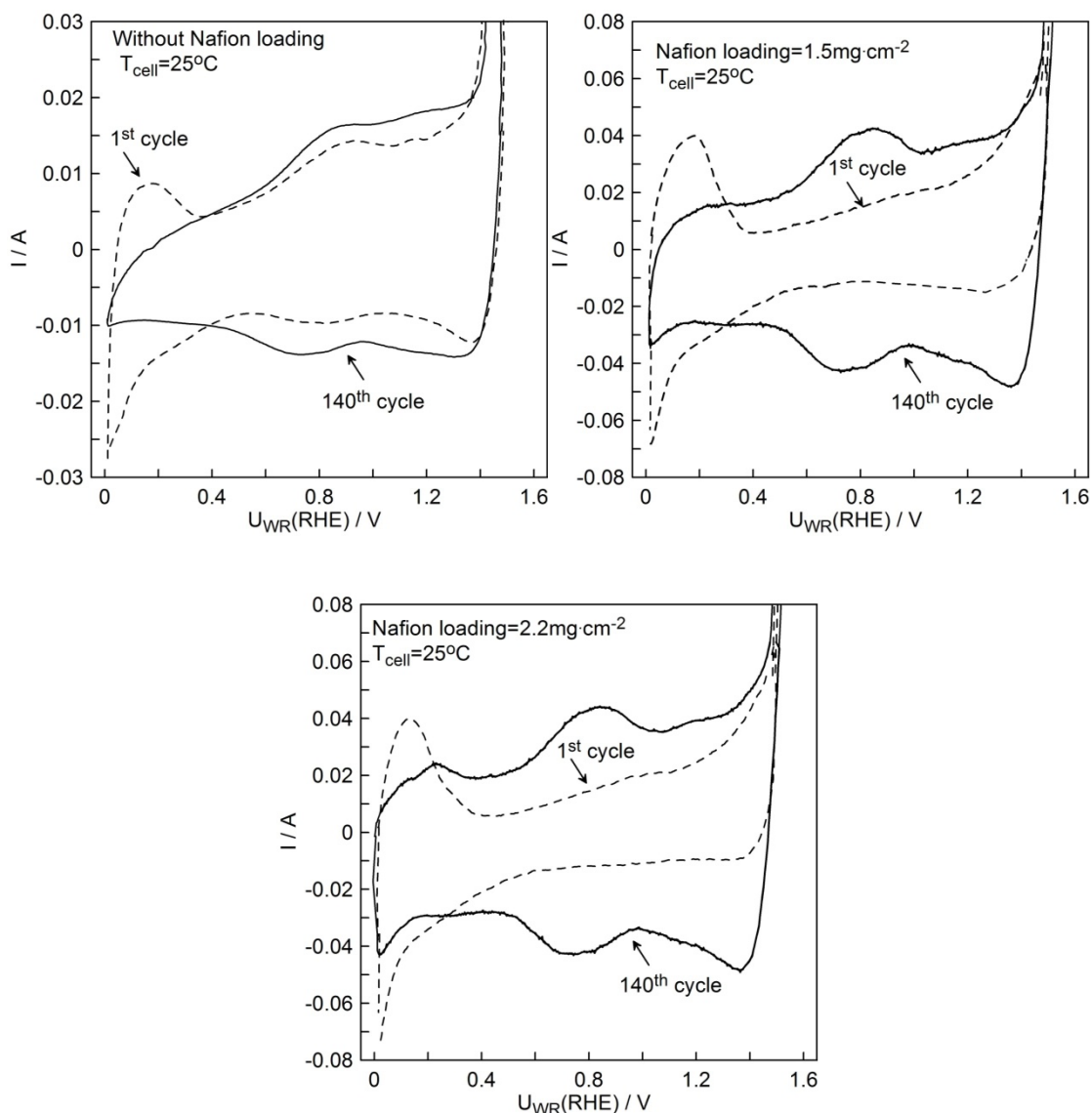


3.3.6.2 Ενεργοποίηση του Ir

Είναι γνωστό ότι η συνεχής κυκλική σάρωση του δυναμικού, σε ηλεκτρόδια Ir εναποτεθειμένα σε ηλεκτρολυτική μεμβράνη Nafion [8, 15-16], μπορεί να προκαλέσει την οξείδωση των ατόμων Ir, καθώς και αύξηση του αριθμού των

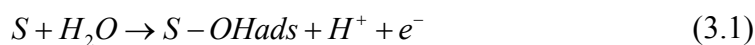
ενεργών θέσεων, με έναν μηχανισμό παρόμοιο με αυτόν της ενεργοποίησης του Ir στους υγρούς ηλεκτρολύτες [26-27].

Τα κυκλοβολταμογράφηματα (Cyclic Voltammograms–CV) που παρουσιάζονται στο σχήμα 3.8 αντιστοιχούν σε δείγματα με διαφορετικές φορτίσεις σε Nafion, κατά την 1^η και 140^η σάρωση του δυναμικού μεταξύ 0V (περιοχή αντίδρασης σχηματισμού υδρογόνου) και 1.6V (περιοχή αντίδρασης σχηματισμού οξυγόνου).



Σχήμα 3.8: Καμπύλες κυκλικής βολταμετρίας για τα δείγματα με φόρτιση Nafion ίση με 0, 1.5 και 2.2 mg/cm², κατά τη διάρκεια του 1^{ου} και 140^{ου} κύκλου στους 25°C. Ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού ίση με 50mV/sec.

Σε όλες τις περιπτώσεις η θέση εμφάνισης της αντίδρασης σχηματισμού του οξυγόνου (OER) βρίσκεται σε δυναμικό 1.4V. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [28], ο μηχανισμός της OER σε ενεργά οξειδωτικά ηλεκτρόδια μπορεί να γραφεί ως:



Μετά από συνεχή κυκλική σάρωση (140 κύκλοι), η μορφή των κυκλοβολταμογραφημάτων μεταβάλλεται. Καταρχάς, η καμπύλη CV, βαθμιαία διευρύνεται, διότι η σάρωση του δυναμικού προκαλεί αλλαγές στη σύσταση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου.

Δεύτερον, παρατηρούνται δυο κορυφές σε δυναμικά 0.9V και 1.3V, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές των οξειδαναγωγικών ζευγών Ir(III)/Ir(IV) και Ir(IV)/Ir(V) [31-33]. Η ενεργότητα του ηλεκτροδίου για την αντίδραση OER αυξάνεται όσο αυξάνεται το ρεύμα της κορυφής που αντιστοιχεί στο ζεύγος Ir(III)/Ir(IV).

Τρίτον, κατά την πρώτη σάρωση, διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές της ρόφησης και εκρόφησης του υδρογόνου σε δυναμικό 0.1V, ενώ μετά την ενεργοποίηση του ηλεκτροδίου (140^η σάρωση), η κορυφή της οξείδωσης του υδρογόνου φαίνεται να εξαφανίζεται και το ρεύμα που αντιστοιχεί στο σχηματισμό υδρογόνου (Hydrogen Evolution) μειώνεται. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει ότι κατά τη σάρωση του δυναμικού λαμβάνει χώρα οξείδωση του Ir, καθώς το υδρογόνο δεν προσροφάται εύκολα στα μεταλλικά οξείδια (δείγματα μετά την κυκλική σάρωση-ενεργοποιημένα δείγματα), ενώ οι κορυφές ρόφησης-εκρόφησης είναι χαρακτηριστικές για ηλεκτροκαταλύτες που είναι ευγενή μέταλλα (δείγματα πριν την κυκλική σάρωση) [16, 26].

Συγκρίνοντας τα κυκλικά βολταμογραφήματα που ελήφθησαν με τα τέσσερα δείγματα που παρασκευάστηκαν, βρέθηκε ότι το φορτίο που αντιστοιχεί στην κορυφή οξείδωσης του υδρογόνου, εξαρτάται από τη φόρτιση του ηλεκτροδίου με διάλυμα ιονομερούς Nafion. Η προσθήκη του ιονομερούς οδηγεί σε διεύρυνση του ορίου τριών φάσεων (tpb), και συνεπώς συμβάλλει στην αύξηση του αριθμού των ηλεκτροχημικά ενεργών θέσεων. Η ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια (Electrochemical Active Surface-EAS) υπολογίστηκε από την εξίσωση 3.4 [8] :

$$EAS = Q_H / Q_{H_0} G_{Me} \quad (3.4)$$

όπου Q_H είναι το φορτίο που σχετίζεται με τα άτομα υδρογόνου που εκροφώνται, Q_{H_0} είναι το φορτίο ανά μονάδα επιφάνειας που αντιστοιχεί στην κάλυψη του μετάλλου από ένα μονόστρωμα υδρογόνου ($252 \mu\text{C cm}^{-2}$) και G_{Me} το ποσό του Ir στο καταλυτικό υμένιο (2.9 mg).

Οι τιμές που υπολογίστηκαν για την ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια (EAS) κυμαίνονται μεταξύ 7 και $26 \text{ m}^2/\text{g}$. Εάν το Ir υπήρχε στα δείγματα που παρασκευάστηκαν μόνο στη μεταλλική μορφή, οι συγκεκριμένες τιμές θα οδηγούσαν στο συμπέρασμα πως μόνο το 3.5-13% του συνολικού Ir θα ήταν ηλεκτροχημικά ενεργό. Όμως κάτι τέτοιο δεν είναι αληθές, καθώς είδη Ir_xO_y παρατηρήθηκαν στα ηλεκτρόδια που παρασκευάστηκαν κατά την ανάλυση XPS. Τα οξειδία αυτά, εξασφαλίζουν ηλεκτροχημικά ενεργές θέσεις για το σχηματισμό οξυγόνου, αλλά όχι για την οξείδωση του υδρογόνου. Έτσι, η εφαρμογή της εξίσωσης 3.4, στους πρώτους κύκλους του σχήματος 3.8, οδηγεί στην υποεκτίμηση της πραγματικής ηλεκτροχημικά ενεργής επιφάνειας των ηλεκτροδίων.

Μεγαλύτερες τιμές του ρεύματος σημειώθηκαν για μεγαλύτερες φορτίσεις με Nafion. Η χωρητικότητα της διπλοστιβάδας υπολογίστηκε από την έκφραση [29]

$$\Delta I = C_{dl} v \quad (3.5)$$

όπου ΔI είναι το πάχος ενός κύκλου και v είναι η ταχύτητα της σάρωσης. Οι τιμές που υπολογίστηκαν για τη χωρητικότητα της διπλοστιβάδας, αυξάνονται με τη φόρτιση των ηλεκτροδίων με Nafion από 60 μέχρι 170 mFcm^{-2} .

Το συνολικό φορτίο (the charge storage capacity) υπολογίστηκε σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση [15-16, 30]:

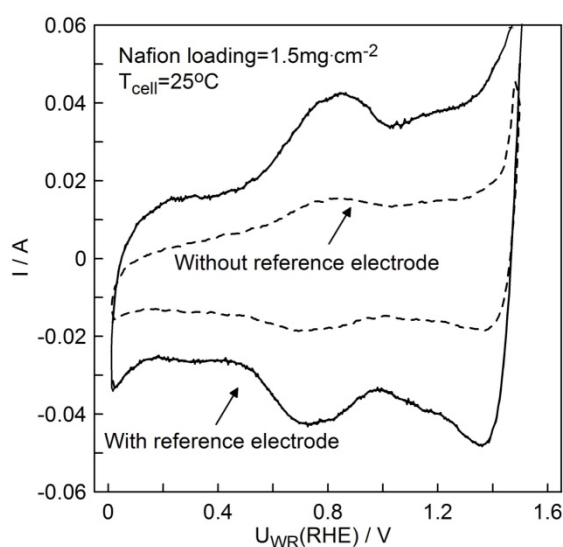
$$Q_c = \frac{1}{v} \int_{E_c}^{E_a} i | dv \quad (3.6)$$

όπου E είναι το δυναμικό του ηλεκτροδίου, v η ταχύτητα της σάρωσης, i η μετρούμενη πυκνότητα ρεύματος, E_a και E_c το ανοδικό και καθοδικό δυναμικό αντίστοιχα.

Η τιμή του συνολικού φορτίου Q_c αυξάνεται από 40 σε 110 mC/cm^2 καθώς αυξάνεται η φόρτιση σε Nafion. Υψηλότερες τιμές του Q_c δηλώνουν ότι, αντιστοιχούν σε μεγαλύτερο αριθμό ενεργών θέσεων Ir, και συνεπώς μεγαλύτερη αναλογία των ενεργών θέσεων ως προς τη γεωμετρική επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Πρέπει να σημειωθεί πως οι παρατηρήσεις που προκύπτουν από τα φάσματα της κυκλικής βολταμετρίας είναι μόνο ποιοτικά και όχι ποσοτικά ακριβής, διότι δεν έχει

υπολογιστεί η συνεισφορά των ωμικών απωλειών και επίσης στις μετρήσεις δεν χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο αναφοράς. Πειράματα κυκλικής βολταμετρίας με τη χρήση ηλεκτροδίου αναφοράς, πραγματοποιήθηκαν μόνο για το δείγμα με φόρτιση 1.5 mg/cm^2 σε Nafion (σχήμα 3.9). Οι τιμές της χωρητικότητας της διπλοστιβάδας C_{dl} και του συνολικού φορτίου Q_c που υπολογίστηκαν ήταν χαμηλότερες. Για παράδειγμα, η τιμή του συνολικού φορτίου Q_c , υπολογίστηκε ίση με 76 mC/cm^2 με τη χρήση του ηλεκτροδίου αναφοράς, και 100 mC/cm^2 απουσία ηλεκτροδίου αναφοράς.



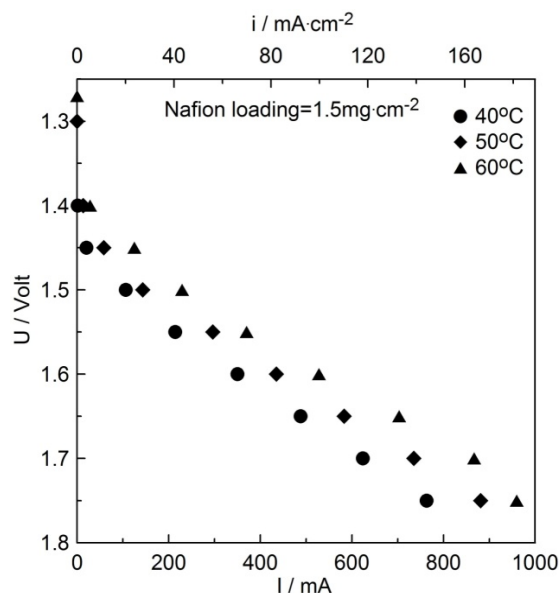
Σχήμα 3.9: Καμπύλες κυκλικής βολταμετρίας για το δείγμα με φόρτιση Nafion ίση με 1.5 mg/cm^2 με τη χρήση ηλεκτροδίου αναφοράς, κατά τη διάρκεια $140^{\text{ου}}$ κύκλου στους 25°C με ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού ίση με 50 mV/sec .

3.3.6.3 Ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα

Μετά την ενεργοποίηση των ηλεκτροδίων με τη χρήση της κυκλικής βολταμετρίας, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μόνιμης κατάστασης με στόχο τον προσδιορισμό της ενεργότητας των ηλεκτροδίων ως προς την αντίδραση σχηματισμού του οξυγόνου. Οι μετρήσεις τάσης έντασης ελήφθησαν με τη μεταβολή της τιμής του δυναμικού μεταξύ ανοιχτού κυκλώματος και 1.75 V . Στο σχήμα 3.10 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στην καμπύλη τάσης-έντασης για φόρτιση του ηλεκτροδίου της MEA με ιονομερές του Nafion ίση με 1.5 mg/cm^2 .

Στο διάγραμμα διακρίνονται δυο περιοχές, η μια αφορά της χαμηλές τιμές της υπέρτασης όπου ο κυρίαρχος μηχανισμός οφείλεται στη μεταφορά φορτίου και ο

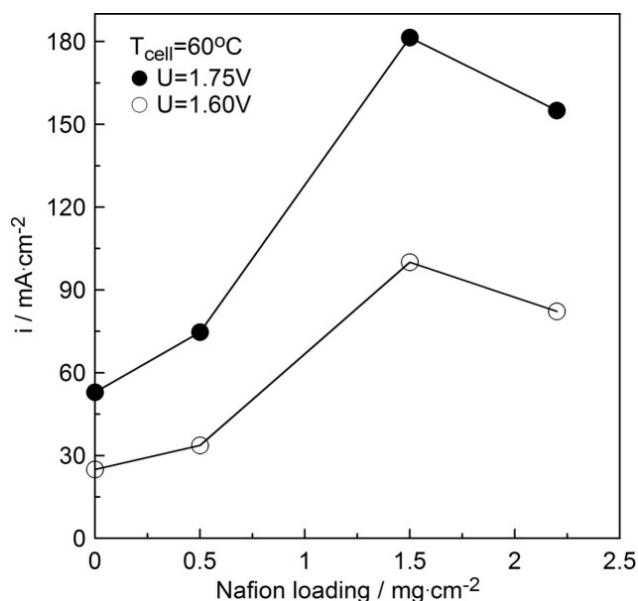
άλλος στις υψηλές τιμές της υπέρτασης όπου οι απώλειες είναι ωμικές. Η διεργασία της ηλεκτρόλυσης του νερού δεν ελέγχεται από φαινόμενα μεταφοράς μάζας, καθώς δεν παρατηρείται οριακή τιμή του ρεύματος στις καμπύλες τάσης-έντασης για τις θερμοκρασίες 40 °C και 50 °C, ενώ για θερμοκρασία 60 °C στις υψηλές τιμές της υπέρτασης εμφανίζεται μια ελαφριά καμπύλωση της καμπύλης τάσης-έντασης.



Σχήμα 3.10: Επίδραση της θερμοκρασίας στις καμπύλες τάσης-έντασης για το ηλεκτρόδιο με φόρτιση σε ιονομερές Nafion 1.5 mg/cm².

Στο σχήμα 3.11 παρουσιάζεται η επίδραση της φόρτισης του ιονομερούς Nafion στην πυκνότητα ρεύματος υπό πόλωση 1.6 και 1.75V σε θερμοκρασία 60 °C. Παρατηρείται ότι η αύξηση του ιονομερούς σε τιμές φόρτισης από 0 έως 1.5 mg/cm² οδηγεί σε βελτίωση της απόδοσης του ηλεκτροδίου, καθώς η παρουσία του ιονομερούς αυξάνει το μήκος τριών φάσεων (tpb) και κατά συνέπεια δημιουργούνται περισσότερες ενεργές θέσεις για την αντίδραση σχηματισμού του οξυγόνου. Περαιτέρω αύξηση της φόρτισης οδηγεί σε μείωση της ηλεκτροκαταλυτικής ενεργότητας καθώς η επιπλέον ποσότητα ιονομερούς προκαλεί παρεμπόδιση των ενεργών θέσεων.

Η τιμή των 1.5 mg/cm² αποτελεί τη βέλτιστη τιμή φόρτισης και αντιστοιχεί σε μέγιστη τιμή πυκνότητας ρεύματος ίση με 180 mA/cm² υπό πόλωση 1.75V σε θερμοκρασία 60 °C.



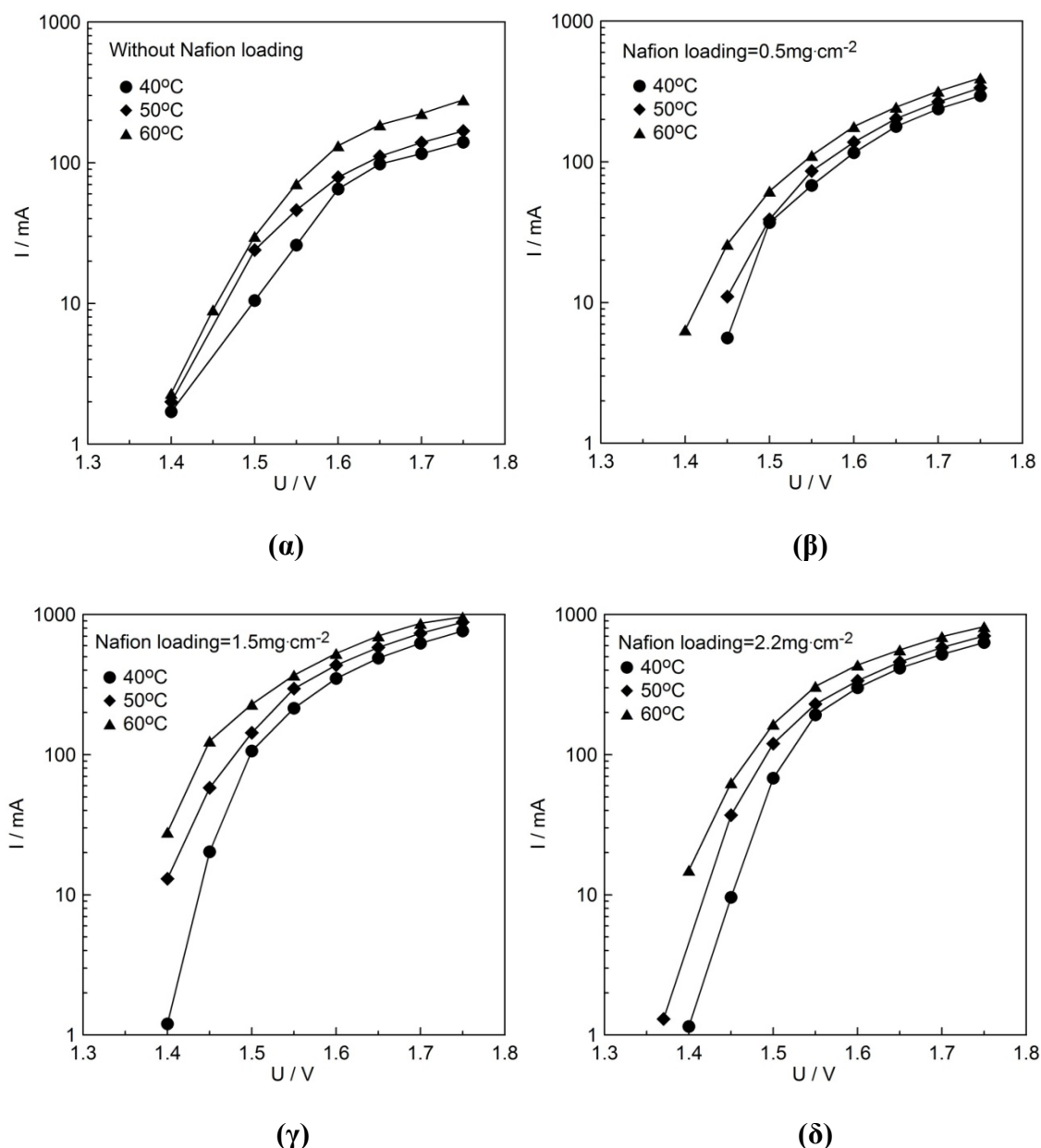
Σχήμα 3.11: Η επίδραση της φόρτισης του ιονομερούς Nafion στο ηλεκτρόδιο της ανόδου, στην πυκνότητα ρεύματος υπό πόλωση 1.6 και 1.75V σε θερμοκρασία 60 °C.

Για τον ακριβέστερο υπολογισμό της ηλεκτρολυτικής απόδοσης του κελιού πρέπει, από την ονομαστική τιμή της υπέρτασης (των 1.75V), να αφαιρεθούν οι ωμικές απώλειες. Από το ευθύγραμμο τμήμα της καμπύλης τάσης-έντασης του σχήματος 3.10, είναι δυνατόν να υπολογιστεί η αντίσταση ανά μονάδα επιφανείας (ASR) η οποία είναι ίση με $0.057 \Omega/\text{cm}^2$ στους 60 °C, και αντιστοιχεί σε ωμικές απώλειες ίσες με 0.29V.

Έτσι, η μέγιστη τιμή της πυκνότητας ρεύματος παρατηρείται σε τιμή υπέρτασης ίση με 1.46V. Οι τιμές της ASR τους 60 °C δίδονται στον πίνακα 3.1. Η παρατηρούμενη μεταβολή της ASR με τη φόρτιση του ηλεκτροδίου σε ιονομερές επιβεβαιώνει τη βέλτιστη τιμή $1.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$. Τα δεδομένα τάσης-έντασης για όλα τα δείγμα με διαφορετική φόρτιση σε Nafion (α) χωρίς Nafion, (β) $0.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$, (γ) $1.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$, (δ) $2.2 \text{ mg}/\text{cm}^2$, παρουσιάζονται στο σχήμα 3.12 υπό τη μορφή Tafel.

Πίνακας 3.1: Η επίδραση της φόρτισης του ιονομερούς Nafion στην αντίσταση ανά μονάδα επιφάνειας.

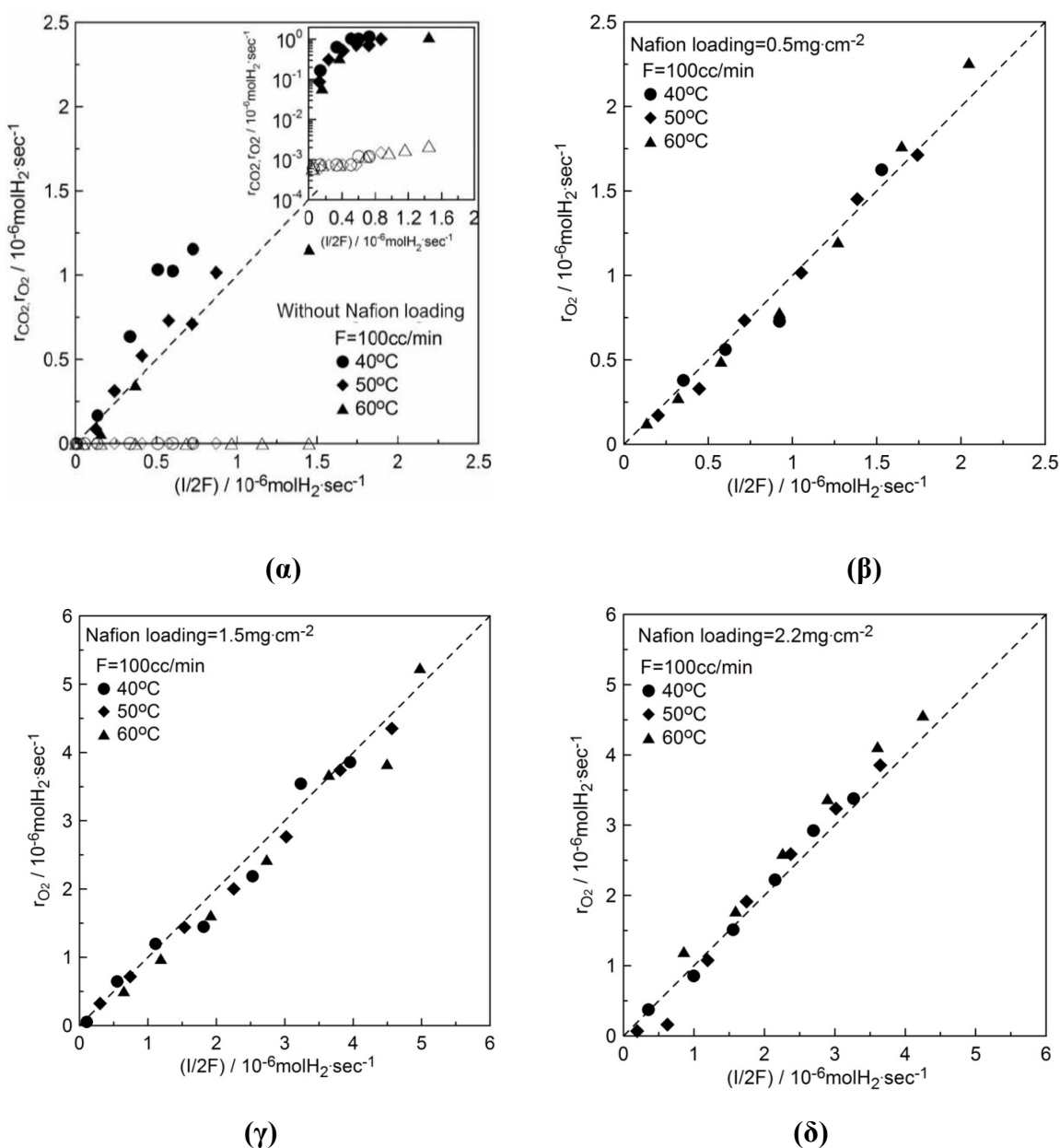
Nafion loading (mg cm^{-2})	ASR ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)
0	0.16
0.5	0.13
1.5	0.06
2.2	0.07



Σχήμα 3.12: Τα δεδομένα τάσης-έντασης για όλα τα δείγματα με φόρτιση 1.5 mg/cm² παρουσιάζονται στο υπό τη μορφή Tafel.

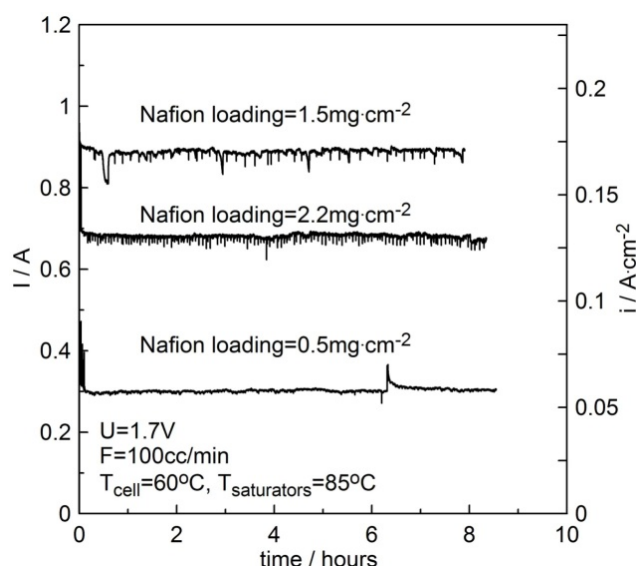
Οι συγκεντρώσεις του O₂ και του CO₂ υπό πόλωση παρακολουθούνται με τη χρήση αέριας φασματοσκοπίας. Η εκλεκτικότητα σε οξυγόνο για τα ηλεκτρόδια φορτισμένα με ιονομερές Nafion ήταν 100% ενώ στο ηλεκτρόδιο χωρίς φόρτιση ανιχνεύθηκαν μικρές ποσότητες CO₂. Αυτή η παρατήρηση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η παρουσία του ιονομερούς προστατεύει τις ενεργές θέσεις C-IrO₂ και έτσι εμποδίζεται η παραγωγή CO₂. Στο σχήμα 3.13 απεικονίζεται ο ρυθμός της

αντίδρασης παραγωγής οξυγόνου και ο ρυθμός παραγωγής CO_2 ως προς το ρυθμό παραγωγής υδρογόνου (όπως αυτός υπολογίζεται από το νόμο του Faraday) για όλα τα δείγματα. Οι διακεκομμένες γραμμές στις εικόνες αναπαριστούν τη στοιχειομετρική μετατροπή του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο. Τα πειραματικά δεδομένα και για τα τρία φορτισμένα σε ιονομερές δείγματα, βρίσκονται πλησίον της διακεκομμένης γραμμής υπονοώντας ότι το υπόστρωμα του άνθρακα προστατεύεται αποτελεσματικά από την οξείδωση λόγω της παρουσίας του ιονομερούς (σχήμα 3.13).



Σχήμα 3.13: Ο ρυθμός της αντίδρασης παραγωγής οξυγόνου και ο ρυθμός παραγωγής CO_2 συναρτήσει του ρυθμού παραγωγής υδρογόνου, (α) χωρίς Nafion, (β) 0.5 mg/cm^2 , (γ) 1.5 mg/cm^2 , (δ) 2.2 mg/cm^2 .

Επιπλέον μελετήθηκε η σταθερότητα των κελίων υπό συνθήκες συνεχούς λειτουργίας για 8 ώρες. Στο σχήμα 3.14 παρουσιάζεται η απόκριση του ρεύματος ως συνάρτηση του χρόνου υπό σταθερή πόλωση ίση με 1.7V στους 60 °C. Η απόδοση των κελίων κρίνεται ικανοποιητική καθώς η τιμή του ρεύματος δεν παρουσιάζει σημαντική μείωση με το χρόνο και για τρία δείγματα. Οι ταλαντώσεις μικρού εύρους που παρατηρούνται έχουν περίοδο της τάξης των μερικών λεπτών και μειώνονται όσο αυξάνεται η φόρτιση του ηλεκτροδίου. Αυτή η συμπεριφορά πιθανόν να σχετίζεται με την περιοδική παρουσία επιπλέον ποσότητας νερού που συνοδεύει το πείραμα δυναμικής απόκρισης. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και σε γαλβανοστατικά πειράματα δυναμικής απόκρισης [15, 16]. Το φαινόμενο είναι ενδιαφέρον και χρήζει περαιτέρω μελλοντικής μελέτης.



Σχήμα 3.14: Η απόκριση του ρεύματος ως συνάρτηση του χρόνου υπό σταθερή πόλωση ίση με 1.7V στους 60 °C.

3.3.7 Συμπεράσματα

Πραγματοποιήθηκε ηλεκτρόλυση του νερού σε κελί καυσίμου τύπου PEM, με 100% εκλεκτικότητα σε οξυγόνο, χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια IrO₂ εναποτεθημένα με τη μέθοδο του sputtering σε υπόστρωμα Ti/C. Η μέγιστη τιμή της πυκνότητας ρεύματος που παρατηρήθηκε ήταν 0,18A/cm² για το δείγμα με φόρτιση καταλύτη ίση με 0.55 mg/cm² στους 60°C, τιμή η οποία είναι συγκρίσιμη με τις τιμές ενός κελιού καυσίμου τύπου PEM τελευταίας τεχνολογίας για την ηλεκτρόλυση του νερού, με την

ίδια φόρτιση καταλύτη και στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας [8, 15, 17]. Βρέθηκε ότι το ποσοστό του Nafion επηρεάζει τόσο το ρυθμό παραγωγής οξυγόνου όσο και την εκλεκτικότητα. Η προσθήκη Nafion μέχρι τη βέλτιστη τιμή 1.5mg/cm^2 προκαλεί την διεύρυνση του ορίου τριών φάσεων, και συνεπώς του ρυθμού παραγωγής οξυγόνου, ενώ περαιτέρω προσθήκη, εμποδίζει τις ενεργές θέσεις και προκαλεί μείωση στην απόδοση. Επίσης, το Nafion προστατεύει τις θέσεις C-IrO₂ για παραγωγή CO₂ και οδηγεί σε 100% εκλεκτικότητα προς οξυγόνο.

Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 3

- [1] B. Johnston, M.C. Mayo, A. Khare, *Technovation* 25 (2005) 569-585
- [2] M. Momirlan, T.N. Veziroglu, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 6 (2002) 141-179
- [3] T. Hijikata, *Int. J. Hydrogen Energy* 27 (2002) 115-129
- [4] S. Sawada, T. Yamaki, T. Maeno, M. Asano, A. Suzuki, T. Terai, Y. Maekawa, *Prog. Nucl. Energ.* 50 (2008) 443-448
- [5] F. Barbir, *Solar Energy* 78 (2005) 661-669
- [6] P. Millet, R. Ngameni, S.A. Grigoriev, V.N. Fateev, *International Int. J. Hydrogen Energy* (2010) in press
- [7] P. Millet, N. Mbemba, S.A. Grigoriev, V.N. Fateev, A. Aukauloo, C. Etiévant, *Int. J. Hydrogen Energy* (2010) in press
- [8] D. Labou, E. Slavcheva, U. Schnakenberg, S. Neophytides, *J. Power Sources* 185 (2008) 1073-1078
- [9] F. Ye, J. Li, X. Wang, T. Wang, S. Li, H. Wei, Q. Li, E. Christensen, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 8049-8055
- [10] S. Song, H. Zhang, X. Ma, Z. Shao, R.T. Baker, B. Yi, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 4955-4961
- [11] P. Millet, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 2501-2506
- [12] A. Marshall, B. Børresen, G. Hagen, M. Tsypkin, R. Tunold, *Energy* 32 (2007) 431-436
- [13] H. Ma, C. Liu, J. Liao, Y. Su, X. Xue, W. Xing, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 247 (2006) 7-13
- [14] E. Rasten, G. Hagen, R. Tunold, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3945-3952
- [15] E. Slavcheva, I. Radev, G. Topalov, E. Budevski, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 362-368
- [16] E. Slavcheva, I. Radev, S. Bliznakov, G. Topalov, P. Andreev, E. Budevski, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 3889-3894
- [17] R. O' Hayre, S.J. Lee, S.W. Cha, F.B. Prinz, *J. Power Sources* 109 (2002) 483-493
- [18] D. Gruber, N. Ponath, J. Müller, F. Lindstadt, *J. Power Sources* 150 (2005) 67-72
- [19] H. Gharibi, M. Javaheri, M. Kheirmand, R.A. Mirzaie, *Int. J. Hydrogen Energy* (2010) in press

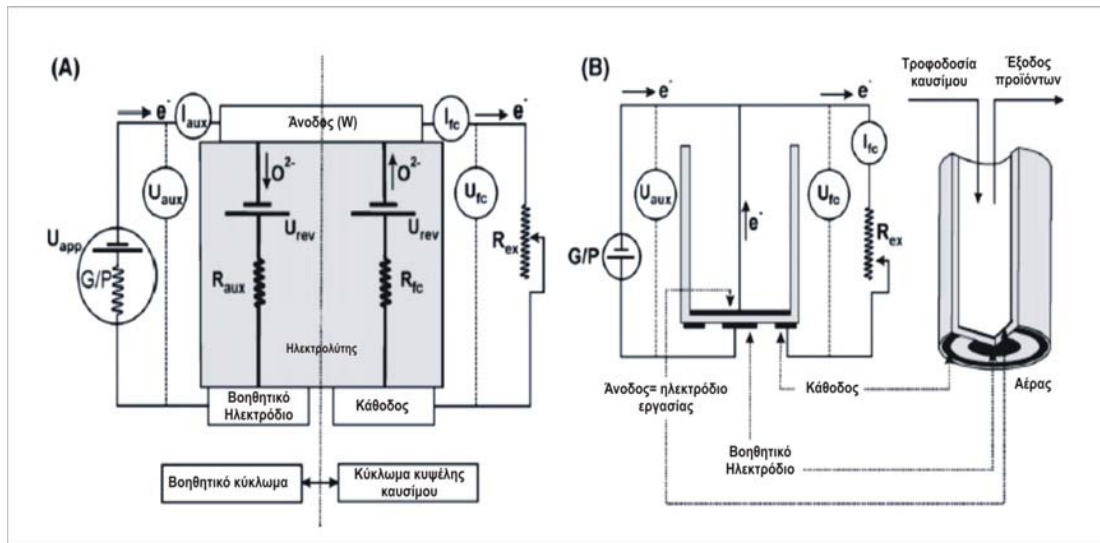
- [20] E. Passalacqua, F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, L. Giorgi, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 799-805
- [21] K.H. Kim, K.Y. Lee, H.J. Kim, E.A. Cho, S.Y. Lee, T.H. Lim, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 2119-2126
- [22] C.H. Cheng, H.H. Lin, G.J. Lai, *J. Power Sources* 164 (2007) 730-741
- [23] E. Antolini, L. Giorgi, A. Pozio, E. Passalacqua, *J. Power Sources* 77 (1999) 136-142
- [24] G. Sasikumar, J.W. Ihm, H. Ryu, *Electrochim. Acta* 50 (2004) 601-605.
- [25] R. Liu, E.S. Smotkin, *J. Electroanal. Chem.* 535 (2002) 49-55
- [26] S. Gottesfeld, S. Srinivasan, *J. Electroanal. Chem.* 86 (1978) 89-104
- [27] S. Hackwood, L.M. Schiavone, W.C. Dautremont-Smith, G. Beni, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 2569-2573
- [28] L.A. de Faria, J.F.C. Boods, S. Trasatti, *J. Appl. Electrochem* 26 (1996) 1195-1199
- [29] E. Gileadi, *Electrode kinetics: for chemists, chemical engineers, and materials scientists*, Wiley-VCH, Weinheim (1993)
- [30] S. Negi, R. Bhandari, L. Rieth, F. Solzbacher, *Sensor. Actuat. B-Chem.* 137 (2009) 370-378
- [31] R. Kötzt, H. Neff, S. Stucki, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 72-77
- [32] L. Ouattara, S. Fierro, O. Frey, M. Koudelka, C. Comninellis, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 1361-1367
- [33] S. Song, H. Zhang, X. Ma, Z-G. Shao, Y. Zhang, B. Yi, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 399-405

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4**ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΚΕΛΙΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ
ΤΥΠΟΥ PEM ΜΕΣΩ ΤΡΙΟΔΙΚΗΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ
ΥΠΟ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΔΗΛΗΤΗΡΙΑΣΜΟΥ ΜΕ CO****Τριοδική λειτουργία κυψελών καυσίμου****4.1 Εισαγωγή**

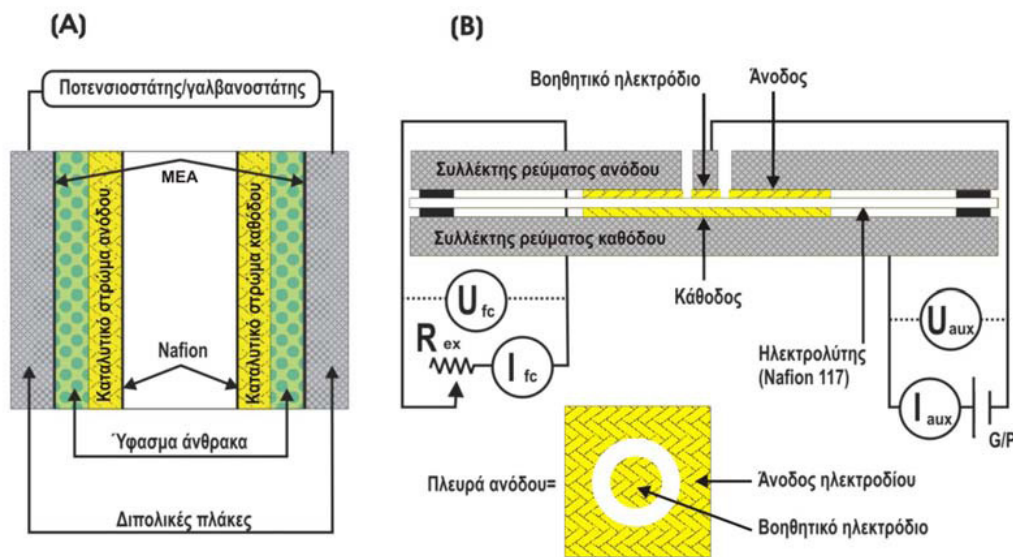
Εκτός από τις συμβατικές προσπάθειες για την βελτίωση της απόδοσης των κυψελών καυσίμου και την μείωση των ανοδικών και καθοδικών υπερτάσεων, πρόσφατα έγινε μια προσπάθεια με την εισαγωγή ενός τρίτου ηλεκτροδίου (το τρίτο ηλεκτρόδιο δεν αφορά το ηλεκτρόδιο αναφοράς) [1-2]. Η λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου με την χρήση του τρίτου ηλεκτροδίου χαρακτηρίζεται ως τριοδική λειτουργία. Η εφαρμογή της λειτουργίας αυτής έχει εφαρμοστεί επιτυχώς τόσο σε κυψέλες τύπου SOFC αλλά και σε κυψέλες PEM στις οποίες η απόδοση βελτιώνεται σε συνθήκες δηλητηριασμού με παρουσία CO στην τροφοδοσία της ανόδου [3].

Η μέθοδος αυτή συνίσταται στην προσθήκη πέραν της ανόδου και της καθόδου, ενός ακόμη ηλεκτροδίου, του βοηθητικού ηλεκτροδίου, το οποίο βρίσκεται επίσης σε επαφή με τον στερεό ηλεκτρολύτη (σχήματα 4.1 και 4.2). Έτσι, εκτός από το ηλεκτρικό κύκλωμα της κυψέλης καυσίμου μεταξύ ανόδου και καθόδου, υπάρχει ένα δεύτερο βοηθητικό κύκλωμα μεταξύ του βοηθητικού ηλεκτροδίου και της καθόδου (στην τριοδική SOFC) και του βοηθητικού ηλεκτροδίου και της ανόδου (στην τριοδική PEM). Επιβολή μικρών ρευμάτων στο βοηθητικό κύκλωμα, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης στο συμβατικό κύκλωμα της κυψέλης

καυσίμου, έτσι ώστε η ενίσχυση της ισχύος να υπερβαίνει την παρεχόμενη ισχύ από το βοηθητικό κύκλωμα.



Σχήμα 4.1: Σχηματική απεικόνιση του ηλεκτρικού κυκλώματος της τριοδικής λειτουργίας σε μια κυψέλη SOFC (A) και της αντίστοιχης πειραματικής διάταξης (B) [1].



Σχήμα 4.2: Σχηματική απεικόνιση του ηλεκτρικού κυκλώματος της τριοδικής λειτουργίας σε μια κυψέλη PEM (A) και της αντίστοιχης πειραματικής διάταξης (B) [3].

Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα της χρήσης των κελιών καυσίμου είναι ο δηλητηριασμός του ανοδικού ηλεκτροδίου πλατίνας από CO [4-7]. Αυτό συμβαίνει διότι κατά την αναμόρφωση των ασθενών υδρογονανθράκων ή υγρών αλκοολών σε υδρογόνο, ταυτόχρονα παράγονται σημαντικά επίπεδα μονοξειδίου του άνθρακα τα

οποία δηλητηριάζουν την άνοδο και οδηγούν σε υποβάθμιση της απόδοσης του κελιού [6-9].

Κατά τη συμβατική λειτουργία, το μονοξείδιο του άνθρακα ανταγωνίζεται το υδρογόνο για την κατάληψη των ενεργών θέσεων στην ανοδική καταλυτική επιφάνεια. Ακόμη και με χαμηλές ποσότητες CO, η επιφάνεια του καταλύτη δηλητηριάζεται λόγω της ισχυρής προσρόφησής του. Για παράδειγμα, για μίγμα 1% CO/H₂, η κάλυψη του CO στην επιφάνεια της πλατίνας είναι περίπου 0.98 στους 25 °C [10]. Υπό αυτές τις συνθήκες, αυτή η χαμηλή απόδοση, είναι το αποτέλεσμα που συναντάται. Η προσρόφηση του CO στις καταλυτικά ενεργές θέσεις μπορεί να αντιμετωπιστεί με αύξηση του ανοδικού δυναμικού κατά 0.7V σε σχέση με το δυναμικό αναφοράς του υδρογόνου (RHE) [11]. Σε αυτή την τιμή δυναμικού, υδροξύλια σχηματίζονται στην επιφάνεια της πλατίνας, τα οποία οξειδώνουν το CO.

Σε χαμηλότερες τιμές του δυναμικού, η ρόφηση του CO είναι ισχυρή, με αποτέλεσμα η επιφάνεια να είναι πλήρως δηλητηριασμένη. Σε υψηλότερες τιμές δυναμικού, η επιφάνεια παραμένει μερικώς καθαρή. Σε ενδιάμεσες τιμές δυναμικού, παρατηρείται μια αυθόρμητη ταλαντωτική συμπεριφορά [6, 11]. Αυτή η υψηλή τιμή της υπέρτασης (~0.7 eV) για την οξείδωση του CO δεν είναι επιτρεπτή σε πρακτικές εφαρμογές των PEMFC.

Έχουν γίνει πολλές προτάσεις για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα του δηλητηριασμού της ανόδου από CO στα PEMFC όπως για παράδειγμα: (α) πρωτοποριακές μέθοδοι αναμόρφωσης [11-19], (β) χρήση ανόδων ανεκτικότερων σε CO [20-25], (γ) εισαγωγή οξειδωτικών μέσων στην τροφοδοσία του κελιού (π.χ. αέρας, οξυγόνο ή υπεροξείδιο του υδρογόνου) [26-29], (δ) χρήση ανόδων με διπλοστρωματική δομή [30-33], (ε) λειτουργία του συστήματος σε υψηλότερες θερμοκρασίες [34-37], (ζ) χρήση κατάλληλων μεμβρανών για το διαχωρισμό του CO [38-40] και (η) λειτουργία του κελιού μεταξύ συγκεκριμένων τιμών του δυναμικού κατά τη συμβατική λειτουργία, ώστε το δυναμικό της ανόδου να λειτουργεί για ένα μικρό χρονικό διάστημα σε ένα θετικό δυναμικό το οποίο θα είναι ηλεκτροχημικά επαρκές για την οξείδωση του CO [5, 41].

Η τριοδική λειτουργία έχει ήδη μελετηθεί, σε κελιά καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) με ηλεκτρόδια Pt [43], σε PEMFC με Pt-Ru στο ανοδικό ηλεκτρόδιο και με τροφοδοσία 100 ppm CO σε H₂ [43], όπως επίσης και σε PEMFC με ανοδικό ηλεκτρόδιο Pt με τροφοδοσία μίγματος αναμορφωμένης μεθανόλης με CO υψηλής συγκέντρωσης (760 ppm) στο ανοδικό ηλεκτρόδιο (Pt) [43]. Σε όλες τις

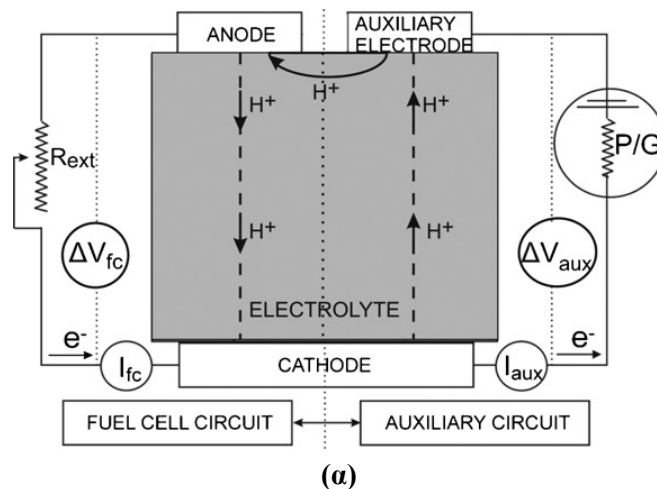
παραπάνω μελέτες παρατηρήθηκε πως η παραγόμενη ισχύς του κελιού μπορεί να αυξάνεται σημαντικά με την επιβολή ρευμάτων ή δυναμικών στο βοηθητικό κύκλωμα. Επιπλέον, αυτή η αύξηση της ισχύος ΔP_{fc} , είναι συγκρίσιμη ή και υψηλότερη από την ισχύ P_{aux} , που θυσιάζεται στο βοηθητικό κύκλωμα. Το τελευταίο οδηγεί επίσης στην ενίσχυση της συνολικής θερμοδυναμικής αποδοτικότητας [42, 43]. Πρόσφατα, οι Cloutier και Wilkinson προχώρησαν στο σχεδιασμό τριοδικής διάταξης PEM για ηλεκτρόλυση του νερού [45].

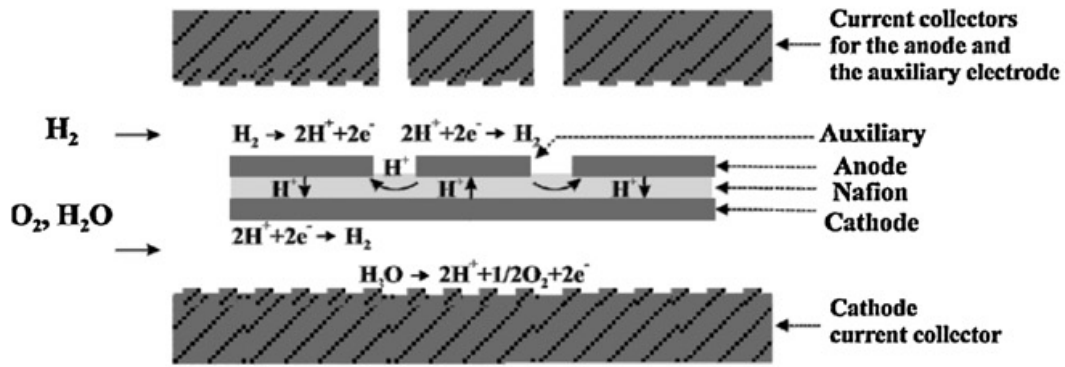
4.2 Πειραματικό μέρος

4.2.1 Εισαγωγή

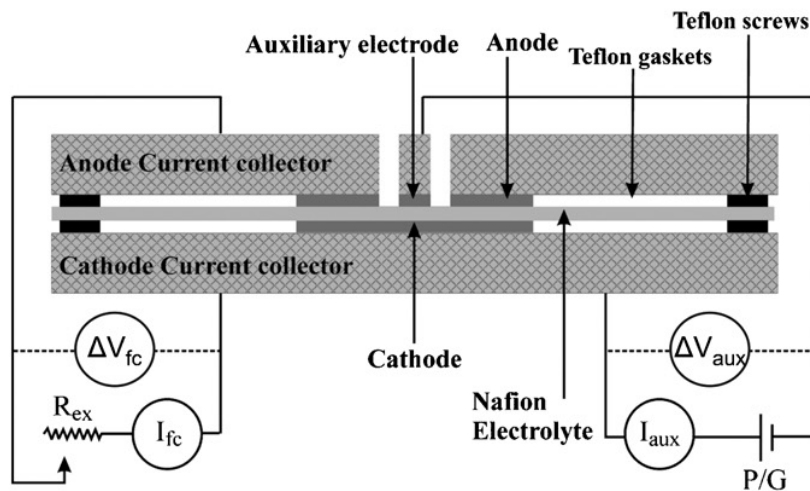
Ο σκοπός της μελέτης αυτής είναι να ερευνηθεί μια εναλλακτική προσέγγιση για την ενίσχυση της απόδοσης των PEMFC υπό συνθήκες δηλητηριασμού με CO, χρησιμοποιώντας την πρόσφατη περιγραφή του σχεδιασμού και της λειτουργίας των τριοδικών κελιών καυσίμου [42-44].

Όπως αναφέρθηκε, στη τριοδική λειτουργία χρησιμοποιείται ένα τρίτο ηλεκτρόδιο ως βοηθητικό, και συνεπώς ένα επιπλέον δεύτερο βοηθητικό κύκλωμα το οποίο λειτουργεί με ηλεκτρολυτικό τρόπο (σχήμα 4.3). Αυτό επιτρέπει τη λειτουργία του κελιού σε δυναμικά που όπου κατά συμβατική λειτουργία δεν είναι επιτρεπτά (σχήμα 4.4) [42-44].

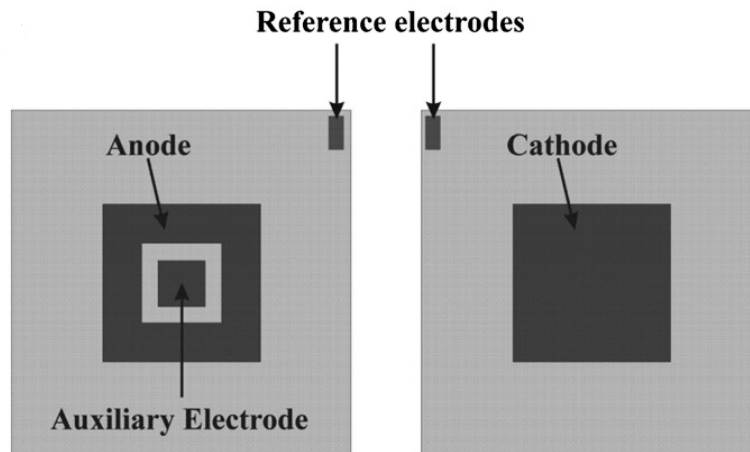




(β)

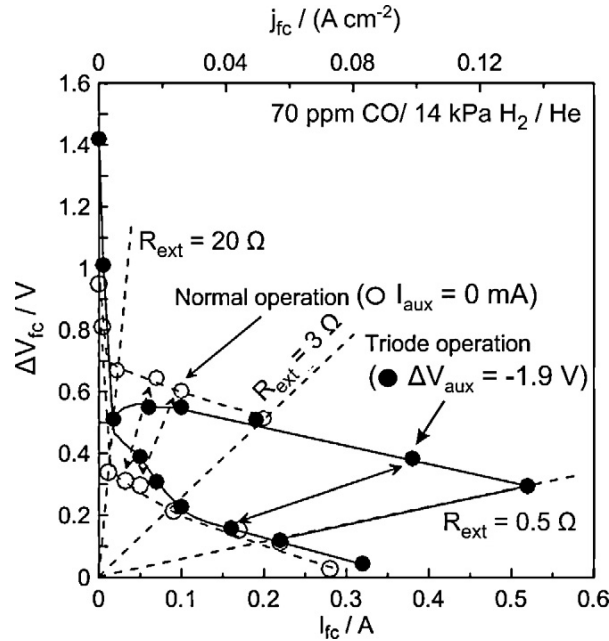


(γ)



(δ)

Σχήμα 4.3: Σχηματική απεικόνιση του ηλεκτρικού κυκλώματος της τριοδικής λειτουργίας, (α) τα δύο κυκλώματα, του κελιού και το βοηθητικό κύκλωμα, (β) η γεωμετρία του κελιού και οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια, (γ) η ακριβής γεωμετρία της διάταξης του τριοδικού PEMFC και τα ηλεκτρικά κυκλώματα και (δ) η ακριβής γεωμετρία της συστοιχίας. Η κάθοδος λειτουργεί ταυτόχρονα ως ηλεκτρόδιο του βοηθητικού κυκλώματος. P/G: ποτενσιοστάτης-γαλβανοστάτη.



Σχήμα 4.4: Καμπύλες I_{fc} - ΔV_{fc} του κελιού κατά τη συμβατική ($I_{aux}=0$) και τριοδική λειτουργία ($\Delta V_{aux}=-1.9V$) για διάφορες τιμές της εξωτερικής αντίστασης R_{ext} . Τροφοδοσία ανόδου: 70 ppm CO, 14 kPa H₂ σε He.

Στην εργασία αυτή, προκειμένου να μελετηθεί ο μηχανισμός απομάκρυνσης του CO και η ενίσχυση της παραγόμενης ισχύος, χρησιμοποιήθηκε, εκτός της ανόδου και της καθόδου και του βοηθητικού ηλεκτροδίου, δυο επιπλέον ηλεκτρόδια όπως φαίνεται στο σχήμα 4.3δ. Η εισαγωγή των δύο αυτών ηλεκτροδίων μας επιτρέπει να απομονώσουμε τις υπερτάσεις της ανόδου και της καθόδου κατά τις δύο λειτουργίες του κελιού.

4.2.2 Αρχή λειτουργίας

Σε ένα τριοδικό κελί καυσίμου, τα τρία ηλεκτρόδια είναι όλα σε ηλεκτρολυτική επαφή και δημιουργούν δύο ηλεκτρικά κυκλώματα (σχήμα 4.3α):

- (i) το κύκλωμα του κελιού, το οποίο αποτελείται από την άνοδο, την κάθοδο, και μια εξωτερική μεταβλητή αντίσταση, R_{ext} , για την παραγωγή της ηλεκτρικής ισχύος P_{fc} , και
- (ii) το βοηθητικό κύκλωμα, το οποίο αποτελείται από το βοηθητικό ηλεκτρόδιο, την κάθοδο και έναν ποτενσιοστάτη-γαλβανοστάτη.

Όταν το ρεύμα που επιβάλλεται στο βοηθητικό κύκλωμα, I_{aux} , είναι μηδέν, τότε λέμε πως το κελί βρίσκεται στη συμβατική λειτουργία. Έτσι, το κελί παράγει μια ισχύ, που συμβολίζεται με P_{fc}^o , που είναι αποτέλεσμα του γινομένου του δυναμικού του κελιού, ΔV_{fc}^o , και του ρεύματος αυτού, I_{fc}^o . Οι τιμές των V_{fc}^o και I_{fc}^o αλλάζουν με την επιβολή της εξωτερικής αντίστασης, R_{ext} .

Κατά την τριοδική λειτουργία, επιβάλλεται στο βοηθητικό κύκλωμα, ρεύμα $I_{aux} < 0$ ή δυναμικό $\Delta V_{aux} < 0$. Αυτή η επιβολή επηρεάζει τα δυναμικά και κατ' επέκταση της υπερτάσεις της ανόδου και της καθόδου. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, με αυτή την επιβολή, πρωτόνια κατευθύνονται από την κάθοδο προς το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (σχήμα 4.3α και β) και κάποια από αυτά κατευθύνονται από το βοηθητικό ηλεκτρόδιο στην άνοδο (σχήμα 4.3α και β). Στο σχήμα 4.3γ και δ παρουσιάζεται η ακριβής γεωμετρία της τριοδικής μονάδας PEMFC που χρησιμοποιήθηκε στην συγκεκριμένη μελέτη. Στο σχήμα 4.3δ, φαίνονται και τα δύο ηλεκτρόδια αναφοράς, που όπως αναφέρθηκε παραπάνω, χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση των καθαρών υπερτάσεων της ανόδου και της καθόδου.

Συμβολίζοντας με I_{far} το καθαρό Φαρανταικό ρεύμα, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.3 και σύμφωνα με τον πρώτο νόμο του Kirchhoff θα ισχύει:

$$I_{far} = I_{fc} + I_{aux} \quad (4.1)$$

όπου $I_{aux} < 0$, και το Φαρανταικό ρεύμα I_{far} αντιστοιχεί, σύμφωνα με τον Faraday, στην καθαρή κατανάλωση του καυσίμου στην άνοδο και του O_2 στην κάθοδο.

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των αποτελεσμάτων της τριοδικής λειτουργίας εισάγονται δύο παράμετροι [42]. Η πρώτη, είναι ο ρυθμός ενίσχυσης της ισχύος, ρ_p , ο οποίος ορίζεται ως [42]:

$$\rho_p = \frac{P_{fc}}{P_{fc}^o} \quad (4.2)$$

και προσδιορίζει την ποσοτική αύξηση της παραγόμενης ισχύος.

Η δεύτερη παράμετρος είναι ο συντελεστής αποδοτικότητας Λ_p που ορίζεται ως εξής [42]:

$$\Lambda_p = \frac{P_{fc} - P_{fc}^o}{P_{aux}} \quad (4.3)$$

Δηλαδή είναι ο ρυθμός αύξησης της παραγόμενης ισχύος του κελιού δια την ισχύ που θυσιάζεται στο βοηθητικό κύκλωμα P_{aux} . Η P_{aux} με τη σειρά της ισούται με το

γινόμενο του δυναμικού του βοηθητικού κυκλώματος ΔV_{aux} επί του αντίστοιχου ρεύματος, I_{aux} . Όταν το $\Lambda_p > 1$, τότε η θερμοδυναμική αποδοτικότητα του τριοδικού κελιού είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη που μετράται κατά τη συμβατική λειτουργία.

Ένας λόγος που η τριοδική λειτουργία επηρεάζει τις υπερτάσεις και την απόδοση του κελιού, είναι ότι αναγκάζει την άνοδο και την κάθοδο, να λειτουργούν, λόγω του I_{aux} , σε δυναμικά στα οποία η συμβατική λειτουργία δεν είναι εφικτή. [46, 47]. Στη συγκεκριμένη μελέτη, το σημαντικό είναι η παροχή των πρωτονίων στην άνοδο μέσω του βοηθητικού ηλεκτροδίου, γεγονός που προκαλεί σημαντική μείωση της ανοδικής υπερτάσης.

Είναι φανερό στο σχήμα 4.3 ότι όλα τα ηλεκτρόδια λειτουργούν σε λειτουργία διάβρωσης με ένα μέρος της επιφάνειάς τους να χρησιμοποιείται για οξείδωση και ένα άλλο για αναγωγή. Παρόλη την εντατική λειτουργία του κελιού υπό συνθήκες αρνητικού δυναμικού στο βοηθητικό κύκλωμα, δεν παρατηρήθηκε κάποια μείωση της απόδοσης.

4.2.3 Πειραματική διαδικασία

Για το συγκεκριμένο πείραμα χρησιμοποιήθηκε μία state-of-the-art κυψέλη καυσίμου, [43] (NuVant σχήμα 4.3γ) και state-of-the-art ηλεκτρόδια Pt και Pt–Ru εναποτεθημένα από την NuVant σε εμπορικό ύφασμα άνθρακα (E-TEK), σχήμα 4.3δ. Η φόρτιση των ηλεκτροδίων σε Pt ήταν 0.5 mg Pt/cm^2 (unsupported Pt black) και η φόρτιση της Pt (30%) Ru (15%), σε υπόστρωμα άνθρακα Vulcan XC-72, ήταν 0.5 mg/cm^2 , συνεπώς 1.8 mg/cm^2 μεταλλικής βάσης. Η γεωμετρική επιφάνεια του ηλεκτροδίου της καθόδου (Pt) ήταν ίση με 5.29 cm^2 , και του ανοδικού ηλεκτροδίου (PtRu) ήταν ίση με 3.85 cm^2 , ενώ του βοηθητικού ηλεκτροδίου (PtRu) ήταν ίση με 0.49 cm^2 (σχήμα 4.3). Η κάθοδος είχε σχήμα τετραγωνικό (σχήμα 4.3) και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο ήταν ένα μικρότερο τετράγωνο τοποθετημένο στο κέντρο του ανοδικού ηλεκτροδίου (σχήμα 4.3). Η μεμβράνη που χρησιμοποιήθηκε ήταν Nafion 117 με πάχος $185 \mu\text{m}$.

Τα δύο ηλεκτρόδια αναφοράς είναι από Pt, και με την τεχνική άρσης επιβολής ρεύματος (current interruption) χρησιμοποιούνται για την μέτρηση των υπερτάσεων, και συγκεκριμένα για τον ακριβή υπολογισμό της IR συνιστώσας. Στο σχήμα 4.3δ

φαίνεται η ακριβής τοποθέτηση αυτών των ηλεκτροδίων. Επίσης μετρήθηκε η διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων αναφοράς και ήταν λιγότερη από 10mV. Για την παρασκευή της MEA ακολουθήθηκε η ίδια ακριβώς διαδικασία που περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο (3.3.2 Παρασκευή MEA).

Προηγούμενες προσπάθειες για τη μελέτη της τριοδικής λειτουργίας, έδειξαν πως η επιβολή αρνητικών δυναμικών $-V_{aux}$ στο βοηθητικό κύκλωμα, μεγαλύτερων των 1.9V, οδηγούν σε σχηματισμό CO_2 , λόγω της οξείδωσης του ανθρακικού υποστρώματος της καθόδου. Έτσι, για την ανίχνευση των συγκεντρώσεων CO και CO_2 , χρησιμοποιήθηκε αναλυτής υπερύθρου (Fuji Electric's Infrared Analyzer ZRJ-4UNOR 6N IR CO/ CO_2 analyzer).

Στο κύκλωμα του κελιού υπάρχει ένα κουτί μεταβλητής αντίστασης (Time Electronics Ltd 1051), ώστε να αλλάζει κάθε φορά η εξωτερική φόρτιση. Τα ρεύματα και τα δυναμικά μετρήθηκαν με δύο ψηφιακά πολύμετρα (Metex ME 21) (σχήμα 4.3γ). Η επιβολή των σταθερών ρευμάτων ή δυναμικών στο βοηθητικό κύκλωμα έγινε χρησιμοποιώντας έναν ποτενσιοστάτη-γαλβανοστάτη (AMEL 553).

Τόσο η τροφοδοσία της ανόδου- καθόδου όσο και του βοηθητικού ηλεκτροδίου, διέρχονται μέσω θερμοστατούμενων κορεστών, οι οποίοι περιέχουν τριπλά απεσταγμένο νερό. Η θερμοκρασία τόσο του κελιού και των κορεστών ήταν ίση με 25 °C.

Η άνοδος τροφοδοτείται από μίγμα 150 ppm CO/30 kPa H_2 σε He (Messer Griesheim), το οποίο ήταν επιπλέον αραιωμένο με He της εταιρείας Air Liquide. Τέλος, η κάθοδος τροφοδοτείται με συνθετικό αέρα της Air Liquide.

4.2.4 Πειραματικά αποτελέσματα

4.2.4.1 Γενική επισκόπηση

Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.4, η επιβολή των -1.9V στο βοηθητικό κύκλωμα, οδηγεί σε σημαντική ενίσχυση της απόδοσης του PEMFC υπό συνθήκες δηλητηριασμού με CO. Παρ' όλα αυτά, κατά την συμβατική λειτουργία και για τιμές της εξωτερικής αντίστασης R_{ext} , κάτω των 3Ω, το δυναμικό του κελιού πέφτει κάτω από τα 0.22V. Για υψηλότερες τιμές της R_{ext} , παρατηρήθηκαν αυθόρμητες ταλαντώσεις σε ένα εύρος μιας ενεργοποιημένης και αρκετά δηλητηριασμένης

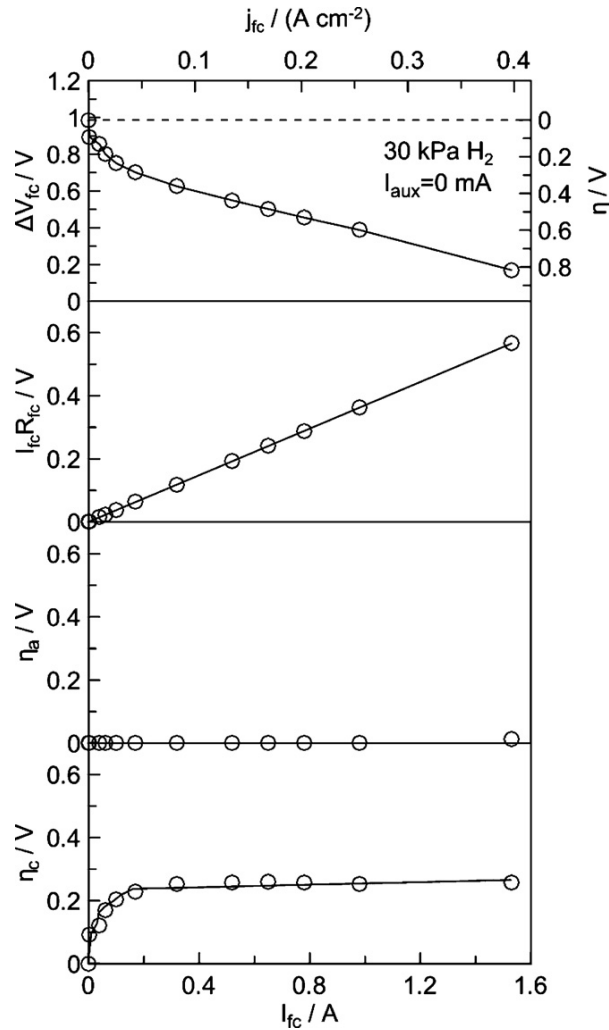
κατάστασης. Με την τριοδική λειτουργία, για χαμηλές τιμές της R_{ext} , όπως 0.5Ω , το εύρος των ταλαντώσεων εκτείνεται, και η χρονικά μέση παραγόμενη ισχύς αυξάνεται και έως 300%.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται αρχικά, τα αποτελέσματα της συμβατικής λειτουργίας του κελιού, με και χωρίς την παρουσία CO στην τροφοδοσία της ανόδου και τέλος, θα περιγραφούν αναλυτικά τα αποτελέσματα της τριοδικής λειτουργίας.

4.2.4.2 Συμβατική λειτουργία του κελιού με τροφοδοσία H_2

Στο πάνω μέρος του σχήματος 4.5 φαίνεται η καμπύλη I_{fc} - V_{fc} κατά την συμβατική λειτουργία με τροφοδοσία 30 kPa H_2 σε He στην άνοδο. Με το συμβολισμό “fc” αναφερόμαστε στο ρεύμα I , και δυναμικό ΔV αντίστοιχα, του κελιού. Τα σημεία της καμπύλης I_{fc} - V_{fc} ελήφθησαν αλλάζοντας κάθε φορά την εξωτερική αντίσταση R_{ext} , από το 0 έως τα 200Ω .

Καθώς η εξωτερική αντίσταση μειώνεται (και συνεπώς το ρεύμα του κελιού, I_{fc} , αυξάνεται), το δυναμικό του κελιού παίρνει μια τιμή μικρότερη από εκείνη του ανοιχτού κυκλώματος, $\Delta V_{fc}^{(o)}$, και η διαφορά $\eta = \Delta V_{fc}^{(o)} - \Delta V_{fc}$ είναι η συνολική υπέρταση του κελιού [48]. Οι τύποι των υπερτάσεων, οι οποίες υποβαθμίζουν την απόδοση του κελιού είναι: (α) η ανοδική και καθοδική υπέρταση ενεργοποίησης, οι οποίες οφείλονται σε αργή ηλεκτροκατάλυση στην άνοδο και κάθοδο αντίστοιχα, (β) η ωμική υπέρταση, η οποία σχετίζεται με τις ωμικές αντιστάσεις του ηλεκτρολύτη και των ηλεκτροδίων και τέλος (γ) η υπέρταση συγκέντρωσης, η οποία σχετίζεται με φαινόμενα μεταφοράς μάζας των αντιδρώντων στο όριο τριών φάσεων (καταλύτη-ηλεκτροδίου-αέριου μίγματος). Η τελευταία οδηγεί σε μια απότομη μείωση του δυναμικού του κελιού και το ρεύμα παίρνει μια οριακή τιμή. Το ρεύμα στο σημείο αυτό ονομάζεται οριακό ρεύμα [48].



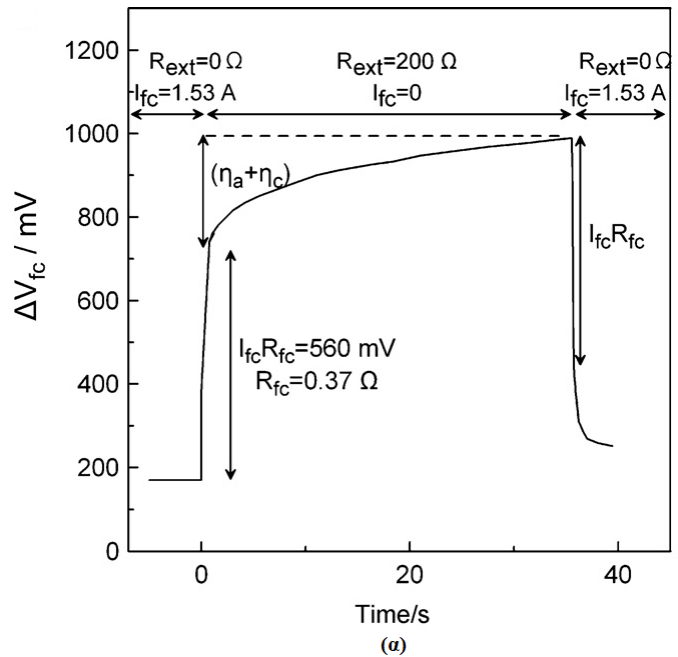
Σχήμα 4.5: Η εξάρτηση του ρεύματος του κελιού και της πυκνότητας ρεύματος, από το δυναμικό του κελιού, την ωμική, ανοδική και καθοδική υπέρταση, για συμβατική λειτουργία ($I_{aux}=0$) με τροφοδοσία στην άνοδο 30 kPa H_2/He .

Στο σχήμα 4.5, είναι ξεκάθαρο πως δεν υπάρχει οριακό ρεύμα και η υπέρταση συγκέντρωσης είναι αμελητέα. Συνεπώς, η υπέρταση του κελιού είναι ίση με το άθροισμα των τριών συνιστωσών, π.χ. της ωμικής υπέρτασης ($I_{fc}R_{fc}$), της ανοδικής υπέρτασης (η_a) και της καθοδικής υπέρτασης (η_c), δηλαδή θα είναι ίση με [48]:

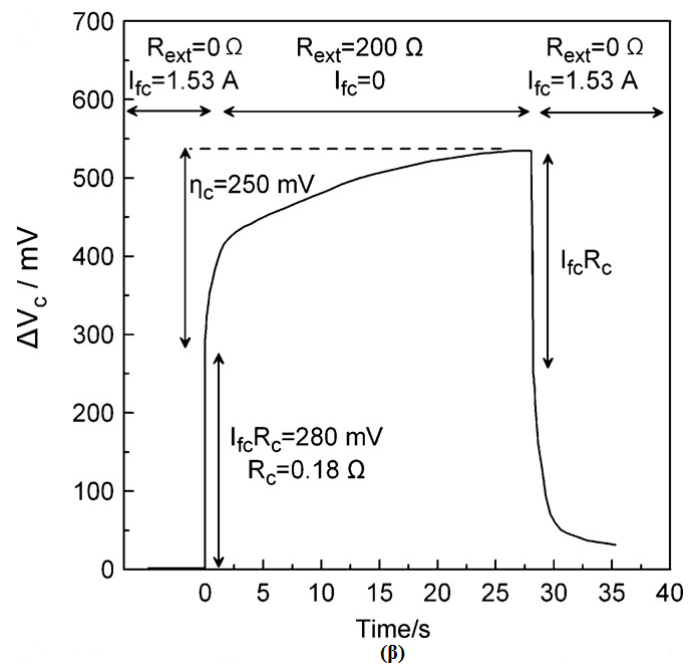
$$\eta = I_{fc}R_{fc} + \eta_a + \eta_c \quad (4.4)$$

Η διαδικασία για τον καθορισμό των η και $I_{fc}R_{fc}$ φαίνεται στο σχήμα 4.6α και της η_c στο σχήμα 4.6β, από τη συνολική διαφορά ΔV_{fc} και ΔV_c με τη βοήθεια της τεχνικής current interruption.

Από το διάγραμμα της δυναμικής απόκρισης του δυναμικού ΔV_{fc} συναρτήσει του χρόνου (transient) (σχήμα 4.6α), μετρήθηκε η συνολική αντίσταση, R_{fc} , ίση με 0.37Ω . Την ίδια τιμή $R_{fc} = 0.37\Omega$, μετρήσαμε από την κλίση της γραμμικού τμήματος της καμπύλης $I_{fc}-V_{fc}$ του σχήματος 4.5. Η ωμική υπέρταση του κελιού ισούται με το γινόμενο $I_{fc}R_{fc}$.



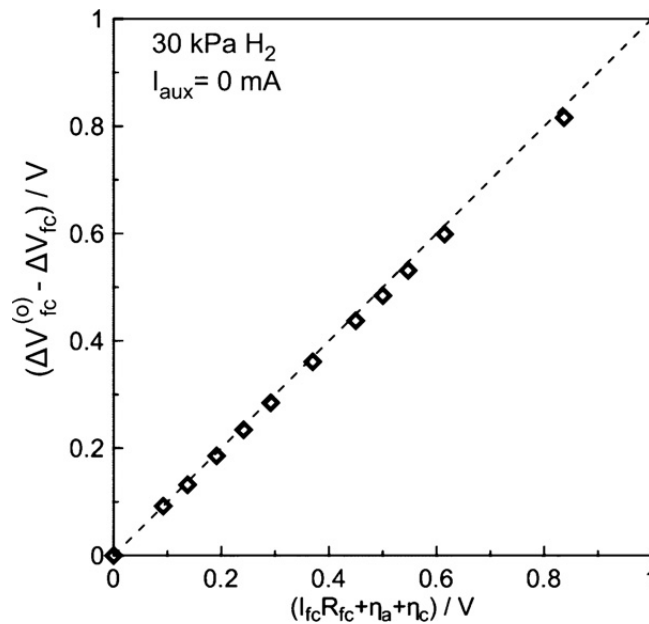
Σχήμα 4.6: Δυναμική απόκριση του ΔV_{fc} (α) και ΔV_c (β), αλλάζοντας την εξωτερική αντίσταση, R_{ext} , από 0 σε 200Ω κατά τη διάρκεια πειράματος current interruption. Τα βέλη δείχνουν τις τιμές των υπερτάσεων για το κελί (α) και την κάθοδο (β).



Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.6β, η απόκριση του ΔV_c , περιλαμβάνει επίσης ένα μέρος ωμικών απωλειών, και οι συνιστώσες $I_{fc}R_a$ και $I_{fc}R_c$ αφαιρούνται ώστε να υπολογιστούν τα συνολικά η_a και η_c αντίστοιχα. Επίσης, από τις τιμές $R_a = 0.17\Omega$ και $R_c = 0.18\Omega$ (σχήμα 4.6β), που υπολογίστηκαν, είναι προφανές ότι οι δύο ωμικές συνιστώσες συνεισφέρουν ισάξια στην συνολική ωμική αντίσταση, R_{fc} , των 0.37Ω , όπου επιβεβαιώνει την προηγούμενη μέτρηση που έγινε με τη βοήθεια των ηλεκτροδίων αναφοράς [48].

Όπως ήδη φαίνεται στο σχήμα 4.5, η τιμή της η_a είναι αμελητέα κατά τη συμβατική λειτουργία του κελιού με υδρογόνο, και η υπέρταση του κελιού οφείλεται κυρίως στην καθοδική υπέρταση η_c , και στις ωμικές απώλειες.

Τέλος, στο σχήμα 4.7, παρουσιάζεται με ακρίβεια η επαλήθευση των πειραματικών μετρήσεων. Φαίνεται πως το άθροισμα των τιμών $I_{fc}R_{fc}$, η_a , και η_c , που μετρήθηκαν με τον τρόπο που περιγράφηκε προηγουμένως, είναι πράγματι ίσες με την υπέρταση του κελιού, $\eta = \Delta V_{fc}^{(o)} - \Delta V_{fc}$, με μια ακρίβεια μεγαλύτερη του 3%.

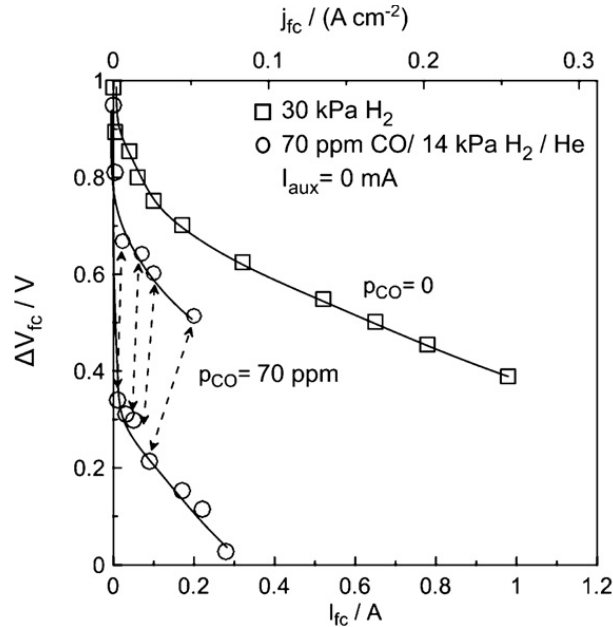


Σχήμα 4.7: Σύγκριση της υπέρτασης του κελιού, υπολογισμένη από τα πειραματικά δεδομένα της καμπύλης $I_{fc}-\Delta V_{fc}$, με τις τιμές των ωμικών υπερτάσεων, $I_{fc}R_{fc}$, και των υπερτάσεων ενεργοποίησης η_a και η_c , οι οποίες προέκυψαν με τη βοήθεια των δύο ηλεκτροδίων αναφοράς μέσω της τεχνικής current interruption. Τροφοδοσία ανόδου: 30kPa H₂.

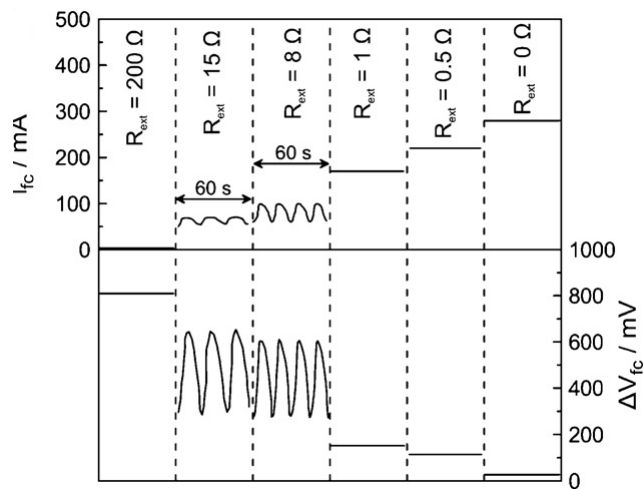
4.2.4.3 Συμβατική λειτουργία του κελιού υπό δηλητηριασμό με CO

Στο σχήμα 4.8α παρουσιάζονται καμπύλες $I_{fc}-\Delta V_{fc}$, κατά τη συμβατική λειτουργία με 30 kPa H₂ (τετράγωνα), και με μίγμα 70 ppm CO/14 kPa H₂ (κύκλοι). Τα πειραματικά σημεία ελήφθησαν αλλάζοντας την εξωτερική αντίσταση, R_{ext} , από μηδέν έως 200Ω. Όπως ήταν αναμενόμενο, η παρουσία του CO προκαλεί σημαντική μείωση της παραγόμενης ισχύος και από το διάγραμμα μπορούμε να διακρίνουμε τρεις περιοχές [9]. Σε περιοχές με υψηλές τιμές δυναμικού-χαμηλές τιμές ρεύματος ($R_{ext} > 20\Omega$) και σε περιοχές χαμηλών τιμών δυναμικών-υψηλών τιμών ρεύματος

($R_{ext} > 3\Omega$) παρατηρείται μια σταθερή συμπεριφορά, ενώ στην περιοχή ενδιάμεσων αντιστάσεων ($3\Omega \leq R_{ext} \leq 20\Omega$) παρατηρούνται αυθόρμητες ταλαντώσεις του δυναμικού και του ρεύματος με περίοδο της τάξης των 11-18s. Οι ταλαντώσεις αυτές παρουσιάζονται στο σχήμα 4.8β.



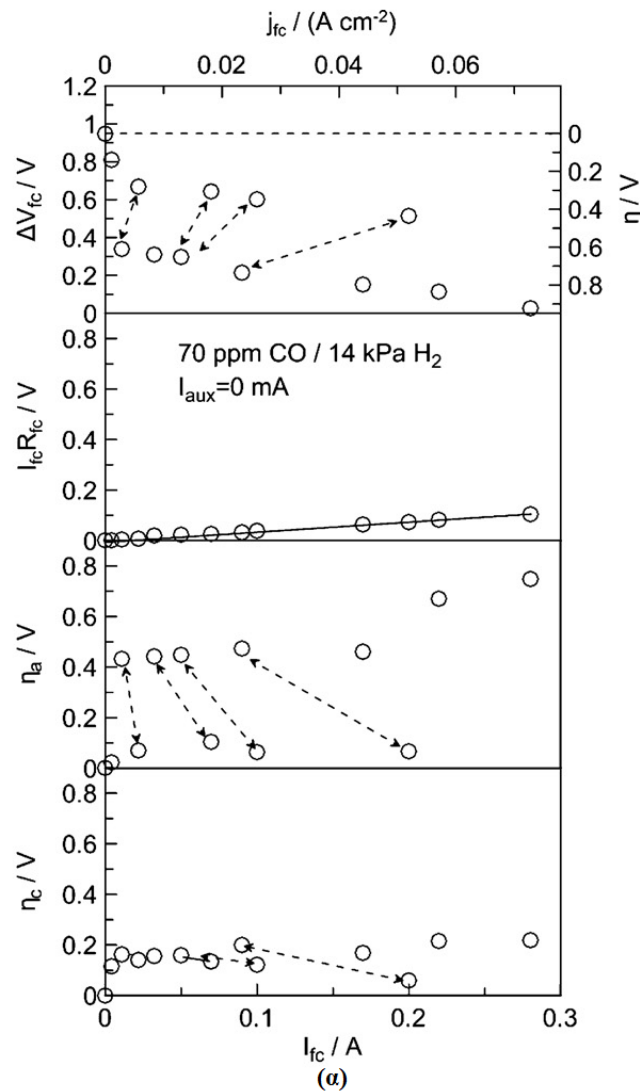
(α)



(β)

Σχήμα 4.8: (α) Καμπύλες I_{fc} - ΔV_{fc} κατά τη συμβατική λειτουργία ($I_{aux}=0$), με 30 kPa H_2 (τετράγωνα) και με μίγμα 70 ppm CO/14 kPa H_2 (κύκλοι). τα βέλη δείχνουν τα όρια των ταλαντώσεων, αλλάζοντας την εξωτερική αντίσταση R_{ext} . (β) Η επίδραση της R_{ext} στο ρεύμα I_{fc} και στο δυναμικό ΔV_{fc} για διάφορες τιμές της R_{ext} για $I_{aux}=0$. Παρουσιάζονται οι ταλαντώσεις.

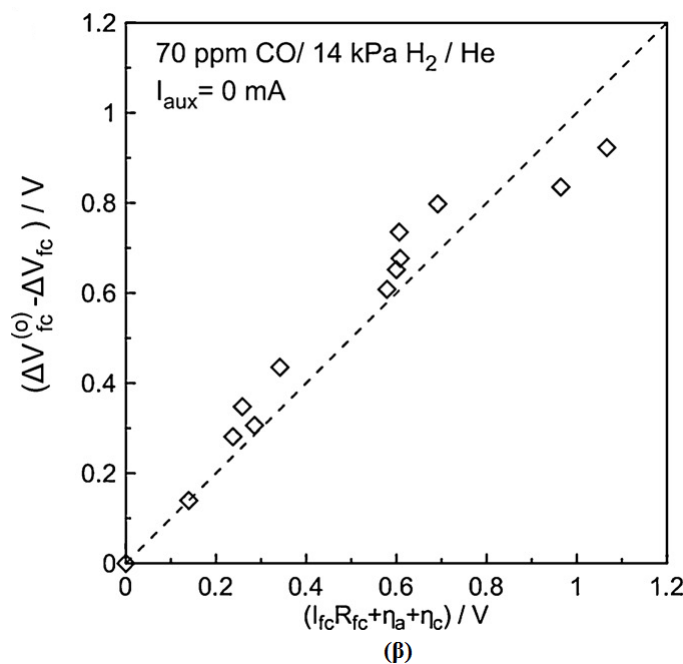
Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω για την περίπτωση λειτουργίας του κελιού με H_2 , η συνεισφορά των συνιστωσών της υπέρτασης εκτιμήθηκε με τη βοήθεια των δύο ηλεκτροδίων αναφοράς με την τεχνική current interruption. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και στην περίπτωση με CO. Το σχήμα 4.9α δείχνει την εξάρτηση των ΔV_{fc} , $I_{fc}R_{fc}$, η_a και η_c , από το ρεύμα I_{fc} και την πυκνότητα ρεύματος j_{fc} , υπό δηλητηριασμό (70 ppm CO/14 kPa H_2).



Σχήμα 4.9α: Η εξάρτηση του ρεύματος του κελιού και της πυκνότητας ρεύματος, από το δυναμικό του κελιού, την ωμική, ανοδική και καθοδική υπέρταση, για $I_{aux}=0$ με τροφοδοσία μίγματος 70 ppm CO/14 kPa H_2 .

Είναι φανερό πως με την παρουσία CO υποβαθμίζεται η απόδοση του κελιού και αυτό οφείλεται κυρίως στις υψηλές τιμές της υπέρτασης της ανόδου η_a , οι οποίες με τη σειρά τους είναι αποτέλεσμα κατάληψης των ενεργών της θέσεων, από την ισχυρή

ρόφηση του CO. Στην περιοχή ταλαντώσεων της καμπύλης $I_{fc}-\Delta V_{fc}$, παρατηρείται επίσης ταλάντωση της ανοδικής υπέρτασης. Συνεπώς, οι ταλαντώσεις του ρεύματος και του δυναμικού, γίνονται κυρίως λόγω της ρόφησης και εκρόφησης του CO από την επιφάνεια της ανόδου. Ωστόσο, υπάρχει καθοδική υπέρταση η_c , η οποία επίσης εμφανίζει ταλαντωτική συμπεριφορά με μικρότερο εύρος, αλλά οι τιμές της, όπως ήταν αναμενόμενο, είναι στο ίδιο επίπεδο ($\sim 0.2V$) με τις τιμές που ελήφθησαν απουσία CO. Στο σχήμα 4.9β παρουσιάζονται η συμφωνία των πειραματικών δεδομένων του σχήματος 4.9α σύμφωνα με την εξίσωση 4.4 με μια ακρίβεια της τάξης του 15% ακόμη και στην περιοχή ταλαντώσεων.

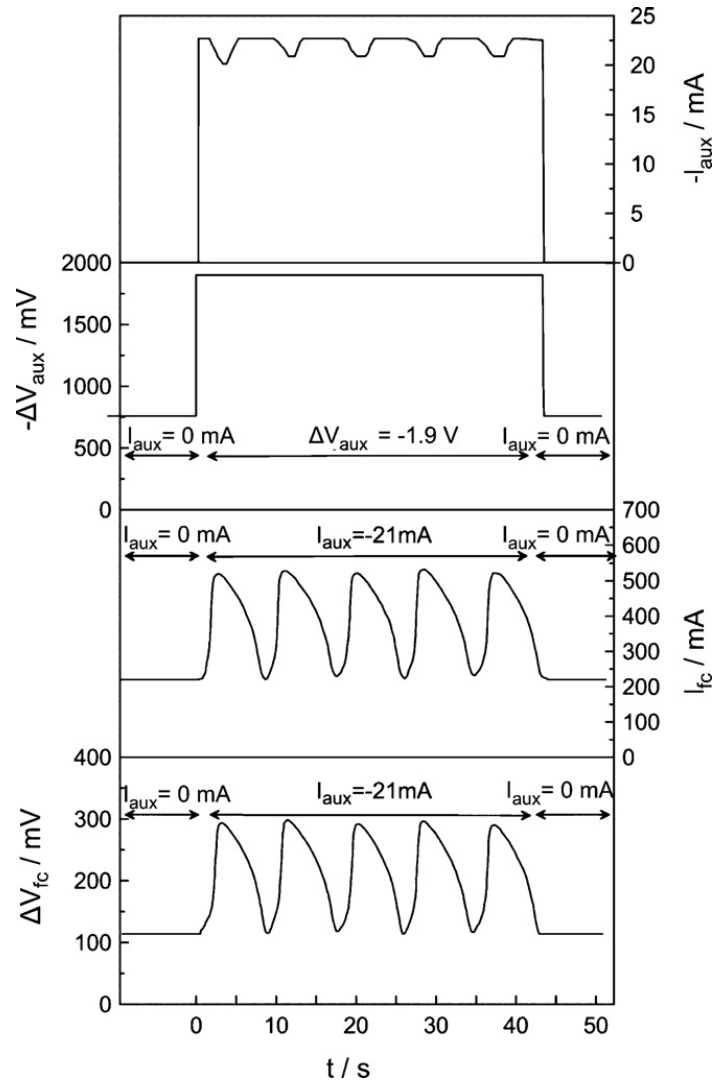


Σχήμα 4.9β: Σύγκριση της υπέρτασης του κελιού, υπολογισμένη από τα πειραματικά δεδομένα της καμπύλης $I_{fc}-\Delta V_{fc}$ (σχήμα 4.9α), με τις τιμές των ωμικών υπερτάσεων, $I_{fc}R_{fc}$, και των υπερτάσεων ενεργοποίησης η_a και η_c .

4.2.4.4 Τριοδική λειτουργία

Στο σχήμα 4.10 παρουσιάζεται η απόκριση του βοηθητικού ρεύματος στην επιβολή σταθερού δυναμικού $\Delta V_{aux} = -1.9V$ ($I_{aux} = -21$ mA) (επάνω), και η απόκριση του ρεύματος του κελιού, I_{fc} , και του δυναμικού ΔV_{fc} , (κάτω). Στο σχήμα 4.10, παρουσιάζονται οι μετρήσεις για εξωτερική αντίσταση $R_{ext} = 0.5\Omega$ με αρχικές συνθήκες $\Delta V_{fc} = 114$ mV και $I_{fc} = 220$ mA. Η επιβολή σταθερού δυναμικού (-1.9 V) στο βοηθητικό κύκλωμα, προκαλεί αυθόρμητες ταλαντώσεις μεγάλου πλάτους, για το

ρεύμα από 220 σε 520 mA και για το δυναμικό από 120 σε 294 mV. Είναι αξιοσημείωτο, πώς μια τέτοια επιβολή ενός τόσο μικρού βοηθητικού ρεύματος ($I_{aux} = -21$ mA) μπορεί να προκαλέσει μια τόσο σημαντική αύξηση, στο ρεύμα I_{fc} (μεγαλύτερη των 300 mA) και στο δυναμικό ΔV_{fc} αντίστοιχα. Αυτή η ταλαντωτική συμπεριφορά είναι αντιστρέψιμη, καθώς οι ταλαντώσεις εξαλείφονται όταν το κελί επιστρέφει στην κανονική του λειτουργία, δηλαδή όταν $I_{aux} = 0$ (σχήμα 4.10).



Σχήμα 4.10: Η επίδραση της επιβολής σταθερού δυναμικού ($\Delta V_{aux} = -1.9$ V) στο βοηθητικό ρεύμα I_{aux} , στο ρεύμα του κελιού, I_{fc} , και στο δυναμικό του κελιού ΔV_{fc} , για $R_{ext} = 0.5 \Omega$. Τροφοδοσία ανόδου: 70 ppm CO/14 kPa H₂.

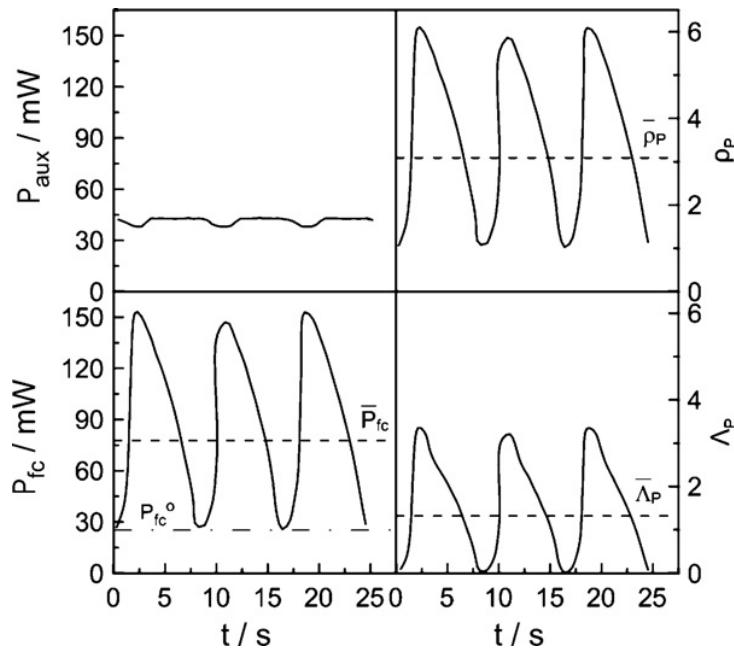
Το σχήμα 4.11 που ακολουθεί είναι βασισμένο στο σχήμα 4.10. Παρουσιάζει την χρονική απόκλιση της παραγόμενης ισχύος, P_{fc} , και τη σύγκρισή της με την ισχύ που θυσιάζεται στο βοηθητικό κύκλωμα, P_{aux} . Επίσης στο ίδιο διάγραμμα δίνεται η χρονική εξάρτηση του ρυθμού ενίσχυσης $\rho_P (= P_{fc} / P_{fc}^0)$ και του συντελεστή

αποδοτικότητας $\Lambda_p (\Delta P_{fc} / P_{aux})$, καθώς και οι μέσες χρονικές τιμές τους. Αυτές οι μέσες τιμές υπολογίστηκαν με τη βοήθεια των εξισώσεων 4.2 και 4.3, και υπολογίστηκαν από τις παρακάτω σχέσεις:

$$\bar{\rho}_p = \frac{1}{T} \int_0^T \rho_p dt \quad (4.5)$$

όπου T είναι η περίοδος της ταλάντωσης και:

$$\bar{\Lambda}_p = \frac{\int_0^T (P_{fc} - P_{fc}^o) dt}{\int_0^T P_{aux} dt} \quad (4.6)$$

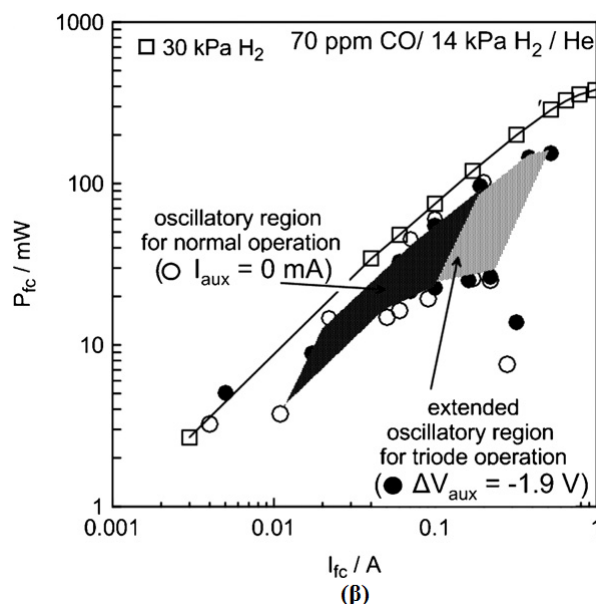
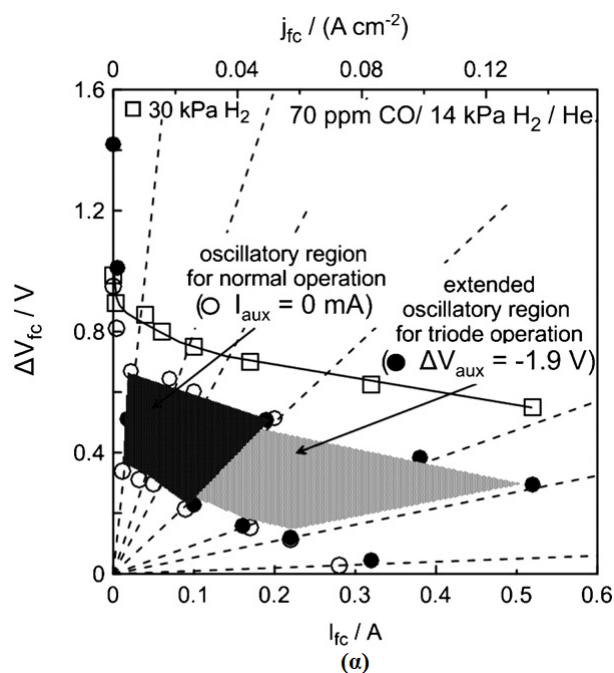


Σχήμα 4.11: Η χρονική εξάρτηση, της ισχύος του κελιού, P_{fc} , της ισχύος που καταναλώνεται στο βοηθητικό κύκλωμα, P_{aux} , του ρυθμού ενίσχυσης ρ_p και του συντελεστή αποδοτικότητας Λ_p , κατά την τριοδική λειτουργία υπό την επιβολή σταθερού βοηθητικού δυναμικού, $\Delta V_{aux} = -1.9V$, για εξωτερική αντίσταση $R_{ext} = 0.5\Omega$. Τροφοδοσία ανόδου: 70 ppm CO/14 kPa H_2 .

Παρατηρούμε πως, η παραγόμενη ισχύς, P_{fc} , είναι πάντα μεγαλύτερη κατά την τριοδική λειτουργία παρά κατά τη συμβατική λειτουργία του κελιού P_{fc}^o . Ο ρυθμός ενίσχυσης ρ_p παίρνει τιμές από 1 έως 6, και ο μέσος χρονικά ρυθμός ενίσχυσης $\bar{\rho}_p$

ισούται με 3.1. Οι τιμές του συντελεστή αποδοτικότητας Λ_p κυμαίνονται από 0 έως 3.4, γεγονός που υποδηλώνει ότι υπάρχουν μικρά χρονικά διαστήματα όπου $\Lambda_p < 1$, και συνεπώς η παραγόμενη ισχύς του κελιού είναι μικρότερη από την ισχύ του βοηθητικού κυκλώματος. Παρ' όλα αυτά, το αποτέλεσμα της τριοδικής λειτουργίας ($1 < \Lambda_p < 3.4$) είναι σημαντικό, καθώς $\bar{\Lambda}_p = 1.32$.

Στο διπλανό σχήμα 4.12α παρουσιάζονται καμπύλες $I_{fc}-\Delta V_{fc}$ κατά την συμβατική ($I_{aux} = 0$) και τριοδική λειτουργία ($\Delta V_{aux} = -1.9V$), για όλο το εύρος εξωτερικών αντιστάσεων R_{ext} , ενώ στο σχήμα 4.12β παρουσιάζεται το σημαντικό πλεονέκτημα της τριοδικής λειτουργίας συναρτήσει της παραγόμενης ισχύος.

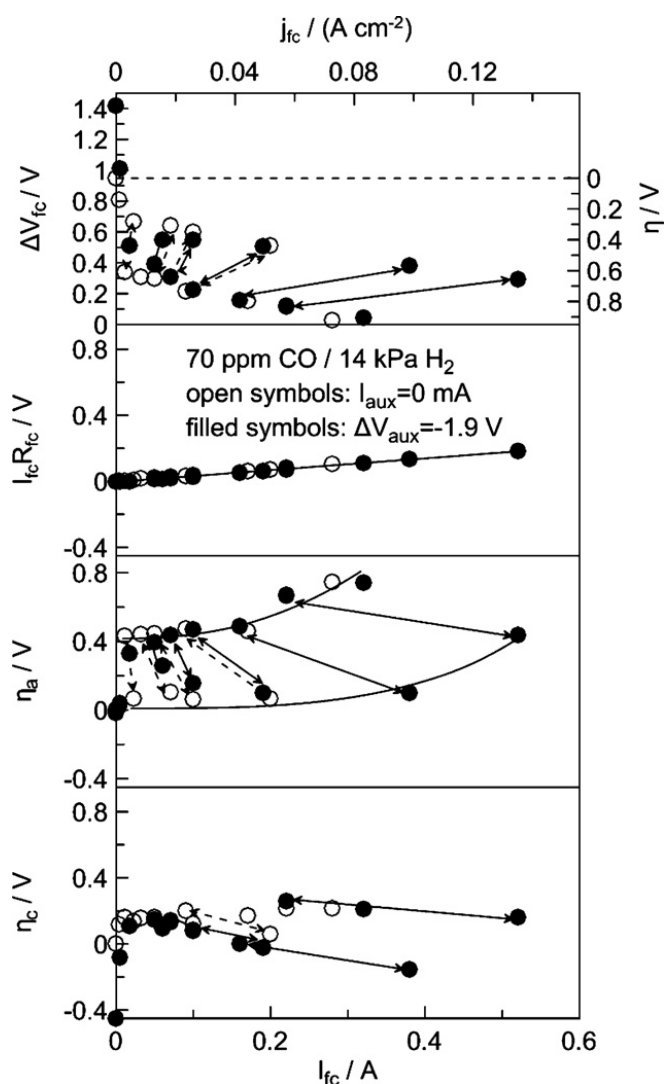


Σχήμα 4.12: Η επίδραση της επιβολής του δυναμικού $\Delta V_{aux} = -1.9V$, (α) στα όρια των ταλαντώσεων του ρεύματος και του δυναμικού του κελιού και (β) στις ταλαντώσεις του ρεύματος και της παραγόμενης ισχύος. Οι σκούρες και ανοιχτές γραμμοσκιασμένες περιοχές δείχνουν τις περιοχές των αυθόρμητων ταλαντώσεων, κατά την τριοδική και συμβατική λειτουργία αντίστοιχα.

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω σχήματα, η τριοδική λειτουργία ενισχύει πολύ σημαντικά την περιοχή των ταλαντώσεων και συνεπώς οδηγεί στην αύξηση της μέσης απόδοσης του κελιού.

4.2.4.5 Εξέταση του μηχανισμού της τριοδικής λειτουργίας

Η κατανόηση του μηχανισμού της τριοδικής λειτουργίας γίνεται με την εξέταση των τριών συνιστωσών της υπέρτασης ($I_{fc}R_{fc}$, η_a και η_c) σε συνδυασμό με την επιβολή σταθερού ηλεκτρολυτικού δυναμικού στο βοηθητικό κύκλωμα $\Delta V_{aux} = -1.9V$ (σχήμα 4.13). Τα σκούρα και τα ανοιχτά σύμβολα του σχήματος 4.13 αναφέρονται στη τριοδική και συμβατική λειτουργία του κελιού αντίστοιχα.



Σχήμα 4.13: Η εξάρτηση του ρεύματος του κελιού και της πυκνότητας ρεύματος, από το δυναμικό του κελιού, την ωμική, ανοδική και καθοδική υπέρταση. Τα ανοιχτά σύμβολα αναφέρονται στην συμβατική λειτουργία ($I_{aux}=0$) και τα σκούρα αναφέρονται στην τριοδική λειτουργία ($\Delta V_{aux}=-1.9V$).

Όπως είδη αναφέρθηκε και προηγουμένως, η δυνατότητα της τριοδικής λειτουργίας να επηρεάζει τις υπερτάσεις και να ενισχύει την απόδοση του κελιού οφείλεται στο ότι, το βοηθητικό κύκλωμα αναγκάζει την άνοδο και κάθοδο να

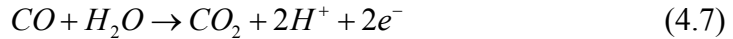
λειτουργούν, κάτω από επιβαλλόμενα (μέσω του I_{aux}) κατά τα οποία δεν είναι εφικτή η συμβατική λειτουργία των κυψελών καυσίμου.

Παρ' όλα αυτά, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.13, το δυναμικό V_{fc} σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος είναι 950 mV για $I_{aux} = 0$, ενώ φτάνει έως τα 1420 mV για $\Delta V_{aux} = -1.9V$. Σαν αποτέλεσμα αυτού, ελήφθησαν ονομαστικά αρνητικές τιμές της υπέρτασης του κελιού ($\eta = \Delta V_{fc}^{(o)} - \Delta V_{fc}$) στην περιοχή χαμηλών ρευμάτων, κατά την κανονική λειτουργία του κελιού και υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος. Αυτό συμβαίνει διότι κατά την τριοδική λειτουργία υπάρχει ένας επιπλέον εφοδιασμός της ανόδου με πρωτόνια τα οποία προέρχονται από το βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Τα τελευταία, δημιουργούν ένα πρωτονιακό ηλεκτροχημικό δυναμικό στην άνοδο, το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα χαμηλές αρνητικές ανοδικές υπερτάσεις της τάξεως των -20 mV και ακολούθως μια τιμή ανοδικού δυναμικού $E_a = 20$ mV σε σχέση με το κανονικό δυναμικό του υδρογόνου SHE. Το τελευταίο επιβεβαιώθηκε και με τη χρήση του ηλεκτροδίου αναφοράς. Αυτή η αύξηση του πρωτονιακού ηλεκτροχημικού δυναμικού και του χημικού δυναμικού του υδρογόνου (παρ' όλα αυτά χαμηλές τιμές), μπορεί να προκαλέσει μια αυξημένη κάλυψη από H στην άνοδο και να μειώσει την κάλυψη από CO. Η εκρόφιση του CO από την άνοδο, κατά την τριοδική λειτουργία, σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, επιβεβαιώθηκε επίσης από τη συνεχή ανάλυση των αερίων προϊόντων.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, σε υψηλότερες τιμές της πυκνότητας ρεύματος, όπου ο δηλητηριασμός έχει φτάσει σε μια σταθερή κατάσταση για $I_{aux} = 0$, η τριοδική λειτουργία οδηγεί σε ενεργοποίηση μιας ταλαντωτικής συμπεριφοράς λόγω της συνεχούς ρόφησης και εκρόφησης του CO στην επιφάνεια της ανόδου. Η επιβολή του ηλεκτρολυτικού ρεύματος ή δυναμικού επηρεάζει την ανοδική αλλά και την καθοδική υπέρταση (σχήμα 4.13) και αυτό οδηγεί σε ενίσχυση της απόδοσης. Το γεγονός αυτό σχετίζεται άμεσα με τη σημαντική μείωση της ανοδικής υπέρτασης, η_a , κατά την τριοδική λειτουργία, όπως φαίνεται το σχήμα 4.13, παρ' όλο που υπάρχει μείωση της καθοδικής υπέρτασης. Συνεπώς, το πλεονέκτημα της τριοδικής λειτουργίας βασίζεται κυρίως στον 'καθαρισμό' των ενεργών θέσεων της ανόδου με τον εφοδιασμό της με πρωτόνια, σε συνδυασμό με την ελαχιστοποίηση της ανοδικής υπέρτασης. Αυτό επιβεβαιώνεται και από μια αύξηση της συγκέντρωσης του CO από 24 σε 30% κατά την τριοδική λειτουργία. Ο μηχανισμός απομάκρυνσης του CO σε

υψηλές τιμές της πυκνότητας ρεύματος γίνεται λόγω της ενισχυμένης ηλεκτροχημικής οξειδωσής του.

Η αντίδραση η οποία ενισχύεται είναι:

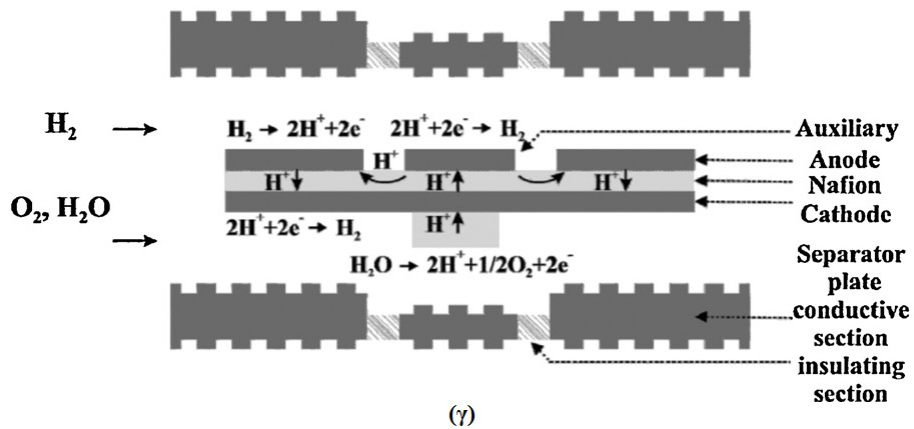
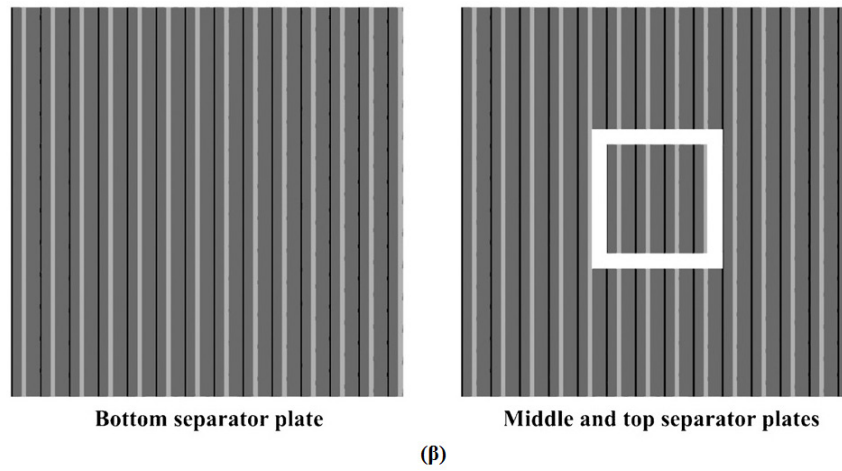
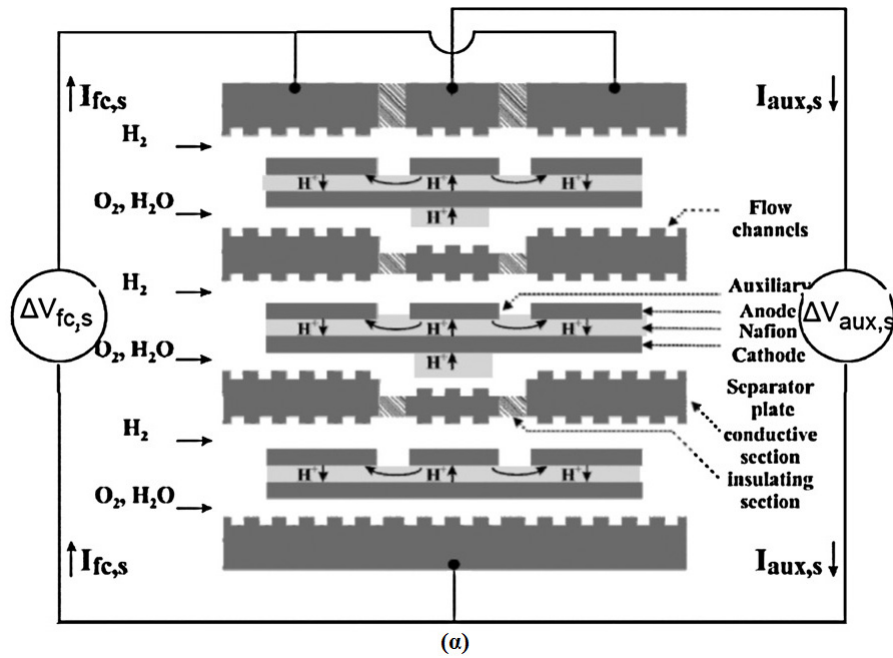


Είναι προφανές ότι τα πρωτόνια, τα οποία προέρχονται από την αντίδραση 4.7, θα μπορούσαν να προκαλέσουν μια μείωση στο ρυθμό παραγωγής CO_2 . Όμως, εάν ο εφοδιασμός πρωτονίων στην άνοδο μειωνότανε, με εκρόφιση, οι διαθέσιμες θέσεις για ρόφιση CO θα είναι λιγότερες και έτσι ο καταλυτικός ρυθμός θα ενισχύεται. Αυτό συμβαίνει σε αυτή την περίπτωση. Συνεπώς, σε κάποιο βαθμό, ο εφοδιασμός της ανόδου με πρωτόνια θα είναι ίδιος αν αυξηθεί η θερμοκρασία. Και τα δύο οδηγούν σε μείωση της κάλυψης των ενεργών θέσεων από CO στην άνοδο.

4.2.4.6 Εφαρμογή των τριοδικών κελιών σε συστοιχίες

Ένας σημαντικός παράγοντας για την εμπορευματοποίηση των τριοδικών PEMFCs, θα ήταν σχεδιασμός συστοιχιών, οι οποίες θα αποτελούνται από μια τριοδική κυψέλη με όσο το δυνατόν λιγότερες ηλεκτρικές συνδέσεις.

Ένας τέτοιος σχεδιασμός φαίνεται στο σχήμα 4.14. Η μόνη διαφορά από μια συστοιχία κοινών PEMFC είναι στο σχεδιασμό του διαχωρισμού των διπολικών πλακών (bipolar plates), όπου στην συγκεκριμένη περίπτωση χρησιμοποιείται ένα μονωτικό τμήμα (σχήμα 4.14). Οι μονάδες των κυψελών καυσίμου είναι ηλεκτρικά συνδεδεμένες με ένα κλασικό τρόπο, π.χ. χρησιμοποιούνται αγωγίμες διαχωριστικές πλάκες άνθρακα. Το συνολικό δυναμικό της συστοιχίας $\Delta V_{fc,s}$, θα ισούται με $n\Delta V_{fc}$ όπου ΔV_{fc} είναι το δυναμικό κάθε ξεχωριστής κυψελίδας, και n ο αριθμός των κυψελίδων της συστοιχίας. Τα βοηθητικά κελιά είναι επίσης σχεδιασμένα ώστε να χρησιμοποιούνται και για τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης [49], δηλαδή, βρίσκονται μεταξύ των διαχωριστικών πλακών και του βοηθητικών ηλεκτροδίων (σχήμα 4.14) και το συνολικό δυναμικό, $\Delta V_{aux,s}$, είναι ίσο με $n\Delta V_{aux}$. Το βοηθητικό δυναμικό εφαρμόζεται μεταξύ των δύο τελευταίων διαχωριστικών πλακών.



Σχήμα 4.14: (α) Σχηματική απεικόνιση μιας πιθανής συστοιχίας τριοδικών PEMFC, η συνολική γεωμετρία και η ροή των πρωτονίων, (β) η γεωμετρία των διαχωριστικών διπολικών πλακών, και (γ) οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε μια κυψελίδα.

4.3 Συμπεράσματα

Η τριοδική λειτουργία των κελιών καυσίμου τύπου PEM υπό συνθήκες δηλητηριασμού της ανόδου με CO, οδηγεί σε σημαντική αύξηση της ισχύος του κελιού και συγκεκριμένα η τιμή της είναι τρεις φορές μεγαλύτερη από εκείνη που παράγεται κατά τη συμβατική λειτουργία της κυψέλης καυσίμου. Η αύξηση της παραγόμενης ισχύος, είναι μεγαλύτερη κατά ένα παράγοντα της τάξης του 1.32 από την ισχύ που καταναλώνεται στο βοηθητικό κύκλωμα, και οφείλεται σε σημαντική μείωση της ανοδικής υπέρτασης, η οποία με τη σειρά της είναι αποτέλεσμα του εφοδιασμού της ανόδου με πρωτόνια μέσω του βοηθητικού κυκλώματος. Αυτός ο εφοδιασμός με πρωτόνια, αυξάνει το ηλεκτροχημικό δυναμικό των πρωτονίων και το χημικό δυναμικό του υδρογόνου στην άνοδο, με αποτέλεσμα να μειώνεται η κάλυψη της ανόδου με CO και έτσι να ενισχύεται ο ρυθμός της ηλεκτροχημικής του οξείδωσης.

Σε κάποιο βαθμό η τριοδική λειτουργία των κελιών καυσίμου συνδέεται με την ηλεκτροχημική ενίσχυση της κατάλυσης (EPOC ή φαινόμενο NEMCA [47, 50-52]). Και στις δύο περιπτώσεις ένα εξωτερικό δυναμικό ή ρεύμα εφαρμόζεται μεταξύ ενός ηλεκτροδίου εργασίας και ενός βοηθητικού ηλεκτροδίου, με σκοπό την ενίσχυση της απόδοσης. Στην περίπτωση του EPOC, κάποια ισχύς θυσιάζεται για την ενίσχυση του ρυθμού παραγωγής ενός προϊόντος. Στην περίπτωση της τριοδικής λειτουργίας θυσιάζεται κάποια ισχύς στο βοηθητικό κύκλωμα ώστε να ενισχυθεί η συνολική ηλεκτρική ισχύς του κελιού. Και στις δύο περιπτώσεις (EPOC ή τριοδική λειτουργία), μπορεί να λάβει χώρα σημαντική ενίσχυση του ρυθμού μιας αντίδρασης και της παραγόμενης ισχύος αντίστοιχα, μόνο όταν το ηλεκτρόδιο εργασίας είναι πολώσιμο και συνεπώς η ιονική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη δεν είναι περιορισμένη π.χ. κάτω από συνθήκες με υψηλό αριθμό Wagner [42, 43, 53].

Στην περίπτωση της τριοδικής λειτουργίας και υπό δηλητηριασμό με CO, ο εφοδιασμός της ανόδου με πρωτόνια διευκολύνει την απομάκρυνση του CO και έτσι ενισχύεται η ηλεκτροχημική οξείδωσή του. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώθηκε και από τις μετρήσεις των δυναμικών της ανόδου και της καθόδου ξεχωριστά με τη βοήθεια των δύο ηλεκτροδίων αναφοράς.

Ο σχεδιασμός και η λειτουργία των τριοδικών κελιών καυσίμου αξίζει μια περαιτέρω μελέτη, για παράδειγμα αλλαγή στην τροφοδοσία της ανόδου με διαφορετικά επίπεδα δηλητηριασμού με CO. Τέλος, η εφαρμογή των τριοδικών

PEMFCs σε συστοιχία μπορεί να είναι εφικτή με τον κατάλληλο σχεδιασμό των επιμέρους τμημάτων.

Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 4

- [1] S. Balomenou, PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Patras, (2005)
- [2] .S.P. Balomenou, C.G. Vayenas, Journal of the Electrochemical Society, 151, A1874 (2004)
- [3] S.P. Balomenou, F. Sapountzi, D. Presvytes, M. Tsampas, C.G. Vayenas, Solid State Ionics, 177, 2023 (2006)
- [4] S. Ye, in: J. Zhang (Ed.), CO-tolerant Catalysts in PEM FC Electrocatalysts and Catalyst Layers, Fundamentals and Applications, Springer-Verlag, London, 2008
- [5] A.H. Thomason, T.R. Lalk, A.J. Appleby, J. Power Sources 135 (2004) 204
- [6] C.G. Farrell, C.L. Gardner, M. Ternan, J. Power Sources 171 (2007) 282
- [7] X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J. Zhang, D. Song, Z.-S. Liu, H. Wang, J. Shen, J. Power Sources 165 (2007) 739
- [8] J.J. Baschuk, X. Li, Int. J. Energy Res. 25 (2001) 695
- [9] A. Katsaounis, S. Balomenou, D. Tsiplakides, S. Brosda, S. Neophytides, C.G. Vayenas, Appl. Catal. B: Environ. 56 (2005) 251
- [10] D.C. Papageorgopoulos, F.A. de Bruijn, JECS 149 (2003) A140
- [11] W.A. Adams, J. Blair, K.R. Bullock, C.L. Gardner, J. Power Sources 145 (2005) 55
- [12] A. de Lucas-Consuegra, A. Princivalle, A. Caravaca, F. Dorado, C. Guizard, J.L. Valverde, P. Vernoux, Appl. Catal. B 94 (3–4) (2010) 281
- [13] F.M. Sapountzi, M.N. Tsampas, C.G. Vayenas, Catal. Today 127 (2007) 295
- [14] F.M. Sapountzi, M.N. Tsampas, C.G. Vayenas, Catal. Today 146 (2009) 319
- [15] T. Dorio, K. Yasuda, Z. Siroma, N. Fujiwara, Y. Miyazaki, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) A1225
- [16] J.H. Wee, K.Y. Lee, J. Power Sources 157 (2005) 128
- [17] S.T. Kuk, A. Wieckowski, J. Power Sources 141 (2005) 1
- [18] J.S. Spendelow, C.Q. Lu, P.J.A. Kenis, A. Wieckowski, J. Electroanal. Chem. 568 (2004) 215
- [19] W.F. Lin, T. Iwasita, W. Vielstich, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 3250
- [20] A. Pozio, L. Giorgi, E. Antolini, E. Passalacqua, Electrochim. Acta 46 (2000) 555

- [21] G. Papakonstantinou, F. Paloukis, A. Siokou, S.G. Neophytides, J. Electrochem. Soc. 154 (2003) B989
- [22] S. Mukerjee, J. McBreen, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 600
- [23] M.T.M. Koper, Surf. Sci. 548 (2004) 1
- [24] H.A. Gasteiger, N.M. Marković, P.N. Ross, J. Phys. Chem. 99 (1995) 8945
- [25] M. Arenz, V. Stamenkovic, P.N. Ross, N.M. Marković, Electrochem. Commun. 5 (2003) 809
- [26] S. Gottesfeld, J. Pafford, J. Electrochem. Soc. 135 (1988) 2651
- [27] F. Sapountzi, M.N. Tsampas, C.G. Vayenas, Top. Catal. 44 (2007) 461
- [28] R.J. Bellows, E. Marucchi-Soos, R.P. Reynolds, Electrochem. Solid State Lett. 1 (1998) 69
- [29] G.Q. Lu, P. Waszczuk, A. Wieckowski, J. Electroanal. Chem. 532 (2002) 49
- [30] T.R. Ralph, M.P. Hogarth, Platinum Met. Rev. 46 (3) (2002) 117
- [31] H. Yu, Z. Hou, B. Yi, Z. Lin, J. Power Sources 105 (2002) 52
- [32] C.-H. Wan, Q.-H. Zhuang, Electrochim. Acta 52 (2007) 4111
- [33] A. Haug, R.E. White, J.W. Weidner, W. Huang, S. Shi, N. Rana, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) A868
- [34] N. Gourdoupi, K. Papadimitriou, S. Neophytides, J.K. Kallitsis, Fuel Cells 8 (3–4) (2008) 200
- [35] J.K. Kallitsis, M. Geormezi, S.G. Neophytides, Polym. Int. 58 (11) (2009) 1226
- [36] M. Geormezi, V. Deimede, N. Gourdoupi, N. Triantafyllopoulos, S. Neophytides, J.K. Kallitsis, Macromolecules 41 (23) (2008) 9051
- [37] B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan, J. Membr. Sci. 259 (1–2) (2005) 10
- [38] B.C. Benicewicz, Advances in Materials for PEM Fuel Cell Systems, Polymer Division, American Chemical Society, Asilomar, CA, 2003, p. 23
- [39] E. Kikuchi, Catal. Today 56 (2000) 97
- [40] F.J. Varela-Gandia, A. Berengue-Murcia, D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, J. Membr. Sci. 351 (1–2) (2010) 123
- [41] L.P.L. Carrette, K.A. Friedrich, M. Huber, U. Stimming, Phys. Chem. 3 (2001) 320
- [42] S.P. Balomenou, C.G. Vayenas, J. Electrochem. Soc. 151 (11) (2004) A1874
- [43] S.P. Balomenou, F. Sapountzi, D. Presvytes, M. Tsampas, C.G. Vayenas, Solid State Ionics 177 (2006) 2023
- [44] S. Balomenou, C.G. Vayenas, WO 2005/008820 (2005)
- [45] C.R. Cloutier, D.P. Wilkinson, ECS Trans. 25 (2010) 47
- [46] D. Tsiplakides, C.G. Vayenas, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) E189

- [47] C.G. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda, D. Tsiplakides, *Electrochemical Activation of Catalysis: Promotion, Electrochemical Promotion and Metal–Support Interactions*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2001
- [48] J.O.M. Bockris, A.K.M. Reddy, M. Gamboa-Aldeco, *Modern Electrochemistry*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2000
- [49] W. Hanni, A. Perret, Ch. Comninellis, *Electrolytic cell with bipolar electrode including diamond*, US Patent No. 6306270 (2001)
- [50] A. Jaccoud, C. Falgairrette, G. Fóti, Ch. Comninellis, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 7927
- [51] X. Li, F. Gaillard, P. Vernoux, *Top. Catal.* 44 (2007) 391
- [52] C. Jiménez-Borja, F. Dorado, A. de Lucas-Consuegra, J.M. Garcia-Vargas, J.L. Valverde, *Catal. Today* 146 (2009) 326
- [53] G. Foti, I. Bolzonella, C. Comninellis, in: C.G. Vayenas, B.E. Conway, R.E. White (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, No. 36, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2003, p. 191

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Γενικά συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντικές εργασίες στηριζόμενες στις μελέτες της παρούσας εργασίας.

5.1 Γενικά Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η ενίσχυση της απόδοσης κυψελών καυσίμου πρωτονιακής αγωγιμότητας και διατάξεων ηλεκτρόλυσης του νερού. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε ο ρόλος της περιεκτικότητας σε Nafion, ηλεκτροδίων IrO_2 εναποτεθειμένων με τη μέθοδο του sputtering σε υπόστρωμα Ti/C, για την ηλεκτρόλυση του νερού με χρήση μεμβρανών πρωτονιακής αγωγιμότητας (Proton Exchange Membrane-PEM). Επίσης, μελετήθηκε η ενίσχυση της απόδοσης των τριοδικών PEMFC υπό συνθήκες δηλητηριασμού με CO.

5.1.1 Ηλεκτρόλυση του νερού με χρήση διατάξεων πρωτονιακής αγωγιμότητας

Στο πείραμα αυτό, μελετήθηκε ο ρόλος της περιεκτικότητας σε Nafion, ηλεκτροδίων IrO_2 εναποτεθειμένων με τη μέθοδο του sputtering σε υπόστρωμα Ti/C, για την ηλεκτρόλυση του νερού με χρήση μεμβρανών πρωτονιακής αγωγιμότητας (Proton Exchange Membrane-PEM). Στα εν λόγω ηλεκτρόδια, εφαρμόστηκαν διαφορετικές φορτίσεις διαλύματος ιονομερούς Nafion και εκτιμήθηκε η απόδοσή τους ως προς το ρυθμό παραγωγής οξυγόνου. Η κυψέλη καυσίμου που χρησιμοποιήθηκε είναι μία state-of-the-art κυψέλη καυσίμου τύπου PEM.

Από τα παρόντα πειραματικά αποτελέσματα βρέθηκε πως:

- ❖ Πραγματοποιήθηκε ηλεκτρόλυση του νερού σε κελί καυσίμου τύπου PEM, με 100% εκλεκτικότητα σε οξυγόνο, χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια IrO_2 εναποτεθημένα με τη μέθοδο του sputtering σε υπόστρωμα Ti/C.
- ❖ Η μέγιστη τιμή της πυκνότητας ρεύματος που παρατηρήθηκε ήταν $0,18 \text{ A/cm}^2$ για το δείγμα με φόρτιση καταλύτη ίση με 0.55 mg/cm^2 στους 60°C , τιμή η οποία είναι συγκρίσιμη με τις τιμές ενός κελιού καυσίμου τύπου PEM τελευταίας τεχνολογίας για την ηλεκτρόλυση του νερού, με την ίδια φόρτιση καταλύτη και στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας.
- ❖ Βρέθηκε ότι το ποσοστό του Nafion επηρεάζει τόσο το ρυθμό παραγωγής οξυγόνου όσο και την εκλεκτικότητα.
- ❖ Η προσθήκη Nafion μέχρι τη βέλτιστη τιμή 1.5 mg/cm^2 προκαλεί την διεύρυνση του ορίου τριών φάσεων, και συνεπώς του ρυθμού παραγωγής οξυγόνου, ενώ περαιτέρω προσθήκη, εμποδίζει τις ενεργές θέσεις και προκαλεί μείωση στην απόδοση.
- ❖ Το Nafion προστατεύει τις θέσεις C- IrO_2 για παραγωγή CO_2 και οδηγεί σε 100% εκλεκτικότητα προς οξυγόνο.

5.1.2 Ενίσχυση της απόδοσης των τριοδικών PEMFC υπό συνθήκες δηλητηριασμού με CO

Μελετήθηκε η ενίσχυση της απόδοσης κελιών καυσίμου τύπου PEM μέσω της τριοδικής λειτουργίας υπό συνθήκες δηλητηριασμού με CO.

Σε κάποιο βαθμό η τριοδική λειτουργία των κελιών καυσίμου συνδέεται με την ηλεκτροχημική ενίσχυση της κατάλυσης (EPOC ή φαινόμενο NEMCA [47, 50-52]). Και στις δύο περιπτώσεις ένα εξωτερικό δυναμικό ή ρεύμα εφαρμόζεται μεταξύ ενός ηλεκτροδίου εργασίας και ενός βοηθητικού ηλεκτροδίου, με σκοπό την ενίσχυση της απόδοσης. Στην περίπτωση του EPOC, κάποια ισχύς θυσιάζεται για την ενίσχυση του ρυθμού παραγωγής ενός προϊόντος. Στην περίπτωση της τριοδικής λειτουργίας θυσιάζεται κάποια ισχύς στο βοηθητικό κύκλωμα ώστε να ενισχυθεί η συνολική ηλεκτρική ισχύς του κελιού. Και στις δύο περιπτώσεις (EPOC ή τριοδική λειτουργία), μπορεί να λάβει χώρα σημαντική ενίσχυση του ρυθμού μιας αντίδρασης και της

παραγόμενης ισχύος αντίστοιχα, μόνο όταν το ηλεκτρόδιο εργασίας είναι πολώσιμο και συνεπώς η ιονική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη δεν είναι περιορισμένη π.χ. κάτω από συνθήκες με υψηλό αριθμό Wagner.

Συγκεκριμένα βρέθηκε πως:

- ❖ Η τριοδική λειτουργία των κελιών καυσίμου τύπου PEM υπό συνθήκες δηλητηριασμού της ανόδου με CO, οδηγεί σε σημαντική αύξηση της ισχύος του κελιού και συγκεκριμένα η τιμή της είναι τρεις φορές μεγαλύτερη από εκείνη που παράγεται κατά τη συμβατική λειτουργία της κυψέλης καυσίμου.
- ❖ Η αύξηση της παραγόμενης ισχύος, είναι μεγαλύτερη κατά ένα παράγοντα της τάξης του 1.32 από την ισχύ που καταναλώνεται στο βοηθητικό κύκλωμα, και οφείλεται σε σημαντική μείωση της ανοδικής υπέρτασης, η οποία με τη σειρά της είναι αποτέλεσμα του εφοδιασμού της ανόδου με πρωτόνια μέσω του βοηθητικού κυκλώματος. Αυτός ο εφοδιασμός με πρωτόνια, αυξάνει το ηλεκτροχημικό δυναμικό των πρωτονίων και το χημικό δυναμικό του υδρογόνου στην άνοδο, με αποτέλεσμα να μειώνεται η κάλυψη της ανόδου με CO και έτσι να ενισχύεται ο ρυθμός της ηλεκτροχημικής του οξείδωσης.
- ❖ Στην περίπτωση της τριοδικής λειτουργίας και υπό δηλητηριασμό με CO, ο εφοδιασμός της ανόδου με πρωτόνια διευκολύνει την απομάκρυνση του CO και έτσι ενισχύεται η ηλεκτροχημική οξείδωσή του. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώθηκε και από τις μετρήσεις των δυναμικών της ανόδου και της καθόδου ξεχωριστά με τη βοήθεια των δύο ηλεκτροδίων αναφοράς.

5.2 Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Ως συνέχεια της παρούσας εργασίας θα ήταν ενδιαφέρον:

- (1) Να μελετηθούν διαφορετικές φορτίσεις των ηλεκτροδίων σε Ir.
- (2) Να μελετηθεί η τριοδική λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου τύπου PEM σε συνθήκες βαθμιαίας δηλητηρίασης της ανόδου από CO και επιπλέον να εξεταστεί η δυνατότητα αλλαγής της γεωμετρίας όσον αφορά το βοηθητικό κύκλωμα.
- (3) Να μελετηθεί η τριοδική λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου τύπου PEM σε διαφορετικές θερμοκρασίες υπό δηλητηριασμό με CO.