

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «Έλεγχος Ποιότητας και Διαχείριση Περιβάλλοντος»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

"Μελέτη Κυψέλης Καυσίμου Πρωτονιακής Μεμβράνης με Τροφοδοσία Υδρογόνου και Μεθανόλης"



Κοτρωνάκης Μανώλης

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Α. Κατσαούνης ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ: Ε. Διαμαντόπουλος, Μ. Κονσολάκης

Χανιά 2009

Ευχαριστίες...

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Κατσαούνη Αλέξανδρο για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του, καθώς επίσης και όλους τους φίλους μου στο πολυτεχνείο Κρήτης για τις στιγμές που μοιράστηκα μαζί τους.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στην Αθανασία για την υπομονή της και την έμπρακτη στήριξή της.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. E	ΊΣΑΓΩΓΗ	1
2. K	ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ – ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ	3
21	Περιγραφικά Κνώελονι Κλυντιμονι	3
2.1	Σνενδινμ Με Τιμι Κ λαγγινμ Στοινείο βεγια Μετατρόπιμς Επεργείας	
2.2	ΖΤΙ ΚΓΙΖΗ ΜΕ ΤΗΝ ΚΛΑΖΖΙΚΗ ΖΤΟΙΛΕΙΟΘΕΖΙΑ ΜΕΤΑΤΓΟΠΗΖ ΕΝΕΓΙ ΕΙΑΖ	0 Q
2.5		
3. A	ΔΠΟΔΟΣΗ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΝΟΙΚΤΟΥ ΚΥΚΛΩΜΑΤΟΣ	13
3.1	ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΕΓΕΡΤΙΚΗ ΔΥΝΑΜΗ (ΗΕΔ) ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	13
3.2	ΑΠΟΔΟΣΗ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	16
3.3	Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΙΕΣΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΑΕΡΙΟΥ	20
3.	.3.1 Η εξίσωση Nernst	
3.	.3.2 Μερική πίεση Υδρογόνου	
3.	.3.3 Μερική πίεση Οξυγόνου	24
4. П	ΙΡΑΓΜΑΤΙΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΚΛΕΙΣΤΟΥ ΚΥΚΛΩΜΑΤΟΣ	
4.1	Μελετή Μίας Κυψελής Καυσιμού	
4.2	ΑΠΩΛΕΙΕΣ ΣΤΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΜΙΑΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	
4.3	Απωλειές Ενεργοποιήσης	
4	.3.1 Η εξίσωση Tafel	
4	.3.2 Οι σταθερές στην εξίσωση Tafel	
4.	.3.3 Μείωση υπέρταση ενεργοποίησης	
4.4	Διαχύση Καυσταρικό Ρευμα	
4.5	Ωμικές Απωλείες	
4.6	Απωλείες Μεταφοράς Μαζάς Ή Σύγκεντρώσης	
4.7	Σύνδυαστών Των Αναστρεψιμοτητών	
4.8	ΤΟ ΦΟΡΤΙΟ ΤΗΣ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ	43
5. K	ΥΨΈΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ (PROTON	
EXCH	IANGE MEMBRANE FUEL CELL, PEMFC)	46
5.1	Γενικά χαρακτηριστικά	
5.2	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΕΠΙΜΕΡΟΥΣ ΤΜΗΜΑΤΩΝ ΜΙΑΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΡΕΜ	
5.	.2.1 Μεμβράνη κυψέλης ΡΕΜ	
5.	.2.2 Ηλεκτρόδια και ηλεκτροδιακή δομή	
5.3	ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ ΣΤΙΣ ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΡΕΜ	
5.	.3.1 Περίληψη Του Προβλήματος	
5.	.3.2 Ροή Αέρα και Εζάτιιση Νερού	
5.	.3.3 Διαχείριση Υγρασίας του Αέρα στις Κυψέλες ΡΕΜ	61
5.4	Σύνδεσμολογία Των Κύψελων Στη Σείρα – Διπολικές Πλακές	66
5.5	Τροφοδοσία Αερίου Και Ψυξη	70
5.6	Τεχνικές χαρακτηρισμού	74
5.	.6.1 In Situ ηλεκτροχημικές τεχνικές χαρακτηρισμού	74
5.	.6.2 Ex Situ τεχνικές χαρακτηρισμού	75
6. K	ΥΨΕΛΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΤΥΠΟΥ ΡΕΜ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΑΙ	
АПОТ	ΓΕΛΕΣΜΑΤΑ	76
61	Φιάλες και Ροομέτρα Μαζάς	
6.2	Κορεστής	

 $\underline{\mathsf{Mereth}\,\mathsf{Kyyerh}\Sigma\,\Pi\mathsf{P}\Omega\mathsf{toniakh}\Sigma\,\mathsf{MembPanh}\Sigma-\Pi\mathsf{epiexomena}}$

6.3 K	ΥΨΕΛΗ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ (PEMFC)	
6.4 A	ΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ	80
6.4.1	Επίδραση της παρογής αέρα στην απόδοση της κυψέλης	80
6.4.2	Επίδραση της παροχής καθαρού υδρογόνου (100% Η2) στην απόδοση της κυψέλης	
6.4.3	Επίδραση της παροχής υδρογόνου (περιεκτικότητας: 3% Η ₂) στην απόδοση της κυψέλης	86
6.4.4	Επίδραση της μερικής πιέσεως του υδρογόνου στην απόδοση της κυψέλης	88
6.4.4	l.1 Διαγράμματα τάσης- έντασης και τάσης- ισχύος	
6.4.4	4.2 Εσωτερική αντίσταση (R _p) και αγωγιμότητα (σ) του ηλεκτρολύτη	
6.4.4	1.3 Προσαρμογή του γ-μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα	
0.4.5	Επιδραση της μερικης πιεσεως του οζυγονου στην αποδοση της κυψελης	
6.4.0 6.4.7	Επιδραση της υγρασιας στην αποδοση της κυψελης Γενικά Σρυπεράσματα	
7. К ҮѰІ	ΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΑΠΕΥΘΕΙΑΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΤΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ (DIRECT	
METHAN	OL FUEL CELLS – DMFC)	
71 5		107
/.1 I	ENIKA AAPAK I HPIZTIKA	
1.2 A	ΝΟΔΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΚΑΙ ΚΑΙ ΚΑΙ ΑΛΥΤΕΣ	110
7.2.1	Ανοδικές Αντίορασεις σε Αλκαλική ΔΙΝΓΟ	110 111
7.2.2	Ανοοικες Αντιορασείς σε DMFC τυπου PEM	111 112
7.2.3	Τροφοσοσία Κασσιμου Μεσανολης	114 11۸
73 H	Λαιαλυίες Ανοσου	114 115
731	Λιάνρση Καρσίμορ	115 115
732	Τεννικές Μείωσης της Διάχησης του Καυσίμου	115 116
7.3.3	Αναπτησσόμενες Τεγνικές Μείωσης της Λιάγησης Καμσίμου.	
7.4 K	ΑΘΟΔΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ	
8. ПАРА	ΓΟΝΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ – FACTORIAL DESIGN	
		110
8.1 I	ΑΡΑΓΟΝΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ	
8.2 1	ΛΗΡΗ ΠΑΡΑΓΟΝΤΙΚΑ ΣΧΕΔΙΑ	
8.2.1	Ι ενικα Πληρη Παραγοντικα Σχεδια	
8.2.2 9.2 V	Πληρης Παραγοντικός Δχεοιασμός Δυο-Επιπεοών	120
8.3 K	ΛΑΣΜΑΤΙΚΟΣ ΠΑΡΑΙ ΟΝΤΙΚΟΣ ΖΧΕΔΙΑΣΜΟΣ-FRACTIONAL FACTORIAL DESIGN	121
9. ΚΥΨΙ	ΕΛΗ ΡΕΜ ΑΠΕΥΘΕΙΑΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΤΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ (DMFC) –	
ΠΑΡΑΓΟΙ	ΝΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	
9.1 E	ΙΣΑΓΩΓΗ	
9.2 П	ΈΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΑΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ	122
9.3 E	ΠΙΛΟΓΗ ΤΙΜΩΝ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ & ΠΑΡΑΓΟΝΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ	123
9.4 A	ποτελέσματα Πειραμάτων & Διαγραμμάτα Παραγοντικού Σχεδιάσμου	126
9.4.1	Αποτελέσματα Πειραμάτων	126
9.4.2	Κύριες Επιδράσεις, Αλληλεπιδράσεις και Τυπικό Σφάλμα	127
9.4.3	Υπολογισμός Σημαντικότερων Επιδράσεων και Διαγράμματα Παραγοντικού Σχεδιασμού	
9.5 Δ	ιαγραμματά Ισχύος-Έντασης	
9.6 Σ	ΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	
9.6.1	Ι ενικα 2υμπερασματα	
9.6.2	Επιοραση της Θερμοκρασιας στην αποδοση της Κυψέλης ΡΕΜ	
9.0.3	Επιοραση της Μερικης Πιεσης του Οζυγονου στην αποοοση της Κυψελης ΡΕΜ	/ 140
9.0.4 0.6.5	Επισμαση της Δυγκεντρωσης της Μεθανολης στην αποσοση της Κυψελης ΡΕΜ Προτάσεις	148 110
9.0.3	11potwoors	149
ΒΙΒΛΙΟΓΙ	γΑΦΙΑ	151

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Τίνακας 3.1: $\Delta \mathbf{g}_f$ της αντίδρασης $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$ σε διαφορετικές θερμοκρασίες Ι	5
Τίνακας 3.2: $\Delta \mathbf{ar{g}}_f$, μέγιστη ΗΕΔ (ή αντιστρεπτό δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος) και όριο απόδοσης (ΗΗ	7)
ηα κυψέλες καυσίμου H2	8
Τίνακας 4.1: i ₀ ηλεκτροδίου υδρογόνου για διάφορα μέταλλα με όζινο ηλεκτρολύτη	2
Τίνακας 4.2: Δυναμικά κυψελών σε χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος	6
Τίνακας 5.1: Η τάση κορεσμένου ατμού του νερού για διάφορες θερμοκρασίες	0
Τίνακας 5.2: Τιμές σχετικής υγρασίας εζερχόμενου αέρα για διάφορες θερμοκρασίες και στοιχειομετρίες 6	5
Τίνακας 6.1: Τιμές παραμέτρου γ και $R_{p,min}$ για κάθε πείραμα. Κρίσιμο δυναμικό E_c και δυναμικό E_{rev} ' 9	5
Τίνακας 6.2: Πειραματικά αποτελέσματα και δημοσιεύσεις για κυψέλες καυσίμου τύπου ΡΕΜ	6
Τίνακας 7.1: Θερμογόνος δύναμη της μεθανόλης και άλλων σημαντικών τεχνολογιών αποθήκευσης	
δρογόνου10	7
Τίνακας 9.1: Ανεξάρτητες μεταβλητές για τον 2^5 παραγοντικό σχεδιασμό	3
Τίνακας 9.2: Πειράματα παραγοντικού σχεδιασμού12	5
Τίνακας 9.3: Πίνακας τιμών 2^5 παραγοντικού σχεδιασμού και αποτελέσματα πειραμάτων (σε μέγιστη	
τυκνότητα ισχύος - p _{max})	6
Τίνακας 9.4: Υπολογισμός επιδράσεων και παραμέτρων του 2^5 παραγοντικού σχεδιασμού για την παραγωγή	!
ιέγιστης πυκνότητα ισχύος	8

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 2.1: (α) Η ηλεκτρόλυση του νερού. Το νερό χωρίζεται σε υδρογόνο και οζυγόνο με τη δίοδο	
ηλεκτρικού ρεύματος. (β) Μικρής έντασης ρεύμα ρέει, το υδρογόνο με το οζυγόνο ανασυνδυάζονται	4
Σχήμα 2.2: Βασική κατασκευή κυψέλης καυσίμου: κάθοδος – ηλεκτρολύτης – άνοδος	6
Σχήμα 2.3: Αντιδράσεις ηλεκτροδίου και φόρτιση ηλεκτρικού ρεύματος σε μια κυψέλη καυσίμου με όζινο	
ηλεκτρολύτη	6
Σχήμα 2.4: Αντιδράσεις ηλεκτροδίου και φόρτιση ηλεκτρικού ρεύματος σε μια κυψέλη καυσίμου με αλκαλικ	κó
ηλεκτρολύτη	. 7
Σχήμα 2.5: Παράσταση καθορισμού συντελεστή αποδόσεως θερμικής μηχανής	. 8
Σχήμα 2.6: Σύγκριση κλασσικής στοιχειοθεσίας μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική με την	
κυψέλη καυσίμου	. 9
Σχήμα 2.7: Διάφοροι τύποι κυψελών καυσίμου	10
Σχήμα 3.1: Μια ανεμογεννήτρια. Η εισερχόμενη και εξερχόμενη μορφή ενέργειας από τη γεννήτρια	13
Σχήμα 3.2: Μέγιστη απόδοση κυψέλης Η2 σε ΚΣ, όσον αφορά την υψηλότερη θερμογόνο δύναμη Η	19
Σχήμα 4.1: Τυπικό διάγραμμα καμπύλης τάσης – έντασης κατά τη λειτουργία κυψέλης καυσίμου τύπου ΡΕΜ	1
[Larminie, J. and A. Dicks]	26
Σχήμα 4.2: Tafel plots για αργές και γρήγορες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις	29
Σχήμα 4.3: Γραφική απεικόνιση του δυναμικού μιας κυψέλης καυσίμου σε συνάρτηση με την πυκνότητα	
ρεύματος, υποθέτοντας ότι οι απώλειες οφείλονται μόνο στην υπέρταση σε ένα ηλεκτρόδιο, ενώ οι τιμές	
πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής i_o είναι 0,01, 1,0, και 100 mA cm ⁻²	31
Σχήμα 4.4: Δυναμικό κυψέλης καυσίμου συναρτήσει πυκνότητας ρεύματος, λαμβάνοντας υπ' όψιν μόνο τις	
απώλειες ενεργοποίησης και της διάχυσης καυσίμου	37
Σχήμα 4.5: Ηλεκτρική διπλοστοιβάδα αρνητικά φορτισμένου ηλεκτροδίου - ηλεκτρολυτικού διαλύματος και	
μεταβολές του δυναμικού και της επιφανειακής πυκνότητας φορτίου με την απόσταση από την ηλεκτροδιακή	ĺ
επιφάνεια. [Μουμτζής, Ι. Α. and Δ. Π. Σαζού]	44
Σχήμα 4.6: Το φορτίο της διεπιφάνειας στην επιφάνεια της καθόδου μιας κυψέλης καυσίμου	45
Σχήμα 5.1: Τυπική αναπαράσταση του εσωτερικού μιας κυψέλης ΡΕΜ	46
Σχήμα 5.2: Δομή πολυαιθυλενίου	48
Σχήμα 5.3: Δομή PTFE	48
Σχήμα 5.4: Παράδειγμα δομής σουλφονικού φθοριοαιθυλενίου	49
Σχήμα 5.5: Δομή υλικού μεμβράνης τύπου Nafion. Μακριές μοριακές αλυσίδες που περιέχουν ένυδρες	
περιοχές γύρω από τις σουλφονικές πλαινές αλυσίδες	50

Σχήμα 5.6: Διάγραμμα διαπερατότητας υδρογόνου, οξυγόνου και αζώτου συναρτήσει της θερμοκρασίας για μεμβράνη Nafion 125 [T.H. Sakai et al.].	(51
ενήμα 5 · Η ιδεατή δομή του καταλήτη υποστηριζόμενου από άνθρακα	52
- Σχήμα 5.8. Απλοποιαιόνου και ιδεατή δομή ενός ηδεκτοδίου κυνέλις PEM	51 51
Σχήμα 5.9: Μεγέθυνση ενός τμήματος του σχήματος 5.8, απεικονίζοντας τον ηλεκτρολύτη να απλώνεται	
γύρω από τα σωματίδια του καταλύτη	54
Σχήμα 5.10: Οι διάφορες κινήσεις του νερού προς, μέσα και από τον ηλεκτρολύτη μιας κυψέλης καυσίμου PEM	57
Σγήμα 5.11: Διάγραμμα που εčηνεί την τάση κορεσμένου ατμού	59
Σχήμα 5.12: Σχετική υνοασία συναοτήσει της θεομοκρασίας για εξεργόμενο αέρα μιας κυψέλης ΡΕΜ με	
	64
Σνήμα 5.13· Απλή σύνδεση τοιών κυψελών στη σειοά	66
	00
2χημα 5.14. Μονη κυφελη, με εξωτερικές πλακές για να συπαγείαι το μεσμά από όλας τις επιφάνειες των	67
ηλεκιρουίον, και εκίσης τροφοσουία αερίου σε όλο το ηλεκιρουίο Σχήμα 5.15 Δρο διπολικοί δίσκοι πολή απλοή σχοδιασμοή. Φαίνονται οι κάθετες δίοδοι στη μια πλεροά και	07
2χημα 5.15 200 οικολικοί σίοκοι πολο απλού σχεσιασμού. Φαίνονται οι καθετές στοσοί στη μια πλέθρα και οι οσιζόντικε στην άλλη	68
	00
2χημα 5.10: Μία στηλη τρίων-κυψελών που μας σειχνεί πως οι σιπολικές πλακές συνσέουν την άνοσο της	60
μιας κυψελης με την καθοοο της αλλης	09 70
2χημα 5.17: Πλακες απο γραφιτη κυψελης καυσιμου ΡΕΜ	70
Σχήμα 5.18: Η δομή της συναρμολογησης ανοδος / ηλεκτρολύτης / καθοδος με τα εζωτερικά καλύμματα	70
2χημα 5.19: Μια στηλη τριων κυψελων με εζωτερικες βαλβίδες. Σε αντίθεση με το σχημα 5.16, τα	
ηλεκτρόδια έχουν καλύμματα (seals)	71
Σχήμα 5.20: Οι εξωτερικές βαλβίδες (manifolds) εφαρμόζονται στη στήλη της κυψέλης καυσίμου	72
Σχήμα 5.21: Εσωτερικές βαλβίδες (internal manifolding). Μία πιο πολύπλοκη διπολική πλάκα που επιτρέπ	:El
τα αντιδρώντα αέρια να τροφοδοτούν τα ηλεκτρόδια δια μέσω εσωτερικών λυχνιών	73
Σχήμα 6.1: Πειραματική διάταξη	76
Σχήμα 6.2: i- E και ρ-E καμπύλες για διαφορετικές παροχές αέρα και σταθερή ροή καυσίμου (400 cc/min) -	82
Σχήμα 6.3: α) i_{max} - f_{cath} και β) $p_{max} - f_{cath}$ καμπύλη για σταθερή ροή καυσίμου (400 cc/min)	83
Σ_{χ} ήμα 6.4: i- E και ρ-E καμπύλες για διαφορετικές παροχές καυσίμου (100% H_2) και σταθερή ροή του αέρ	α
(250 cc/min)	84
Σχήμα 6.5: α) $i_{max} - f_{anode}$ και β) $p_{max} - f_{anode}$ καμπύλη για σταθερή ροή του αέρα (250 cc/min)	85
Σ γήμα 6.6: i- E και p-E καμπύλες για διαφορετικές παρογές καυσίμου (3% H ₂) και σταθερή ροή του αέρα	
(250 cc/min)	86
$\sum r$ ήμα 6.7: α)i _{man} – f _{inada} και β) p _{man} – f _{inada} καμπύλη καυσίμου περιεκτικότητας σε H ₂ 3% και σταθερή ροή	
$= \chi_{\mu}$ (250 cc/min)	87
Σχήμα 6.8: i- Ε και ο-Ε καμπύλες για σταθερή ορή καυσίμου (300 cc/min) και αέρα (250 cc/min) και μερικ	éc
2χημα 6.6. Ε. Ε. και β.Ε. καμποπος για στασορή μοη κασσιμου (300 comm) και αυρά (200 comm) και μερικ πιέσεις υδηρυόνου 0.003. 0.006 και 0.01 bar	89
Σχήμα 6.9: i. Ε και ο Ε καμπύλες για σταθερή ορή και σίμου (300 cc/min) και αέρα (250 cc/min) και μερικ	07 180
2χημα 0.9. τ- Ε και β-Ε καμπολές για στασερή μοη κασστμού (300 cc/min) και άερα (250 cc/min) και μερικ πιέσεις υδοονόνου 0.015, 0.06, 0.33 και 1 bar	25 20
	09
Σχήμα 6.10: α) $i_{max} - P_{H_2}$ και β) $p_{max} - P_{H_2}$ καμπύλη για σταθερή ροή καυσίμου (300 cc/min) και αέρα	
(250cc/min)	90
Σγήμα 6.11: Κλίσεις καμπύλης i-E για μεερική πίεση υδρογόνου $P_{\mu_2}=0.06$ bar	91
Σγήμα 6.12: Επίδραση του δυναμικού. Ε. στην εσωτερική αντίσταση και στην εσωτερική αντίσταση ειδικής	
$=\chi/\mu\omega$ or Σ^{-1} . Enorpoint to a constraint of χ or χ , or χ , or χ , or ω or χ , in the constraint of χ , or	92
Σχήμα 6.13: Αναπαράσταση μετακίνησης πρωτονίων διαμέσου της υδάτινης φάσης και των σουλφονικών	
2χημα 0.15. Πνακαρασταση μετακινησης πρωτοντων σταμεσσο της σσατινης φασης και των σσολφονικων αλυσίδου του ηλεκτοολύτη και ευτοπισμός του δύο τύπου αυτίστασης. Rn και Rn min μέσα στη μεμβοάνη	
Motion (Katsaousis et al)	03
rajion (Raisaoanis et a)	95 03
2χημα 0.17. Επισραση του συναμικου, Ε, στην αγωγιμοτητα της μεμρρανής τναμοπ Σχήμα 6.15: Παοσαομογή του ν. μουτόλου στα ποιοαματικά δοδομόνα	75 01
2χήμα 6.16. Προσσαρμογή του γ-μοντέλου στα πειροματικά δεδουστα	94
Δχημα 0.10. Προσαρμογή γ-μοντελού στα πειραματικά δεδομενά	73
Σχήμα 6.17: Επίδραση της P_{H_2} α) στην τιμή γ και β) στην κρίσιμη τιμή δυναμικού	96
Σχήμα 6.18: Επίδραση της P_{H_2} στη μέγιστη αγωγιμότητα σ_{max} (σ_{max} ανεξάρτητο του δυναμικού)	97
Σχήμα 6.19: Επίδραση της P_{H_2} στη γ^{-1}	98

Σχήμα 6.20: Σχηματική αναπαράσταση της μοριακής δομής του Nafion 117 που μας δείχνει τις ιδανικές	
συνθήκες για τη μετακίνηση των πρωτονίων (Katsaounis et al.)	. 99
Σχήμα 6.21: i- E και ρ-E καμπύλες για σταθερή ροή καυσίμου (300 cc/min) και αέρα (250 cc/min) και γιο	χ
διαφορετικές μερικές πιέσεις οζυγόνου	100
Σχήμα 6.22: α) $i_{max} - P_{O_2}$ και β) $p_{max} - P_{O_2}$ καμπύλη για σταθερή ροή καυσίμου (300 cc/min) και αέρα	
(250cc/min)	101
Σχήμα 6.23: Τ – imax καμπύλες για σταθερή ροή καυσίμου (300 cc/min-33%H2) και αέρα (250 cc/min),	
σταθερή θερμοκρασία κυψέληςαλλά για διαφορετικές θερμοκρασίες του κορεστή	103
Σχήμα 6.24: Τ - imax καμπύλες για σταθερή ροή καυσίμου (200 cc/min-100%H2) και αέρα (250 cc/min).	104
Σχημα 7.1: Σχηματική αναπαράσταση κυψέλης καυσίμου απευθείας μετατροπής της μεθανόλης (DMFC).	108
Σχήμα 7.2: Διάγραμμα δυναμικού/πυκνότητα ρεύματος για κυψέλη καυσίμου ΡΕΜ, υπό κανονικές συνθήκ	$\epsilon\epsilon\zeta$
πίεσης και θερμοκρασίας	109
Σχήμα 7.3: Στάδια οζείδωσης της μεθανόλης στην άνοδο μιας DMFC	111
Σχήμα 7.4: Τα κύρια συστατικά μιας DMFC	113
Σχήμα 7.5: Διάγραμμα που δείχνει πως η διάχυση της μεθανόλης στην κάθοδο μιας DMFC μεταβάλλεται	με
τη συγκέντρωση του καυσίμου στην άνοδο και με τη φόρτιση ρεύματος. (Ren, X., T. E. Springer, et al.)	117
Σχήμα 9.1: Διάγραμμα πιθανότητας για την παραγωγή μέγιστης πυκνότητα ισχύος	130
Σχήμα 9.2: Διάγραμμα Pareto για την παραγωγή μέγιστης πυκνότητα ισχύος	130
Σχήμα 9.3: Διάγραμμα επίδρασης των μεταβλητών όσο αφορά την παραγωγή μέγιστης πυκνότητα ισχύος	131
Σχήμα 9.4: Διάγραμμα Residuals συναρτήσει της p_{max}	132
Σχήμα 9.5: Διάγραμμα πιθανότητας των residuals	133
Σχήμα 9.6: Συσχέτιση τιμών μοντέλου και πειραματικών τιμών για την παραγωγή της p _{max}	134
Σχήμα 9.5: i-E καμπύλες dmfc για τιμή μερικής πίεσης οζυγόνου $P_{O_2} = 0,21$ bar (φιάλη αέρα)	135
Σχήμα 9.6: i-p καμπύλες dmfc για τιμή μερικής πίεσης οζυγόνου $P_{O_2} = 0,21$ bar (φιάλη αέρα)	136
Σχήμα 9.7: i-E καμπύλες dmfc για τιμή μερικής πίεσης οζυγόνου $P_{O_2} = 1$ bar (φιάλη οζυγόνου)	137
Σχήμα 9.8: i-p καμπύλες dmfc για τιμή μερικής πίεσης οζυγόνου $P_{O_2} = 1$ bar (φιάλη οζυγόνου)	138
Σχήμα 9.9: i-E καμπύλες dmfc για $T=34$ °C	139
Σχήμα 9.10: i-p καμπύλες dmfc για $T=34$ °C	140
Σχήμα 9.11: i-E καμπύλες dmfc για $T=70^{\circ}C$	141
Σχήμα 9.12: i-p καμπύλες dmfc για T=70 °C	142
Σχήμα 9.13: Συγκεντρωτική παρουσίαση i-E καμπυλών dmfc	143
Σχήμα 9.14: Συγκεντρωτική παρουσίαση i-p καμπυλών dmfc	144

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην παρούσα έρευνα, παρουσιάζονται σύγχρονες και καινοτόμες τεχνολογίες, εκ φύσεως φιλικές προς το περιβάλλον, για αποτελεσματική μη-ρυπογόνα παραγωγή ενέργειας. Αυτές οι τεχνολογίες, που φέρουν το όνομα κυψέλες καυσίμου, αναμένεται να αντικαταστήσουν τις μηχανές εσωτερικής καύσεως και τους καυστήρες στο μέλλον, γιατί αποτελούν διατάξεις που μετατρέπουν τη χημική ενέργεια μιας αντίδρασης απευθείας σε ηλεκτρική, χωρίς την ενδιάμεση παραγωγή θερμότητας, αποφεύγοντας έτσι τους περιορισμούς που βάζει ο 2ος θερμοδυναμικός νόμος. Επιπλέον, έχουν μειωμένη ως και μηδενική εκπομπή ρύπων.

Πιο συγκεκριμένα, οι κυψέλες καυσίμου πολυμερούς μεμβράνης (PEMFC), που χρησιμοποιούν το υδρογόνο ως καύσιμο, αναμένεται να αντικαταστήσουν τις μηχανές εσωτερικής καύσεως στα αυτοκίνητα και να χρησιμοποιηθούν στην αυτοκίνηση. Μια τέτοια προοπτική συνεπάγεται μια ραγδαία μείωση των συγκεντρώσεων CO₂ στην ατμόσφαιρα και αντιμετώπιση του προβλήματος του θερμοκηπίου, γιατί το μόνο παραπροϊόν που υπεισέρχεται στην λειτουργία ενός τέτοιου κελιού είναι το νερό.

Η παρούσα διπλωματική εργασία αφορά τη μελέτη και λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC). Στα πειράματα που διενεργήθηκαν χρησιμοποιήθηκαν ως καύσιμα υδρογόνο και μεθανόλη, τα οποία οξειδώνονται ηλεκτροχημικά για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Τα πειράματα με το υδρογόνο αφορούσαν την απόδοση της κυψέλης και τη συμπεριφορά της στις διάφορες μεταβολές στην παροχή του καυσίμου, στην παροχή του οξυγόνου, στην περιεκτικότητα του καυσίμου, στη μερική πίεση του υδρογόνου και του οξυγόνου, στη θερμοκρασία της κυψέλης και στη μερική πίεση του νερού μέσα στο κελί. Από τις πειραματικές μετρήσεις κατασκευάστηκαν διαγράμματα, βάσει των οποίων παρουσιάζεται γραφικά η λειτουργία και η απόδοση της κυψέλης καυσίμου.

Τα πειράματα με τη μεθανόλη αφορούσαν την επίδραση διαφόρων παραγόντων στην παραγωγή ισχύος από την κυψέλη. Οι παράγοντες που εξετάστηκαν ήταν η παροχή του καυσίμου, η παροχή του οξυγόνου, η συγκέντρωση της μεθανόλης, η μερική πίεση του οξυγόνου και η θερμοκρασία της κυψέλης. Τα πειράματα αυτά στηρίχθηκαν στον παραγοντικό σχεδιασμό δύο επιπέδων (Factorial

ΜΕΛΕΤΗ ΚΥΨΕΛΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΑΚΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ – ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Design) με πέντε μεταβλητές και ο στόχος των πειραμάτων ήταν να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας της κυψέλης για να παραχθεί η μέγιστη πυκνότητα ισχύος.

2. ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ – ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ

2.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΊΜΩΝ

Οι κυψέλες καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις αποτελούμενες από δύο ηλεκτρόδια και ένα ηλεκτρολύτη, οι οποίες μπορούν να μετατρέψουν τη χημική ενέργεια μιας αντίδρασης απευθείας σε ηλεκτρική και ένα μικρό ποσοστό της σε θερμότητα.

Το ένα ηλεκτρόδιο αποτελεί την άνοδο του συστήματος και τροφοδοτείται συνεχώς με αναγωγικό υλικό (καύσιμο), ενώ το άλλο ηλεκτρόδιο αποτελεί την κάθοδο όπου τροφοδοτείται συνεχώς με οξειδωτικό. Τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται είναι είτε αέρια (H₂, CO, φυσικό αέριο) είτε υγρά (μεθανόλη), ενώ το πιο διαδεδομένο οξειδωτικό είναι το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα.

Ο ηλεκτρολύτης μπορεί να είναι ένα υγρό ή ένα στερεό και εκτός του ότι λειτουργεί ως μια ιοντική γέφυρα μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, από πρακτικής άποψης διαδραματίζει το ρόλο του διαχωριστή των αντιδρώντων στα δύο μέρη της κυψέλης και μονώνει ηλεκτρονιακά την άνοδο από την κάθοδο.

Τα ηλεκτρόδια μπορεί να είναι μέταλλα, οξείδια μετάλλων, με ή χωρίς ντοπάρισμα, έτσι ώστε να αποτελούν καταλύτη για τις αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου. Θα πρέπει, επομένως, να είναι πολύ καλοί ιοντικοί και ηλεκτρονιακοί αγωγοί.

Ο ρυθμός με τον οποίο πραγματοποιείται η αντίδραση είναι ανάλογος της ενεργού επιφάνειας του ηλεκτροδίου, η οποία θα πρέπει να είναι η μέγιστη δυνατή. Η απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου συχνά παρατίθεται ως ρεύμα ανά cm² της γεωμετρικής επιφάνειας του ηλεκτροδίου.

Η επιφάνεια, επίσης, θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από υψηλό πορώδες. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της δραστικής επιφάνειας. Ηλεκτρόδια μοντέρνων κελιών καυσίμου έχουν μια ηλεκτροδομή που τους επιτρέπει να έχουν επιφάνειες εκατοντάδες ακόμη και χιλιάδες φορές μεγαλύτερες από την γεωμετρική επιφάνεια μήκος x πλάτος (Σχήμα 1.6) Τέλος, τα ηλεκτρόδια θα πρέπει να αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες ακόμα και σε διαβρωτικό περιβάλλον [Larminie, J. and A. Dicks].

Η βασική λειτουργία της κυψέλης καυσίμου είναι εξαιρετικά απλή. Η πρώτη κατασκευή κυψέλης καυσίμου έγινε από το δικηγόρο και επιστήμονα William Grove το 1839, χρησιμοποιώντας το πείραμα που απεικονίζεται στα σχήματα 2.1.α και 2.1.β. Στο σχήμα 2.1.α το νερό ηλεκτρολύεται σε υδρογόνο και οξυγόνο με τη δίοδο μέσω αυτού ηλεκτρικού ρεύματος. Στο σχήμα 2.1.β η πηγή ηλεκτρικού ρεύματος αντικαθίσταται από ένα αμπερόμετρο και ένα μικρό ποσό ρεύματος ρέει στη διάταξη. Η

ηλεκτρόλυση έχει αντιστραφεί, το υδρογόνο και το οξυγόνο ανασυνδυάζονται και παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα. [Larminie, J. and A. Dicks]



Σχήμα 2.1: (α) Η ηλεκτρόλυση του νερού. Το νερό χωρίζεται σε υδρογόνο και οξυγόνο με τη δίοδο ηλεκτρικού ρεύματος. (β) Μικρής έντασης ρεύμα ρέει, το υδρογόνο με το οξυγόνο ανασυνδυάζονται.

Μια άλλη ερμηνεία της κυψέλης καυσίμου είναι ότι το υδρογόνο καίγεται σύμφωνα με την αντίδραση:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O \qquad [1.1]$$

Ωστόσο, αντί για τη θερμική ενέργεια που ελευθερώνεται με την καύση, στις κυψέλες καυσίμου παράγεται ηλεκτρική ενέργεια, λόγω της διεξαγωγής επιμέρους ηλεκτροχημικών αντιδράσεων με τη συμμετοχή ηλεκτρονίων, το άθροισμα των οποίων δίνει την εξίσωση 1.1.

Το πείραμα του σχήματος 2.1 αποτελεί μια λογική κατασκευή της αρχής στην οποία στηρίζεται η κυψέλη καυσίμου, αλλά το ρεύμα που παράγεται είναι πολύ μικρής έντασης. Οι κύριοι λόγοι γι αυτό είναι:

- > Η μικρή επιφάνεια επαφής μεταξύ αερίου, ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη.
- Η μεγάλη απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων (ο ηλεκτρολύτης αντιστέκεται στη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος).

Για να ξεπεραστούν αυτά τα προβλήματα τα ηλεκτρόδια συνήθως κατασκευάζονται επίπεδα με μια λεπτή επιφάνεια ηλεκτρολύτη, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.2. Η δομή του ηλεκτροδίου είναι πορώδης ώστε ο ηλεκτρολύτης από τη μια πλευρά και το αέριο από την άλλη να μπορούν να το διαπερνούν. Έτσι επιτυγχάνεται η μέγιστη δυνατή επαφή μεταξύ του ηλεκτροδίου, του ηλεκτρολύτη και του αερίου.

Ωστόσο, για να γίνει κατανοητό το πώς η αντίδραση μεταξύ του υδρογόνου και του οξυγόνου παράγει ηλεκτρικό ρεύμα και από πού προέρχονται τα ηλεκτρόνια, χρειάζεται να μελετηθούν οι επιμέρους ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε κάθε ηλεκτρόδιο χωριστά. Αυτές οι σημαντικές λεπτομέρειες διαφέρουν ανάλογα με τον τύπο της κυψέλης [Larminie, J. and A. Dicks]. Σε αυτό το σημείο θα μελετηθεί η κυψέλη που προτάθηκε από τον Grove που βασίζεται σε έναν όξινο ηλεκτρολύτη και αποτελεί τον πιο απλό και κοινό τύπο κυψέλης.

Στην άνοδο μιας κυψέλης με όξινο ηλεκτρολύτη το αέριο υδρογόνο ιονίζεται ελευθερώνοντας ηλεκτρόνια και δημιουργώντας ιόντα Η⁺ (πρωτόνια):

$$2\mathrm{H}_2 \to 4\mathrm{H}^+ + 4\mathrm{e}^- \qquad [1.2]$$

Στην κάθοδο, το οξυγόνο αντιδρά με τα ηλεκτρόνια που παίρνει από το ηλεκτρόδιο και τα ιόντα Η⁺ από τον ηλεκτρολύτη, και σχηματίζει νερό:

$$O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow 2H_2O \qquad [1.3]$$

Για να πραγματοποιούνται συνεχώς οι δυο παραπάνω αντιδράσεις θα πρέπει τα ηλεκτρόνια που παράγονται στην άνοδο να περνούν μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος στην κάθοδο. Επίσης, τα ιόντα H^+ πρέπει να διαπερνούν τον ηλεκτρολύτη. Το οξύ (ο ηλεκτρολύτης της κυψέλης) είναι ένα υγρό με ελεύθερα ιόντα H^+ οπότε εξυπηρετεί καλά τη διέλευση των H^+ . Σταθερά πολυμερή μπορούν επίσης να κατασκευασθούν για να περιέχουν κινητά H^+ . Τα υλικά αυτά ονομάζονται μεμβράνες εναλλαγής πρωτονίων, αφού το ιόν H^+ είναι ένα πρωτόνιο.

Συγκρίνοντας τις εξισώσεις 1.2 και 1.3 παρατηρείται ότι δυο μόρια υδρογόνου χρειάζονται για την αναγωγή ενός μορίου οξυγόνου, ώστε το σύστημα να κρατηθεί σε ισορροπία. Αυτό φαίνεται στο σχήμα 2.3. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο ηλεκτρολύτης επιτρέπει να τον διαπερνούν ιόντα H⁺ και όχι ηλεκτρόνια (τα οποία διέρχονται από το εξωτερικό κύκλωμα παράγοντας ρεύμα) [Larminie, J. and A. Dicks].

ΜΕΛΕΤΗ ΚΥΨΕΛΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΑΚΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ – ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ – ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ



Σχήμα 2.2: Βασική κατασκευή κυψέλης καυσίμου: κάθοδος – ηλεκτρολύτης – άνοδος



Σχήμα 2.3: Αντιδράσεις ηλεκτροδίου και φόρτιση ηλεκτρικού ρεύματος σε μια κυψέλη καυσίμου με όξινο ηλεκτρολύτη.

Σε κυψέλη με αλκαλικό ηλεκτρολύτη η ολική αντίδραση είναι ίδια ενώ διαφέρουν οι επιμέρους αντιδράσεις που γίνονται σε κάθε ηλεκτρόδιο ξεχωριστά. Στον αλκαλικό ηλεκτρολύτη, τα ιόντα OH⁻ (ανιόντα) είναι ελεύθερα. Στην άνοδο αυτά αντιδρούν με υδρογόνο και ελευθερώνουν ηλεκτρόνια, καθώς παράγεται και νερό:

$$2H_2 + 4OH^- \rightarrow 4H_2O + 4e^- \qquad [1.4]$$

Στην κάθοδο, το οξυγόνο αντιδρά με ηλεκτρόνια που προέρχονται από το ηλεκτρόδιο και με νερό στον ηλεκτρολύτη, σχηματίζοντας νέα ιόντα OH⁻:

$$O_2 + 4e^- + 2H_2O \rightarrow 4OH^- \qquad [1.5]$$

Για να πραγματοποιούνται συνεχώς οι δυο παραπάνω αντιδράσεις θα πρέπει τα ιόντα OH⁻ να περνούν μέσω του ηλεκτρολύτη προς την άνοδο και τα ηλεκτρόνια μέσω ηλεκτρικού κυκλώματος, να περνούν από την άνοδο στην κάθοδο. Συγκρίνοντας τις εξισώσεις 1.4 και 1.5 παρατηρείται ότι δυο μόρια υδρογόνου χρειάζονται για κάθε μόριο οξυγόνου, όπως και στην κυψέλη καυσίμου όξινου ηλεκτρολύτη. Αυτό φαίνεται στο σχήμα 2.4. Τέλος, παρόλο που το νερό καταναλώνεται στην κάθοδο, παράλληλα παράγεται στην άνοδο σε διπλάσια ποσότητα. Υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί τύποι κυψελών καυσίμων, με διαφορετικούς ηλεκτρολύτες και συνεπώς διαφορετικές κάθε φορά αντιδράσεις στην άνοδο και κάθοδο των κελιών. [Larminie, J. and A. Dicks]



Σχήμα 2.4: Αντιδράσεις ηλεκτροδίου και φόρτιση ηλεκτρικού ρεύματος σε μια κυψέλη καυσίμου με αλκαλικό ηλεκτρολύτη.

2.2 Σύγκριση Με Την Κλασσική Στοιχείοθεσια Μετατροπής Ενεργείας

Όπως έχει ήδη ειπωθεί, οι κυψέλες καυσίμου είναι διατάξεις που μετατρέπουν την ενέργεια της αντίδρασης του καυσίμου και του οξειδωτικού απευθείας σε ηλεκτρική, χωρίς την ενδιάμεση παραγωγή θερμότητας. Αντίθετα στις συμβατικές τεχνολογίες μετατροπής ενέργειας, έχουμε αρχικά καύση του καυσίμου με O_2 , η οποία θα αποδώσει την χημική ενέργεια υπό μορφή θερμότητας. Κατόπιν η ενέργεια αυτή μετατρέπεται σε μηχανική με τη χρήση θερμικών μηχανών. Σημειωτέον, ότι μια τέτοια μετατροπή υπόκειται σε περιορισμούς απόδοσης τύπου Carnot, που καθορίζονται από την διαφορά T_1 - T_2 μεταξύ της διαθέσιμης θερμής και ψυχρής δεξαμενής (σχήμα 2.5), σύμφωνα με την σχέση:

 $ε = (T_1 - T_2)/T_1$, όπου ε: απόδοση της θερμικής μηχανής



Σχήμα 2.5: Παράσταση καθορισμού συντελεστή αποδόσεως θερμικής μηχανής.

Οι περιορισμοί αυτοί υποβαθμίζουν την απόδοση μετατροπής της θερμότητας σε μηχανικό έργο σε ένα επίπεδο του 20-40%. Εάν μάλιστα συνυπολογίσουμε και τις απώλειες (10-20%) των γεννητριών για την μετατροπή της μηχανικής ενέργειας σε ηλεκτρική, τότε μια κλασική στοιχειοθεσία μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική θα περιορίζεται τελικώς σε αποδόσεις του 15-30%. Οι κυψέλες καυσίμου δεν υπόκεινται σε περιορισμούς Carnot (δεν υπάρχουν κρούσεις μορίων, παρά μόνο

ΜΕΛΕΤΗ ΚΥΨΕΛΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΑΚΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ – ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ – ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ

μεταφορά ηλεκτρονίων) και μπορούν να λειτουργήσουν θεωρητικά σε επίπεδα αποδόσεων γύρω στο 70%.



Σχήμα 2.6: Σύγκριση κλασσικής στοιχειοθεσίας μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική με την κυψέλη καυσίμου.

2.3 Τύποι Κύψελων Καυσιμών

Τα δυο κύρια προβλήματα που συναντώνται στις κυψέλες καυσίμου είναι:

- > ο μικρός ρυθμός αντίδρασης (ανοδικής και καθοδικής) και
- > το γεγονός ότι το υδρογόνο δεν είναι εύκολα διαθέσιμο αέριο.

Για να αντιμετωπιστούν αυτά τα προβλήματα έχουν δοκιμαστεί πολλοί διαφορετικοί τύποι κυψελών καυσίμου. Οι διαφορετικοί τύποι προσδιορίζονται από τον ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται, ενώ υπάρχουν και άλλες βασικές διαφορές μεταξύ τους. Γενικά υπάρχουν έξι διαφορετικές κατηγορίες κυψελών. Παρακάτω γίνεται μια σύντομη περιγραφή των διαφόρων τύπων κυψελίδων καυσίμου.

ΜΕΛΕΤΗ ΚΥΨΕΛΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΑΚΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ – ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ – ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ



Σχήμα 2.7: Διάφοροι τύποι κυψελών καυσίμου

Η κυψέλη καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) κυριαρχεί ως μία από τις πιο απλές κυψέλες καυσίμου. Ο ηλεκτρολύτης είναι ένα στέρεο πολυμερές με πρωτονιακή αγωγιμότητα. Η χημεία είναι ίδια με την κυψέλη ενός όξινου ηλεκτρολύτη που περιγράφηκε στο σχήμα 2.3. Με ένα στερεό και ακίνητο ηλεκτρολύτη ένα τέτοιο κελί είναι δομικά σταθερό.

Αυτές οι κυψέλες λειτουργούν σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες, οπότε το πρόβλημα των μικρών ρυθμών αντιδράσεων αντιμετωπίζεται με τη χρήση κατάλληλων καταλυτών και ηλεκτροδίων. Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται συνήθως είναι πλατίνα, με αποτέλεσμα το κόστος κατασκευής του ηλεκτροκαταλύτη να αποτελεί ένα μεγάλο μέρος του κόστους του κελιού. Θα πρέπει να χρησιμοποιείται αρκετά καθαρό υδρογόνο, είτε απευθείας, είτε ως προϊόν από κάποια αντίδραση αναμόρφωσης [Larminie, J. and A. Dicks].

Μια θεωρητική λύση στην τροφοδοσία του υδρογόνου είναι η χρήση της μεθανόλης ως καύσιμο. Τέτοιες κυψέλες ονομάζονται κυψέλες καυσίμου απευθείας μετατροπής της μεθανόλης. Το «απευθείας» δηλώνει τη χρήση της μεθανόλης ως καύσιμο, όπως είναι στην υγρή της μορφή, σε αντίθεση με την εξαγωγή του υδρογόνου από τη μεθανόλη με μια από τις διάφορες μεθόδους που έχουν αναπτυχθεί. Δυστυχώς αυτές οι κυψέλες έχουν μικρές ηλεκτρικές ισχύ, αλλά παρόλα αυτά ακόμη και σε χαμηλή ισχύ υπάρχουν πολλές δυνατές εφαρμογές στη ραγδαία αναπτυγμένη περιοχή του εξοπλισμού φορητών

$\underline{\mathsf{Mereth}\,Ky\psieah}\Sigma\,\Pi p\Omega toniakh\Sigma\,Membranh\Sigma-Ky\psieae\Sigma\,Kay\Sigma imoy-BasikeS\,Apxe\Sigma$

ηλεκτρονικών μηχανημάτων. Αυτές οι κυψέλες στο κοντινό μέλλον τουλάχιστον, πρόκειται να είναι πολύ μικρής ισχύος και θα χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές που απαιτούν αργή και σταθερή κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας για μεγάλες περιόδους [Larminie, J. and A. Dicks].

Παρόλο που οι κυψέλες PEM χρησιμοποιήθηκαν στο πρώτο επανδρωμένο διαστημόπλοιο, η αλκαλική κυψέλη καυσίμου (AFC) χρησιμοποιήθηκε στα σκάφη Apollo και Shuttle Orbiter. Το πρόβλημα του μικρού ρυθμού αντίδρασης αντιμετωπίστηκε με τη χρήση υψηλού πορώδες ηλεκτροδίων και πλατίνας ως καταλύτη, και κάποιες φορές σε συνθήκες υψηλών πιέσεων. Παρόλο που ορισμένες ιστορικές αλκαλικές κυψέλες λειτουργούσαν στους 200 0 C, οι περισσότερες λειτουργούν κάτω από τους 100 0 C. Το κύριο πρόβλημά τους είναι ότι οι τροφοδοσίες του αέρα και του καυσίμου πρέπει να είναι απαλλαγμένες από το διοξείδιο του άνθρακα. Το ίδιο ισχύει αν χρησιμοποιείται καθαρό οξυγόνο ή υδρογόνο [Larminie, J. and A. Dicks].

Η κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέως (PAFC) ήταν η πρώτη κυψέλη που παράχθηκε σε εμπορικές ποσότητες. Πολλά 200 kW συστήματα, που κατασκευάστηκαν από τη διεθνή αρχή κυψελών καυσίμου, έχουν εγκατασταθεί σε Ευρώπη και Αμερική, καθώς επίσης και παρόμοια συστήματα από Ιαπωνικές εταιρείες. Πορώδη ηλεκτρόδια, πλατίνα για καταλύτης και υψηλές θερμοκρασίες (~ 220 0 C), χρησιμοποιούνται για να αυξήσουν το ρυθμό της αντίδρασης σε ένα καλό επίπεδο. Το πρόβλημα με την τροφοδοσία του υδρογόνου λύθηκε με την αναμόρφωση του φυσικού αερίου (μεγάλο ποσοστό μεθανίου) σε υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα, αλλά ο εξοπλισμός που απαιτείται προστίθεται στο κόστος, την πολυπλοκότητα και το μέγεθος του συστήματος της κυψέλης καυσίμου. Παρόλα αυτά, οι PAFC χρησιμοποιούν τη δομική απλότητα της κυψέλης καυσίμου για να παράγουν ένα αξιόπιστο και ανεξάρτητο ηλεκτρικό σύστημα [Larminie, J. and A. Dicks].

Η κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC) λειτουργεί σε θερμοκρασίες 600 - 1000 ⁰C. Αυτό σημαίνει ότι μπορούν να επιτευχθούν υψηλοί ρυθμοί αντίδρασης χωρίς τη χρήση ακριβών καταλυτών Επίσης, το φυσικό αέριο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί κατευθείαν ή «εσωτερικά αναμορφωμένα» μέσα στην κυψέλη καυσίμου, χωρίς την ανάγκη μονάδας διαχωρισμού. Αυτός ο τύπος κυψέλης έχει πολλά πλεονεκτήματα και ένα από αυτά είναι η απλή διάταξη. Ωστόσο, τα κεραμικά υλικά από τα οποία είναι φτιαγμένες οι κυψέλες αυτές είναι δύσκολα στη χρήση και ακριβά στην κατασκευή τους. Επίσης, χρειάζεται επιπλέον εξοπλισμός για να σχεδιαστεί ένα πλήρες σύστημα κυψέλης καυσίμου. Αυτός ο εξοπλισμός περιλαμβάνει προθερμαντές του αέρα και του καυσίμου. Τέλος, το σύστημα ψύξης αυτών των κυψελών είναι πιο πολύπλοκο και δυσλειτουργικό [Larminie, J. and A. Dicks].

Παρόλη τη λειτουργία των κυψελών SOFC πάνω από τους 1000 0 C, οι κυψέλες αυτές πάντα παραμένουν στη στερεή μορφή. Αυτό δεν ισχύει για τις κυψέλες καυσίμου λιωμένου άλατος ανθρακικού οξέως (MCFC), που έχουν τη χαρακτηριστική ιδιότητα του να χρησιμοποιούν το διοξείδιο του άνθρακα του αέρα για να λειτουργήσουν. Η υψηλή θερμοκρασία εξασφαλίζει καλό ρυθμό αντίδρασης με τη χρήση ενός φθηνού καταλύτη του νικελίου. Το νικέλιο, επίσης, αποτελεί την ηλεκτρική βάση του ηλεκτροδίου. Όπως και στην περίπτωση των SOFC, οι κυψέλες MCFC μπορούν να χρησιμοποιούν το μεθάνιο και το φυσικό αέριο (CO και H₂) απευθείας, χωρίς εξωτερικό αναμορφωτή. Ωστόσο, το πλεονέκτημα αυτό εξισορροπείται κάπως από τη φύση του ηλεκτρολύτη, δηλαδή το ζεστό και διαβρωτικό μείγμα από λίθιο, κάλιο και ανθρακικό νάτριο [Larminie, J. and A. Dicks].

3. ΑΠΟΔΟΣΗ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΝΟΙΚΤΟΥ ΚΥΚΛΩΜΑΤΟΣ

3.1 Ενεργεία και Ηλεκτρεγερτική Δύναμη (ΗΕΔ) Κυψελής Καυσιμού

Σε κάποιες συσκευές παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, είναι ξεκάθαρο ποια μορφή ενέργειας μετατρέπεται σε ηλεκτρική. Ένα καλό παράδειγμα είναι η ανεμογεννήτρια, που φαίνεται στο σχήμα 3.1. Η πηγή ενέργειας είναι η κινητική ενέργεια του αέρα, όταν ο αέρας κινείται ανάμεσα στα πτερύγια.



Σχήμα 3.1: Μια ανεμογεννήτρια. Η εισερχόμενη και εξερχόμενη μορφή ενέργειας από τη γεννήτρια

Σε μία κυψέλη καυσίμου, τέτοιες ενεργειακές εκτιμήσεις είναι δυσκολότερο να απεικονιστούν. Η ηλεκτρική ισχύς και ενέργεια υπολογίζονται εύκολα από τους γνωστούς τύπους:

Ωστόσο, η ενέργεια των χημικών στοιχείων που εισέρχονται και εξέρχονται στο σύστημα δεν καθορίζεται τόσο εύκολα. Το πρόβλημα είναι ότι η "χημική ενέργεια" δεν καθορίζεται απλά - και όροι όπως η ενθαλπία, η λειτουργία Helmholtz και η ελεύθερη ενέργεια Gibbs χρησιμοποιούνται.

Στην περίπτωση των κελιών καυσίμων, ο όρος "ελεύθερη ενέργεια Gibbs" είναι σημαντικός. Αυτό μπορεί να οριστεί ως η "ενέργεια διαθέσιμη για να εκτελεστεί εξωτερικό έργο, χωρίς να λαμβάνει υπ' όψιν το έργο από τις μεταβολές στην πίεση ή/και στον όγκο". Σε μία κυψέλη καυσίμου, το «εξωτερικό έργο» (*external work*) περιλαμβάνει τις μετακινήσεις ηλεκτρονίων γύρω από ένα εξωτερικό κύκλωμα. Όσον αφορά την ενθαλπία, αυτή είναι το άθροισμα της ελεύθερης ενέργειας Gibbs και της ενέργειας που συνδέεται με την εντροπία.

Όλες αυτές οι μορφές "χημικής ενέργειας" μοιάζουν με τη συνηθισμένη μηχανική «δυναμική ενέργεια» και αυτό εξηγείται με τους εξής δύο σημαντικούς λόγους.

Ο πρώτος είναι ότι το σημείο μηδενικής ενέργειας μπορεί να οριστεί σχεδόν οπουδήποτε. Όταν πρόκειται για χημικές αντιδράσεις, το ενεργειακό σημείο μηδέν ορίζεται κανονικά ως τα καθαρά στοιχεία στη φυσιολογική τους κατάσταση και σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (25°C, 0,1 MPa). Ο όρος «ελεύθερη ενέργεια Gibbs σχηματισμού, G_f, παρά ο όρος «ελεύθερη ενέργεια Gibbs» χρησιμοποιείται κατά την υιοθέτηση αυτής της σύμβασης. Ομοίως, χρησιμοποιείται ο όρος «ενθαλπία σχηματισμού», αντί για τον όρο «ενθαλπία». Για μία συνηθισμένη κυψέλη καυσίμου υδρογόνου, που λειτουργεί στις κανονικές συνθήκες πιέσεως και θερμοκρασίας (STP), το παραπάνω σημαίνει ότι η "ελεύθερη ενέργεια Gibbs σχηματισμού" των αντιδρώντων είναι μηδέν - μια χρήσιμη απλοποίηση.

Ο δεύτερος είναι ότι η μεταβολή στην ενέργεια είναι αυτή που θεωρείται σημαντική. Σε μία κυψέλη καυσίμου, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs σχηματισμού, ΔG_f , μας δίνει την ενέργεια που απελευθερώνεται. Αυτή η μεταβολή είναι η διαφορά μεταξύ της ελεύθερης ενέργειας Gibbs των προϊόντων και της ελεύθερης ενέργειας Gibbs των αντιδρώντων.

$$\Delta G_f = G_f$$
 των προϊόντων - G_f των αντιδρώντων

ή αλλιώς:

$$\Delta \overline{g_f} = \left(\overline{g_f}\right) H_2 O - \left(\overline{g_f}\right) H_2 - \frac{1}{2} \left(\overline{g_f}\right) O_2$$

όπου με το σύμβολο "-" πάνω από μικρό γράμμα θεωρούνται αυτές οι ποσότητες ανά mole. [1]

Αυτή η εξίσωση φαίνεται ακριβής και αρκετά απλή. Εντούτοις, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs σχηματισμού δεν είναι σταθερή και αλλάζει με τη θερμοκρασία και την κατάσταση (υγρό ή αέριο). Στον πίνακα 3.1 δίνεται η Δg_f για τη βασική αντίδραση της κυψέλης καυσίμου υδρογόνου σε διαφορετικές συνθήκες.:

$$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$$

Φάση νερού που παράγεται	Θερμοκρασία (°C)	$\Delta \overline{g}_f$ (kJmol ⁻¹)
υγρό	25	-237.2
υγρό	80	-228.2
αέριο	80	-226.1
αέριο	100	-225.2
αέριο	200	-220.4
αέριο	400	-210.3
αέριο	600	-199.6
αέριο	800	-188.6
αέριο	1000	-177.4

Πίνακας 3.1: Δg_f της αντίδρασης H₂ + 1/2O₂ \rightarrow H₂O σε διαφορετικές θερμοκρασίες

Στην περίπτωση της κυψέλης καυσίμου υδρογόνου, δύο ηλεκτρόνια περνούν γύρω από το εξωτερικό κύκλωμα για κάθε μόριο νερού που παράγεται και κάθε μόριο του υδρογόνο που καταναλώνεται. Έτσι, για ένα mole υδρογόνου που χρησιμοποιείται, 2N ηλεκτρόνια περνούν γύρω από το εξωτερικό κύκλωμα, όπου N ο αριθμός Avogadro. Εάν –e είναι το φορτίο ενός ηλεκτρονίου, τότε το φορτίο που ρέει είναι:

-2Ne = -2F coulombs,

όπου F η σταθερά Faraday, ή το φορτίο ενός γραμμομορίου (gmole ή mole) ηλεκτρονίων.

Moles – g mole kai kg mole

Το mole είναι ένα μέτρο του "ποσού" μιας ουσίας που λαμβάνει υπόψη τη μοριακή μάζα της. Η μοριακή μάζα του H₂ είναι 2,0 amu, έτσι 1 gmole είναι 2,0 g και 1 kgmole είναι 2,0 kg. Ομοίως, το μοριακό βάρος του H₂O είναι 18 amu, έτσι 18 g είναι 1gmole ή 18 kg είναι 1 kgmole. Το gmole, παρόλο την αναφορά του SI για kg, είναι το πιο σύνηθες που χρησιμοποιείται και ο ανεπίσημος ορισμός για το ότι mole σημαίνει gmole.

Ένα mole οποιασδήποτε ουσίας, έχει τον ίδιο αριθμό μορίων, $6,022*10^{23}$ που καλείται αριθμός Avogadro. Το σύμβολό του είναι το N ή N_a.

Ένα mole ηλεκτρονίων είναι $6,022*10^{23}$ ηλεκτρόνια. Το φορτίο τους είναι N*e, όπου e το φορτίο ενός ηλεκτρονίου και είναι $1,602*10^{-19}$ C. Αυτή η ποσότητα καλείται σταθερά Faraday και συμβολίζεται με το γράμμα F.

Ισχύει: $F = N^*e = 96485 C$

Εάν *Ε* είναι η τάση της κυψέλης καυσίμου, τότε το ηλεκτρικό έργο που παράγεται με την κίνηση των ηλεκτρονίων γύρω από το κύκλωμα είναι:

Ηλεκτρικό Έργο =
$$φ$$
ορτίο *τάση = -2FE joules

Εάν το σύστημα είναι αντιστρέψιμο (ή δεν έχει καμία απώλεια), το ηλεκτρικό έργο που παράγεται θα είναι ίσο με την ελεύθερη ενέργεια Gibbs Δg_f που απελευθερώνεται. Έτσι :

$$\Delta g_{f} = -2FE$$
 (μονάδα μέτρησης σε J)

Κατά συνέπεια

$$E = \frac{-\Delta g_f}{2F}$$
[3.1]

Αυτή η θεμελιώδης εξίσωση δίνει την ηλεκτρεγερτική δύναμη (ΗΕΔ) ή το αντιστρεπτό δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος της κυψέλης καυσίμου υδρογόνου. Για παράδειγμα μία κυψέλη που λειτουργεί στους 200 ⁰C και έχει $\Delta g_f = -220$ KJ, το αντιστρεπτό δυναμικό ανοικτού κυκλώματος θα είναι:

$$E = \frac{220,000}{2 \times 96,485} = 1.14V$$

Από την παραπάνω σχέση προκύπτει ό,τι όταν E > 0 τότε $\Delta G < 0$, που σημαίνει ότι η συνολική αντίδραση (1) λαμβάνει χώρα αυθόρμητα όπως έχει γραφτεί από τα αριστερά προς τα δεξιά.

Η εξίσωση 3.1 που περιγράφει για το αντιστρεπτό δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος της κυψέλης καυσίμου υδρογόνου μπορεί να εφαρμοστεί επίσης και σε άλλες αντιδράσεις και εκφράζεται ως εξής:

$$E = \frac{-\Delta g_f}{zF}$$

, όπου το z είναι ο αριθμός ηλεκτρονίων που μεταφέρονται για κάθε μόριο καυσίμου. [Larminie, J. and A. Dicks]

3.2 Απολόση και Δύναμικό Κυψελής Καυσιμού

Αν μπορούσαμε να διεξάγουμε τις αντιδράσεις κατά τρόπο απολύτως αντιστρεπτό, δηλαδή αν το δυναμικό του κελιού ήταν ακριβώς ίσο με το δυναμικό ισορροπίας (το μέγιστο δυναμικό που μπορεί να αναπτυχθεί μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων), τότε όλη η ΔG της αντιδράσεως θα μετατρεπόταν σε

ΜΕΛΕΤΗ ΚΥΨΕΛΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΑΚΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ – ΑΠΟΔΟΣΗ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΝΟΙΚΤΟΥ ΚΥΚΛΩΜΑΤΟΣ

ηλεκτρική ενέργεια και θα ήταν ίση με –nFVrev. Σ'αυτήν την ιδανική λοιπόν περίπτωση η απόδοση της κυψέλης θα οριζόταν ως:

και θα ήταν 100%.

Δεδομένου ότι μια κυψέλη καυσίμου χρησιμοποιεί υλικά που συνήθως καίγονται για να απελευθερώσουν την ενέργειά τους, θα ήταν πιο συνετό η σύγκριση της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται με τη θερμότητα που θα παραγόταν από την καύση των καυσίμων. Αυτό καλείται μερικές φορές θερμαντική αξία (θερμογόνος δύναμη), αν και μια ακριβέστερη περιγραφή είναι η μεταβολή "στην ενθαλπία σχηματισμού". Το σύμβολό του είναι Δh_f . Όπως και με την ελεύθερη ενέργεια Gibbs, η σύμβαση είναι ότι η Δh_f είναι αρνητική όταν απελευθερώνεται ενέργεια. Έτσι για να συγκριθεί με άλλες τεχνολογίες χρήσης καυσίμου, η απόδοση της κυψέλης καυσίμου ορίζεται συνήθως ως:

$$\frac{\eta \lambda ε \kappa τρική εν έργεια που αράγεται ανά mole καυσίμου}{-\Delta \overline{h_f}}$$
[3.2]

Εντούτοις, ακόμη και αυτό δεν είναι διατυπωμένο χωρίς ασάφειες, δεδομένου ότι υπάρχουν δύο διαφορετικές τιμές που μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε για την Δh_f. Για την καύση του υδρογόνου, έχουμε:

 $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$ (steam) $\Delta \overline{h_f} = -241,83 K Jmol^{-1}$

, ενώ εάν το παραγόμενο νερό συμπυκνωθεί πάλι σε υγρό, η αντίδραση είναι:

$$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$$
 (liquid)
 $\Delta \overline{h_f} = -285, 84 K J mol^{-1}$

Η διαφορά μεταξύ αυτών των δύο τιμών για την Δh_f (44,01 kJmol⁻¹) είναι η μοριακή ενθαλπία της εξάτμισης (μοριακή λανθάνουσα θερμότητα) του νερού. Η υψηλότερη τιμή ονομάζεται "υψηλότερη θερμογόνος δύναμη" (HHV) και η χαμηλότερη, αρκετά λογικά, η "χαμηλότερη θερμογόνος δύναμη" (LHV). Οποιαδήποτε αναφορά στην απόδοση θα πρέπει να διευκρινίζει εάν αφορά την υψηλότερη ή χαμηλότερη θερμογόνο δύναμη. Εάν αυτές οι πληροφορίες δεν δίνονται, πιθανώς θα χρησιμοποιηθεί η LHV, δεδομένου ότι θα δώσει μία τιμή μεγαλύτερης απόδοσης. Μπορούμε τώρα να δούμε ότι υπάρχει ένα όριο στην απόδοση, εάν αυτό καθοριστεί όπως στην εξίσωση 3.2. Η μέγιστη διαθέσιμη ηλεκτρική ενέργεια είναι ίση με την αλλαγή στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs, έτσι:

Μέγιστη πιθανή απόδοση=
$$\frac{\Delta \overline{g_f}}{\Delta \overline{h_f}} \times 100\%$$

Αυτό το μέγιστο όριο απόδοσης είναι μερικές φορές γνωστό ως "θερμοδυναμική απόδοση". Ο πίνακας 3.2 δίνει τις τιμές του ορίου απόδοσης, σχετικά με την HHV, για ένα κελί καυσίμου υδρογόνου. Δίνεται επίσης, η μέγιστη τάση από την εξίσωση 3.1. [Larminie, J. and A. Dicks]

Πίνακας 3.2: Δg_f , μέγιστη ΗΕΔ (ή αντιστρεπτό δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος) και όριο απόδοσης (HHV) για κυψέλες καυσίμου Η₂

Σχηματισμός του νερού που παράγεται	Θερμοκρα σία °C	$\Delta \overline{g_f}$ kJmol ¹	Max EMF V	Efficiency limit %
υγρό	25	-237.2	1.23	83
υγρό	80	-228.2	1.18	80
αέριο	100	-225.2	1.17	79
αέριο	200	-220.4	1.14	77
αέριο	400	-210.3	1.09	74
αέριο	600	-199.6	1.04	70
αέριο	800	-188.6	0.98	66
αέριο	1000	-177.4	0.92	62



Σχήμα 3.2: Μέγιστη απόδοση κυψέλης Η₂ σε ΚΣ, όσον αφορά την υψηλότερη θερμογόνο δύναμη.

Οι γραφικές παραστάσεις στο σχήμα 3.2 αποδεικνύουν πως αυτές οι τιμές ποικίλλουν με τη θερμοκρασία και πως συγκρίνονται με το "όριο Carnot". Δύο σημαντικά σημεία πρέπει να σημειωθούν:

- αν και η γραφική παράσταση και ο πίνακας θα πρότειναν ότι οι χαμηλότερες θερμοκρασίες είναι καλύτερες, οι απώλειες τάσης που συζητούνται στο επόμενο κεφάλαιο είναι σχεδόν πάντα λιγότερες στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Έτσι, στην πράξη τα δυναμικά των κελιών καυσίμου είναι συνήθως υψηλότερα στις υψηλότερες θερμοκρασίες
- Αντίθετα με τις δηλώσεις που γίνονται συχνά από τους υποστηρικτές τους, τα κελιά καυσίμου ΔΕΝ ΕΧΟΥΝ πάντα ένα υψηλότερο όριο απόδοσης από τις θερμικές μηχανές

Είναι σαφές από τον Πίνακα 3.2 ότι υπάρχει μια σύνδεση μεταξύ της μέγιστης ΗΕΔ μιας κυψέλης και της μέγιστης απόδοσής της. Το δυναμικό λειτουργίας μιας κυψέλης μπορεί επίσης πολύ εύκολα να σχετιστεί με την απόδοσή της. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την αναπροσαρμογή της εξίσωσης 3.1. Εάν όλη η ενέργεια από την κυψέλη καυσίμου υδρογόνου, η "θερμογόνος δύναμη" ή ενθαλπία σχηματισμού, μετασχηματίζονταν σε ηλεκτρική ενέργεια, τότε η ΗΕΔ θα ήταν:

$$E = \frac{-\Delta g_f}{2F}$$

= 1,48 V εάν χρησιμοποιούνταν η ΗΗV

$\acute{\eta}=1,25$ V εάν χρησιμοποιούνταν η LHV

Αυτές είναι οι τάσεις που θα λαμβάνονταν από ένα 100% αποδοτικό σύστημα, σε σχέση με το HHV ή το LHV. Επομένως, η πραγματική απόδοση της κυψέλης είναι το πραγματικό δυναμικό λειτουργίας διαιρούμενο με αυτές τις τιμές, ή αλλιώς:

Απόδοση κελιού =
$$\frac{V_C}{1,48}$$
100% (σε σχέση με HHV)

Εντούτοις, στην πράξη διαπιστώνεται ότι δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί όλο το καύσιμο που τροφοδοτείται σε μία κυψέλη καυσίμου. Κάποια ποσότητα θα περάσει χωρίς να αντιδράσει. Ένας συντελεστής χρησιμοποίησης καυσίμου μπορεί να οριστεί ως:

$$\mu_{f} = \frac{\mu \acute{\alpha} ζ α καυσίμου που αντέδρασε στο κελί}{\mu \acute{\alpha} ζ α καυσίμου που εισήθε στο κελί}$$

Αυτό είναι ισοδύναμο με την αναλογία του ρεύματος κυψέλης καυσίμου και του ρεύματος που θα λαμβάνονταν εάν όλα τα καύσιμα αντιδρούσαν. Η απόδοση της κυψέλης καυσίμου επομένως δίνεται ως:

Απόδοση,
$$n = \mu_f \frac{V_C}{1,48}$$
100%

Αντίστοιχα χρησιμοποιείται ο αριθμός 1,25 εάν πρόκειται για την LHV αντί για 1,48. Μια καλή εκτίμηση για το μ_f είναι το 0,95, το οποίο επιτρέπει τον υπολογισμό της απόδοσης μιας κυψέλης καυσίμου από την πολύ απλή μέτρηση της τάσης της. Ωστόσο, μπορεί να είναι πολύ λιγότερη σε μερικές περιστάσεις, όπως στην περίπτωση χρησιμοποίησης μεθανόλης ως αναγωγικό υλικό. [Larminie, J. and A. Dicks]

3.3 H epiapash the mieshe kai the sygkentroshe aerioy

3.3.1 Η εξίσωση Nernst

Στην παράγραφο 3.1 σημειώσαμε ότι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs μεταβάλλεται σε μια χημική αντίδραση ανάλογα με τη θερμοκρασία. Εξίσου σημαντικές, εντούτοις πιο σύνθετες, είναι οι μεταβολές στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs με την πίεση και τη συγκέντρωση του αντιδραστηρίου.

Εξετάζοντας μια γενική αντίδραση, όπως

$$jJ + Kk \rightarrow mM$$
 [3.3]

όπου *j* είναι ο αριθμός των moles του αντιδρώντος J, k ο αριθμός των moles του αντιδρώντος K και *m* ο αριθμός των moles του προϊόντος M. Κάθε ένα από τα αντιδρώντα και προϊόντα έχουν μια σχετική "ενεργότητα". Αυτή η "ενεργότητα" καθορίζεται από τα σύμβολα α, α_j και α_K για τα αντιδρώντα και α_M η ενεργότητα του προϊόντος. Εντούτοις, στην περίπτωση των αερίων που συμπεριφέρονται ως "ιδανικά αέρια", η ενεργότητα μπορεί να εκφραστεί ως:

Ενεργότητα,
$$\alpha = \frac{P}{P^0}$$

όπου το P είναι η πίεση ή η μερική πίεση του αερίου και P° είναι η "κανονική" πίεση, 0,1 MPa. Δεδομένου ότι οι κυψέλες καυσίμου είναι γενικά αντιδραστήρες αερίου, αυτή η απλή εξίσωση είναι πολύ χρήσιμη. Μπορούμε να πούμε ότι η ενεργότητα είναι ανάλογη της μερικής πίεσης. Στην περίπτωση των διαλυμένων χημικών ουσιών, η ενεργότητα συνδέεται με τη μοριακή συγκέντρωση του διαλύματος. Η περίπτωση του νερού που παράγεται στις κυψέλες καυσίμου είναι κάπως δύσκολη, δεδομένου ότι αυτό μπορεί να είναι είτε ως ατμό είτε ως υγρό. Για τον ατμό, μπορούμε να πούμε ότι:

$$a_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^0}$$

όπου $P_{H_2O}^0$ είναι η πίεση ατμού στη σχετική θερμοκρασία. Αυτό βρίσκεται από τους πίνακες ατμού. Στην περίπτωση που παράγεται το νερό στην υγρή φάση, τότε μπορούμε να υποθέσουμε ότι η ενεργότητα του νερού ισούται με ένα ($a_{H_2O} = 1$).

Οι ενεργότητες των αντιδρώντων και προϊόντων αλλάζουν τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs μιας αντίδρασης. Χρησιμοποιώντας θερμοδυναμικούς ορισμούς μπορεί να φανεί ότι σε μια χημική αντίδραση, όπως αυτή που φαίνεται στην εξίσωση 3.3, ισχύει:

$$\Delta \overline{g_f} = \Delta \overline{g_f}^0 - RT \ln \left(\frac{\alpha_J^j \cdot \alpha_K^k}{\alpha_M^m} \right)$$

21

όπου Δg_f είναι η μεταβολή στην μοριακή ελεύθερη ενέργεια Gibbs σχηματισμού σε κανονική πίεση. Παρόλο που η εξίσωση αυτή φαίνεται πολύπλοκη είναι χρήσιμη και καθόλου δύσκολη. Στην περίπτωση της κυψέλης καυσίμου υδρογόνου:

$$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$$

η εξίσωση γίνεται:

$$\Delta \overline{g_f} = \Delta \overline{g_f}^0 - RT \ln \left(\frac{\alpha_{H_2} \cdot \alpha_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{\alpha_{H_2 O}} \right)$$

,όπου $\Delta \overline{g}_{f}^{-0}$ είναι η ποσότητα που δίνεται στους Πίνακες 3.1 και 3.2. Μπορούμε να δούμε ότι εάν η ενεργότητα των αντιδρώντων αυξάνεται, η $\Delta \overline{g}_{f}$ γίνεται πιο αρνητική, δηλαδή απελευθερώνεται περισσότερη ενέργεια. Αφ' ετέρου, εάν η ενεργότητα του προϊόντος αυξάνεται, η $\Delta \overline{g}_{f}$ αυξάνεται, δηλαδή γίνεται λιγότερο αρνητική, οπότε απελευθερώνεται λιγότερη ενέργεια. Χρησιμοποιώντας την παραπάνω σχέση και την εξίσωση 3.1 παίρνουμε:

$$E = \frac{-\Delta \overline{g_{f}}^{0}}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{H_{2}}a_{O_{2}}^{\frac{1}{2}}}{a_{H_{2}O}} \right)$$

= $E^{0} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{H_{2}}a_{O_{2}}^{\frac{1}{2}}}{a_{H_{2}O}} \right)$ [3.4]

, όπου E^0 είναι η HEΔ σε κανονική πίεση και είναι ο αριθμός που δίνεται στη στήλη 4 του Πίνακα 3.2. Η εξίσωση δείχνει με ακρίβεια το πώς η αύξηση της ενεργότητας των αντιδρώντων αυξάνει την τάση. [Larminie, J. and A. Dicks]

Η εξίσωση 3.4 και οι παραλλαγές της που φαίνονται παρακάτω, δίνουν την ΗΕΔ σε σχέση με την ενεργότητα του αντιδρώντος ή του προϊόντος και είναι γνωστές ως εξισώσεις Nernst. Η ΗΕΔ που υπολογίζεται από τέτοιες εξισώσεις είναι γνωστή ως "Δυναμικό Nernst" και είναι το αντιστρεπτό δυναμικό κυψέλης, που θα υπήρχε σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Η λογαριθμική λειτουργία που περιλαμβάνει τα αντιδρώντα, μας επιτρέπει να χρησιμοποιήσουμε τους κανονικούς κανόνες των λογαριθμικών λειτουργιών όπως:

$$\ln(\frac{a}{b}) = \ln(a) - \ln(b) \quad \text{kal} \quad \ln(\frac{c^2}{d^{\frac{1}{2}}}) = 2\ln(c) - \frac{1}{2}\ln(d)$$

Αυτό διευκολύνει το χειρισμό της εξίσωσης 3.4, για να πάρουμε την επίδραση των διαφορετικών παραμέτρων. Για παράδειγμα, στην αντίδραση:

$$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$$
 (ατμός)

σε υψηλές θερμοκρασίες (όπως σε ένα στερεού οξειδίου κελί καυσίμου (SOFC) στους 1000 °C), μπορούμε να υποθέσουμε ότι ο ατμός συμπεριφέρεται σαν ιδανικό αέριο, οπότε:

$$a_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{P^0}, \quad a_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{P^0}, \quad a_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{P^0}$$

Τότε, η εξίσωση 3.4 γίνεται:

$$E = E^{0} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{\frac{P_{H_{2}}}{P^{0}} (\frac{P_{O_{2}}}{P^{0}})^{\frac{1}{2}}}{\frac{P_{H_{2}O}}{P^{0}}} \right)$$

Εάν όλες οι πιέσεις εκφράζονται σε bar, τότε $P^0=1$ και η εξίσωση απλοποιείται:

$$E = E^{0} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_{2}} \cdot P_{O_{2}}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_{2}O}} \right) [3.5]$$

Σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις οι πιέσεις στην εξίσωση 3.5 θα είναι μερικές πιέσεις, δηλαδή τα αέρια θα είναι μέρος ενός μίγματος. Για παράδειγμα, το αέριο υδρογόνου θα είναι μέρος ενός μίγματος H₂ και CO₂ από έναν αναμορφωτή καυσίμων, μαζί με τον ατμό που παράγεται. Το οξυγόνο σχεδόν πάντα θα είναι μέρος του αέρα. Είναι, επίσης, σύνηθες φαινόμενο η πίεση να είναι ίδια τόσο στην κάθοδο όσο και στην άνοδο. Εάν αυτή η πίεση του συστήματος είναι P, τότε μπορούμε να πούμε ότι:

$$P_{H_2} = aP$$
$$P_{O_2} = \beta P$$
$$P_{H_2O} = \delta P$$

όπου το α, το β και το δ είναι σταθερές ανάλογα με τις μοριακές μάζες και συγκεντρώσεις του H₂, του O₂ και του H₂O. Η εξίσωση 3.5 έπειτα γίνεται:

$$E = E^{0} + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{a \cdot \beta^{\frac{1}{2}}}{\delta}P^{\frac{1}{2}}\right)$$
$$= E^{0} + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{a \cdot \beta^{\frac{1}{2}}}{\delta}\right) + \frac{RT}{4F} \ln\left(P\right) \quad [3.6]$$

Οι δύο εξισώσεις 3.5 και 3.6 είναι μορφές της εξίσωσης Nernst. Παρέχουν μια θεωρητική βάση και μια ποσοτική ένδειξη για έναν μεγάλο αριθμό μεταβλητών στο σχεδιασμό και στη λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου. [Larminie, J. and A. Dicks]

3.3.2 Μερική πίεση Υδρογόνου

Το υδρογόνο μπορεί να τροφοδοτηθεί καθαρό ή ως μέρος ενός μείγματος. Εάν αντικαταστήσουμε την πίεση του υδρογόνου από την εξίσωση 3.4 προκύπτει:

$$E = E^{0} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{0_{2}}}{P_{H_{2}}} \right) + \frac{RT}{2F} \ln \left(P_{H_{2}} \right)$$

Έτσι, εάν η μερική πίεση αλλάζει, έστω από P_1 σε P_2 bar, με σταθερές τις P_{O_2} και P_{H_2O} , τότε το δυναμικό θα είναι:

$$\Delta V = \frac{R T}{2 F} \ln \left(P_2 \right) - \frac{R T}{2 F} \ln \left(P_1 \right)$$
$$= \frac{R T}{2 F} \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$
[3.7]

3.3.3 Μερική πίεση Οξυγόνου

Μια παρόμοια επίδραση εμφανίζεται κατά τη μελέτη της αλλαγής του αέρα από το οξυγόνο. Πράγματι, ακολουθώντας την ίδια συλλογική με παραπάνω, εάν η μερική πίεση του οξυγόνου αλλάζει, έστω από P_1 σε P_2 bar, με σταθερές τις P_{H_2} και P_{H_2O} , τότε το δυναμικό θα είναι:

$$\Delta V = \frac{R T}{4 F} \ln \left(P_2 \right) - \frac{R T}{4 F} \ln \left(P_1 \right) = \frac{R T}{4 F} \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \qquad [3.8]$$

Για μεταβολή της μερικής πίεσης του οξυγόνου από 0,21 έως 1,0, με όλους τους άλλους παράγοντες να διατηρούνται σταθεροί, έχουμε:

$$\Delta V = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{1,0}{0,21}\right)$$

Για μία κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) στους 80°C αυτό θα έδινε:

$$\Delta V = 0,012 V$$

Στην πραγματικότητα, τα αναφερόμενα αποτελέσματα (Prater, 1990) δίνουν μια πολύ μεγαλύτερη αλλαγή, 0,05 V, που είναι ένα χαρακτηριστικό αποτέλεσμα. Αυτό επίσης οφείλεται στη βελτιωμένη απόδοση της καθόδου κατά τη χρήση του οξυγόνου, που μειώνει έτσι τις απώλειες της τάσης του συστήματος.

Στα περισσότερα σημεία αυτού του κεφαλαίου έχουν αναφερθεί ή έχουν δοθεί εξισώσεις για την ΗΕΔ μιας κυψέλης ή το αντιστρεπτό δυναμικό του ανοιχτού κυκλώματος. Στην πράξη, το δυναμικό λειτουργίας είναι μικρότερο από αυτό που δίνουν οι εξισώσεις και σε μερικές περιπτώσεις πολύ μικρότερο. Αυτό οφείλεται στις απώλειες ή αναστρεψιμότητες, κάτι που αναλύετε με ιδιαίτερη προσοχή στο επόμενο κεφάλαιο. [Larminie, J. and A. Dicks]

4. ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΚΛΕΙΣΤΟΥ ΚΥΚΛΩΜΑΤΟΣ

4.1 ΜΕΛΕΤΗ ΜΙΑΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Η λειτουργικότητα μιας κυψέλης καυσίμου περιγράφεται από τα διαγράμματα τάσης – έντασης. Το δυναμικό μιας κυψέλης δίνεται από τη σχέση:

Vcell =
$$E_{(+)} - E_{(-)}$$

όπου $E_{(+)}$, $E_{(-)}$ είναι τα δυναμικά της καθόδου και της ανόδου αντίστοιχα.

Μια τυπική απόδοση - λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 4.1: Τυπικό διάγραμμα καμπύλης τάσης – έντασης κατά τη λειτουργία κυψέλης καυσίμου τύπου PEM [Larminie, J. and A. Dicks]

Το σχήμα 4.1 παρουσιάζει την απόδοση μιας χαρακτηριστικής μονοκύτταρης λειτουργίας για 70 °C, σε κανονική πίεση αέρα. Τα βασικά σημεία που παρατηρούνται σε αυτήν την γραφική παράσταση της τάσης της κυψέλης ως προς την πυκνότητα ρεύματος, είναι τα ακόλουθα:

- ακόμη και το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος είναι μικρότερο από την θεωρητική τιμή
- > υπάρχει μια γρήγορη αρχική πτώση στο δυναμικό
- > το δυναμικό πέφτει λιγότερο γρήγορα και περισσότερο γραμμικά
- υπάρχει μερικές φορές μια υψηλότερη πυκνότητα ρεύματος στην οποία το δυναμικό μειώνεται γρήγορα

4.2 ΑΠΩΛΕΙΕΣ ΣΤΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΜΙΑΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Η διαφορά μεταξύ του πραγματικού δυναμικού μιας κυψέλης σε μια δεδομένη πυκνότητα ρεύματος και του αντιστρεπτού δυναμικού καλείται υπέρταση. Η θερμοδυναμική αποδοτικότητα αλλά και η οικονομική βιωσιμότητα των κυψελίδων καυσίμου PEM, εξαρτώνται από την ελαχιστοποίηση της συνολικής πόλωσης των κυψελών και αυτό απαιτεί μια καλή κατανόηση των διάφορων τύπων υπέρτασης, οι οποίοι περιορίζουν την απόδοση των κυψελών. Τέσσερις τύποι υπέρτασης είναι γνωστοί όπου ο συνδυασμός των οποίων μειώνει το δυναμικό, καθώς αυξάνεται η πυκνότητα ρεύματος:

- a) Υπέρταση ενεργοποίησης, η_a, που προκαλείται από την αργή ηλεκτροκατάλυση στη άνοδο και την κάθοδο. Αυτή προκαλείται από τη βραδύτητα των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται επάνω στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Ένα ποσοστό της τάσης που παράγεται χάνεται καθώς μετακινούνται ηλεκτρόνια από και προς το κάθε ηλεκτρόδιο. Αυτή η πτώση τάσης είναι ιδιαίτερα μη γραμμική.
- b) Υπέρταση Nernst, η₀, ως αποτέλεσμα της διάχυσης των αερίων ανόδου και καθόδου μέσω της πολυμερικής μεμβράνης. Αυτή η ενεργειακή απώλεια προκύπτει από τα "χαμένα" καύσιμα που περνούν μέσω του ηλεκτρολύτη, και, σε μια μικρότερη έκταση, από τη διεξαγωγή ηλεκτρονίων μέσω του ηλεκτρολύτη. Εκτός από την περίπτωση κυψελών καυσίμων απευθείας μετατροπής της μεθανόλης, η απώλεια καυσίμων και το ρεύμα είναι μικρό και η επίδρασή της υπέρτασης αυτής δεν είναι πολύ σημαντική. Ωστόσο, έχει αξιοσημείωτη επίπτωση στο δυναμικό ανοικτού κυκλώματος στις κυψέλες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών.
- c) Ωμική υπέρταση, η_Ω, που σχετίζεται με την ωμική αντίσταση του ηλεκτρολύτη και των δύο ηλεκτροδίων. Αυτή η πτώση τάσης είναι η αντίσταση στη ροή των ηλεκτρονίων μέσω του υλικού των ηλεκτροδίων και των διάφορων διασυνδέσεων, καθώς επίσης και η αντίσταση στη ροή των ιόντων μέσω του ηλεκτρολύτη. Αυτή η πτώση τάσης είναι ουσιαστικά ανάλογη ως προς την πυκνότητα ρεύματος, γραμμική και γι αυτό καλείται ωμικές απώλειες.
- d) Υπέρταση συγκέντρωσης, η_c, που σχετίζεται με φαινόμενα μεταφοράς. Ουσιαστικά, έχουμε αργή μεταφορά μάζας των αντιδρώντων. Προκύπτει από τη μεταβολή στη συγκέντρωση των αντιδρώντων στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, καθώς το καύσιμο καταναλώνεται. Η συγκέντρωση, όμως, επιδρά στο δυναμικό και έτσι αυτός ο τύπος αναστρεψιμότητας καλείται απώλεια συγκέντρωσης. Επειδή η μείωση της συγκέντρωσης είναι αποτέλεσμα μιας ανεπιτυχούς μεταφοράς αντιδρώντων στην επιφάνεια μεταφοράς. Το καύσιμο καταναλώνεται μιας ακώλειας συχνά καλείται, επίσης, απώλεια μεταφοράς μάζας. Τέλος, η υπέρταση συγκέντρωσης έχει και ένα τρίτο όνομα "Nernstian". [Larminie, J. and A. Dicks]

Αυτές οι τέσσερις κατηγορίες αναστρεψιμότητας εξετάζονται μία προς μία στα τμήματα που ακολουθούν.

4.3 ΑΠΩΛΕΙΕΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ

4.3.1 Η εξίσωση Tafel

Ως αποτέλεσμα των πειραμάτων περισσότερο, παρά τις θεωρητικές εκτιμήσεις, ο Tafel παρατήρησε και ανέφερε το 1905 ότι η υπέρταση στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου ακολουθούσε παρόμοια συμπεριφορά για μια μεγάλη ποικιλία ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Η συμπεριφορά αυτή παρουσιάζεται στο σχήμα 4.2. Δείχνει ότι εάν σχεδιαστεί μία γραφική παράσταση της υπέρτασης σε συνάρτηση με τον λογάριθμο (log) της πυκνότητας ρεύματος, τότε για τις περισσότερες τιμές υπέρτασης, το γράφημα προσεγγίζει μια ευθεία γραμμή. Τέτοια διαγράμματα υπέρτασης συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος καλούνται "Διαγράμματα Tafel" και παρουσιάζουν δύο χαρακτηριστικά γραφήματα.

Για τις περισσότερες τιμές υπέρτασης η τιμή της δίνεται από την εξίσωση:

$$\Delta V_{act} = a \log\left(\frac{i}{i_o}\right)$$

28

Αυτή η εξίσωση είναι γνωστή ως εξίσωση Tafel. Μπορεί να εκφραστεί με πολλές μορφές. Μια απλή παραλλαγή είναι η χρησιμοποίηση φυσικών λογαρίθμων αντί της βάσης 10.



Σχήμα 4.2: Tafel plots για αργές και γρήγορες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις

Αυτό δίνει:

$$\Delta V_{act} = A \ln\left(\frac{i}{i_o}\right)$$
 [4.1]

Η σταθερά Α είναι μεγαλύτερη για μια ηλεκτροχημική αντίδραση που είναι αργή, ενώ η σταθερά i_o είναι μεγαλύτερη για ταχύτερες αντιδράσεις. Η πυκνότητα ρεύματος i_o μπορεί να θεωρηθεί ως πυκνότητα ρεύματος στην οποία η υπέρταση ξεκινά από την τιμή 0. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η εξίσωση Tafel ισχύει μόνο όταν $i > i_o$. Αυτή η πυκνότητα ρεύματος i_o καλείται συνήθως πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής, όπως θα δούμε στην παράγραφο 4.3.2.

4.3.2 Οι σταθερές στην εξίσωση Tafel

Αν και η εξίσωση Tafel συνήχθη αρχικά από τα πειραματικά αποτελέσματα, έχει, επίσης, μια θεωρητική βάση. Μπορεί να αποδειχθεί (McDougall, 1976) ότι για μια κυψέλη καυσίμου υδρογόνου με

δύο ηλεκτρόνια που μεταφέρονται ανά γραμμομοριακή μάζα (mole), η σταθερά Α στην εξίσωση 4.1 δίνεται ως εξής:

$$A = \frac{RT}{2aF}$$
[4.2]

Η σταθερά α καλείται συντελεστής μεταφοράς φορτίου και είναι το ποσοστό της ηλεκτρικής ενέργειας που εφαρμόζεται και που χρησιμοποιείται στη μεταβολή της ταχύτητας μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Η τιμή της εξαρτάται από τη σχετική αντίδραση και το υλικό του ηλεκτροδίου, ωστόσο πρέπει να κυμαίνεται από 0 έως 1.0. Για το ηλεκτρόδιο υδρογόνου, η τιμή της είναι περίπου 0.5 για μια μεγάλη γκάμα υλικών ηλεκτροδίων (Davies, 1967). Στο ηλεκτρόδιο οξυγόνου ο συντελεστής μεταφοράς φορτίου παρουσιάζει μεγαλύτερη διακύμανση, ωστόσο κυμαίνεται μεταξύ 0.1 και 0.5 περίπου, στις περισσότερες περιπτώσεις. Με λίγα λόγια, η επίδραση διαφόρων υλικών ηλεκτροδίων

Σύμφωνα με την εξίσωση 4.2 διαπιστώνουμε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της υπέρτασης. Στην πραγματικότητα, αυτό συμβαίνει πολύ σπάνια, δεδομένου ότι η επίδραση της αύξησης του ι₀ με τη θερμοκρασία είναι πολύ πιο μεγάλη από την αύξηση του Α.

Η πυκνότητα ρεύματος, καλείται πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής, και μπορεί να απεικονιστεί ως εξής. Η αντίδραση στο ηλεκτρόδιο οξυγόνου μιας μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) ή σε μία όξινου ηλεκτρολύτη κυψέλης καυσίμου είναι:

$$O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$$

Σε μηδενική πυκνότητα ρεύματος, μπορούμε να υποθέσουμε ότι δεν υπάρχει καμία δραστηριότητα στο ηλεκτρόδιο και ότι αυτή η αντίδραση δεν πραγματοποιείται. Στην πραγματικότητα αυτό που συμβαίνει είναι ότι η παραπάνω αντίδραση πραγματοποιείται συνεχώς, ενώ παράλληλα η αντίστροφη αντίδραση πραγματοποιείται επίσης με την ίδια ταχύτητα. Τα παραπάνω μπορούν να εκφραστούν ως εξής:

$$O_2 + 4e^- + 4H^+ \Leftrightarrow 2H_2O$$

Κατά συνέπεια, υπάρχει μία συνεχής προς τα πίσω και προς τα εμπρός ροή ηλεκτρονίων από και προς τον ηλεκτρολύτη. Αυτή η πυκνότητα ρεύματος είναι η ι₀, η πυκνότητα ρεύματος "ανταλλαγής". Είναι προφανές ότι εάν αυτή η πυκνότητα ρεύματος είναι υψηλή, τότε η επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι περισσότερο "ενεργή" και ένα ρεύμα προς μια συγκεκριμένη κατεύθυνση είναι πιθανότερο να ρέει. Ουσιαστικά, έχουμε μια μετατόπιση της αντίδρασης που πραγματοποιείται προς μια συγκεκριμένη κατεύθυνση και όχι έναρξη της αντίδρασης.

Αυτή η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής i₀ είναι κρίσιμη στον έλεγχο της απόδοσης του ηλεκτροδίου μιας κυψέλης καυσίμου. Είναι ζωτικής σημασίας να κατασταθεί η τιμή της όσο το δυνατόν υψηλότερη.

Αν μετατρέψουμε την λογαριθμική εξίσωση 4.1 σε εκθετική μορφή, τότε θα έχουμε::

$$i = i_o \exp\left(\frac{2aF\Delta V_{act}}{RT}\right)$$

Η εξίσωση αυτή καλείται εξίσωση Butler—Vollmer και αρκετά συχνά χρησιμοποιείται ως ισοδύναμη εναλλακτική εξίσωση της Tafel.

Ας υποθέσουμε ότι μια κυψέλη καυσίμου δεν έχει καμία απώλεια εκτός από την υπέρταση ενεργοποίησης στο ένα ηλεκτρόδιο. Τότε, η τάση της θα δινόταν από την εξίσωση:

$$E = E^{o} - A \ln\left(\frac{i}{i_{o}}\right)$$
 [4.3]

όπου το E° είναι το αντιστρεπτό δυναμικό που δίνεται από την εξίσωση 3.1. Εάν σχεδιάζουμε τις γραφικές παραστάσεις αυτής της εξίσωσης, χρησιμοποιώντας τιμές του ι₀ τις 0.01, 1.0 και 100 mA cm⁻², και λαμβάνοντας την τυπική τιμή για το A την 0.06V, παίρνουμε τις καμπύλες που παρατίθενται στο σχήμα 4.3.



Σχήμα 4.3: Γραφική απεικόνιση του δυναμικού μιας κυψέλης καυσίμου σε συνάρτηση με την πυκνότητα ρεύματος, υποθέτοντας ότι οι απώλειες οφείλονται μόνο στην υπέρταση σε ένα ηλεκτρόδιο, ενώ οι τιμές πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής i₀ είναι 0,01, 1,0, και 100 mA cm⁻².

Η σημασία του i_0 μπορεί να αποσαφηνιστεί πλήρως. Για τις περισσότερες τιμές της πυκνότητας ρεύματος, όσο μικρότερο είναι το i_0 τόσο αυξάνεται η πτώση τάσης. Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε αν εφαρμόσουμε την εξίσωση Tafel. Αξίζει να σημειωθεί ότι όταν το i_0 παίρνει την τιμή 100 mA cm⁻², δεν υπάρχει πτώση τάσης μέχρι η πυκνότητα ρεύματος πάρει τιμή μεγαλύτερη από 100 mA cm⁻².

Είναι δυνατό να μετρηθεί αυτή η υπέρταση σε κάθε ηλεκτρόδιο, είτε χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αναφοράς μέσα σε μια κυψέλη καυσίμου είτε χρησιμοποιώντας μισές-κυψέλες (half-cells). Ο πίνακας 4.1 δίνει τις τιμές i₀ για το ηλεκτρόδιο υδρογόνου στους 25°C, για διάφορα μέταλλα. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε επίπεδα, χωρίς πόρους, ηλεκτρόδια.

Το πιο εντυπωσιακό στις τιμές του i_0 του παρακάτω πίνακα είναι η μεγάλη διακύμανση που παρουσιάζουν, προσδίδοντας μια ισχυρή καταλυτική επίδραση. Τα αποτελέσματα για το ηλεκτρόδιο οξυγόνου ποικίλλουν επίσης πολύ και οι τιμές του i_0 είναι γενικά μικρότεροι κατά έναν παράγοντα περίπου 10⁵, δηλαδή είναι πολύ μικρότερες από τις αντίστοιχες τιμές του i_0 για το ηλεκτρόδιο υδρογόνου (Appleby και Foulkes, 1993). Ωστόσο, η τιμή i_0 για ένα πραγματικό ηλεκτρόδιο κυψέλης καυσίμου είναι πολύ υψηλότερη από τους αριθμούς του πίνακα 4.1, λόγω της τραχύτητας του ηλεκτροδίου. Η τραχύτητα του ηλεκτροδίου αυξάνει την πραγματική επιφάνεια επαφής και την καθιστά πολλές φορές μεγαλύτερη, χαρακτηριστικά τουλάχιστον 10³ φορές πιο μεγάλη από το ονομαστικό μήκος x πλάτος.

Έχουμε επισημάνει ότι η πυκνότητα ρεύματος i_o στο ηλεκτρόδιο οξυγόνου (η κάθοδος) είναι πολύ μικρότερη από αυτή του υδρογόνου στην άνοδο, μερικές φορές 10⁵ φορές μικρότερη. Πράγματι, υπολογίζεται ότι η υπέρταση στην άνοδο είναι αμελητέα σε σχέση με την αντίστοιχη της καθόδου, τουλάχιστον στην περίπτωση των κυψελών καυσίμου υδρογόνου. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, μια κυψέλη καυσίμου που τροφοδοτείται με υδρογόνο, λειτουργώντας σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης αέρα, μια τυπική τιμή για το i₀ στην κάθοδο είναι 0.1 mAcm⁻² και περίπου 200 mAcm⁻² στην άνοδο [Larminie, J. and A. Dicks].

Μέταλλα	i_0 (Acm ⁻²)
Pb	2.5 x 10 ⁻¹³
Zn	3 x 10 ⁻¹¹
Ag	4 x 10 ⁻⁷
Ni	6 x 10 ⁻⁶
Pt	5 x 10 ⁻⁴
Pd	4 x 10 ⁻³

Πίνακας 4.1: i₀ ηλεκτροδίου υδρογόνου για διάφορα μέταλλα με όξινο ηλεκτρολύτη

Σε άλλες κυψέλες καυσίμου, για παράδειγμα στις κυψέλες καυσίμου απευθείας μετατροπής της μεθανόλης (DMFC), η υπέρταση ενεργοποίησης της ανόδου δεν είναι αμελητέα. Σε αυτές τις περιπτώσεις, η εξίσωση για τη συνολική υπέρταση ενεργοποίησης συνδυάζει την πτώση τάσης τόσο στην άνοδο, όσο και στην κάθοδο, και δίνεται:

Activation voltage drop =
$$A_a \ln\left(\frac{i}{i_{oa}}\right) + A_c \ln\left(\frac{i}{i_{oc}}\right)$$

Εντούτοις, εύκολα αποδεικνύεται ότι αυτή η εξίσωση μπορεί να εκφραστεί ως:

$$\Delta V_{act} = A \ln\left(\frac{i}{b}\right)$$

όπου

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}_{\alpha} + \mathbf{A}_{c} \quad \text{kat } b = i_{\alpha \sigma}^{\frac{A_{\alpha}}{A}} + i_{\alpha \sigma}^{\frac{A_{c}}{A}}$$

Η παραπάνω εξίσωση έχει την ίδια μορφή με την εξίσωση 4.1, την υπέρταση για ένα ηλεκτρόδιο. Έτσι, εάν η υπέρταση ενεργοποίησης εμφανίζεται κυρίως σε ένα ηλεκτρόδιο μόνο ή και στα δύο ηλεκτρόδια, η εξίσωση που μοντελοποιεί την τάση είναι της ίδιας μορφής. Επιπλέον, σε όλες τις περιπτώσεις, το στοιχείο στην εξίσωση που παρουσιάζει μεγαλύτερη διακύμανση, είναι η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής i_o παρά το A.

4.3.3 Μείωση υπέρταση ενεργοποίησης

Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής ι₀ είναι ο κρίσιμος παράγοντας για τη μείωση της υπέρτασης ενεργοποίησης. Ένα σημαντικό στοιχείο για τη βελτίωση της απόδοσης μιας κυψέλης καυσίμου είναι, επομένως, η αύξηση της τιμής του i_o, ειδικά στην κάθοδο. Αυτό μπορεί να γίνει με τους ακόλουθους τρόπους:

- Αύξηση της θερμοκρασίας των κυψελών. Για κυψέλη χαμηλής θερμοκρασίας, το ι₀ στην κάθοδο θα είναι περίπου 0,1 mAcm⁻², ενώ για μια κυψέλη στους 800°C, θα είναι 10 mAcm⁻², δηλαδή 100 φορές βελτιωμένη.
- Χρησιμοποίηση αποτελεσματικότερων καταλυτών. Η επίδραση διαφόρων μετάλλων στο ηλεκτρόδιο, παρουσιάζεται λεπτομερώς στον πίνακα 4.1.
- Αύξηση της τραχύτητας των ηλεκτροδίων. Έτσι αυξάνεται η πραγματική επιφάνεια επαφής για κάθε ονομαστικό 1 cm⁻², με αποτέλεσμα την αύξηση του i_o.

- Αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων, χρησιμοποιώντας για παράδειγμα καθαρό O₂ αντί του αέρα. Με αυτό τον τρόπο, τα ενεργά κέντρα των καταλυτών καταλαμβάνονται αποτελεσματικότερα από τα αντιδραστήρια (όπως έχουμε δει στο Κεφάλαιο 3, αυτό αυξάνει επίσης το αντιστρεπτό δυναμικό ανοικτού κυκλώματος).
- Αύξηση της πίεσης. Όπως και πριν, τα ενεργά κέντρα των καταλυτών καταλαμβάνονται αποτελεσματικότερα από τα αντιδραστήρια (αυτό αυξάνει επίσης το αντιστρεπτό δυναμικό ανοικτού κυκλώματος και φέρνει έτσι ένα "διπλό όφελος").

Η αύζηση της τιμής i₀ οδηγεί σε αύζηση του δυναμικού της κυψέλης κατά ένα σταθερό ποσό στα περισσότερα ρεύματα, οδηγώντας παράλληλα σε αύζηση του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος (Open Circuit Voltage - OCV). Τα τελευταία δύο σημεία εξηγούν την απόκλιση μεταξύ θεωρητικού OCV και πραγματικού OCV. [Larminie, J. and A. Dicks]

4.4 Διάχυση Καυσιμού και Εσωτερικό Ρευμά

Παρόλο που ο ηλεκτρολύτης μιας κυψέλης καυσίμου θα έπρεπε να είχε επιλεγεί με βάση την ιοντική αγωγιμότητά του, είναι σε θέση πάντα να υποστηρίζει τη διέλευση μικρών ποσοτήτων ηλεκτρονίων. Η κατάσταση αυτή είναι συγγενής με τη μεταφορά φορτίων στους ημιαγωγούς. Πιθανώς, πιο σημαντικό σε μια κυψέλη καυσίμου είναι ότι ένα ποσό καυσίμου θα διαχυθεί από την άνοδο μέσω του ηλεκτρολύτη στην κάθοδο. Εδώ, λόγω του καταλύτη, θα αντιδράσει άμεσα με το οξυγόνο, με αποτέλεσμα να μην παραχθεί καθόλου ρεύμα από την κυψέλη. Αυτό το μικρό ποσό καυσίμου που σπαταλήθηκε από τη μεταφορά του μέσω του ηλεκτρολύτη καυσίμου (fuel crossover).

Τα αποτελέσματα αυτά - διάχυση καυσίμου και εσωτερικό ρεύμα - είναι ουσιαστικά ισοδύναμα. Το πέρασμα ενός μορίου υδρογόνου από την άνοδο στην κάθοδο όπου αντιδρά, έχει ως αποτέλεσμα την απώλεια δύο ηλεκτρονίων, ποσότητα ακριβώς ίδια με δύο ηλεκτρόνια που μεταφέρονται από την άνοδο στην κάθοδο εσωτερικά αντί του εξωτερικού κυκλώματος. Επιπλέον, εάν η σημαντικότερη απώλεια στην κυψέλη είναι η μεταφορά των ηλεκτρονίων στην διεπιφάνεια της καθόδου, η οποία συμβαίνει στις κυψέλες καυσίμου υδρογόνου, τότε η επίδραση και των δύο αυτών φαινομένων στο δυναμικό της κυψέλης είναι επίσης ίδια. [Larminie, J. and A. Dicks]

Παρόλο που το εσωτερικό ρεύμα και η διάχυση καυσίμου είναι ουσιαστικά ισοδύναμα με πιθανώς σημαντικότερη τη διάχυση καυσίμου, η επίδραση αυτών των δύο φαινομένων στο δυναμικό της κυψέλης είναι ευκολότερο να κατανοηθεί εάν θεωρήσουμε ότι έχουμε μόνο εσωτερικό ρεύμα. Έτσι,

ορίζουμε τη διάχυση καυσίμου σαν "ισοδύναμο' εσωτερικό ρεύμα. Η παραπάνω θεώρηση εξηγείται επακριβώς στις επόμενες παραγράφους

Η ροή του καυσίμου και των ηλεκτρονίων είναι μικρή, χαρακτηριστικά ισοδύναμα με λίγα μόνο mA cm⁻². Από την άποψη της ενεργειακής απώλειας αυτή η αναστρεψιμότητα δεν είναι πολύ σημαντική. Εντούτοις, στις κυψέλες χαμηλών θερμοκρασιών προκαλεί μια αξιοσημείωτη πτώση τάσης στο ανοικτό κύκλωμα. Οι χρήστες των κυψελών καυσίμων μπορούν εύκολα να αποδεχτούν ότι το δυναμικό λειτουργίας μιας κυψέλης θα είναι μικρότερο από το θεωρητικό αντιστρεπτό δυναμικό. Ωστόσο, στο ανοικτό κύκλωμα, όταν δεν υπάρχει τροφοδοσία αντιδρώντων, σίγουρα θα έπρεπε να είναι το ίδιο! Στις κυψέλες χαμηλών θερμοκρασιών, όπως οι κυψέλες PEM, εάν λειτουργούν σε ατμοσφαιρική πίεση αέρα, το δυναμικό θα είναι τουλάχιστον 0.2V λιγότερο από το αντιστρεπτό δυναμικό ~1.2V που αναμένεται.

Εάν, όπως σε προηγούμενη ενότητα, υποθέσουμε ότι έχουμε μια κυψέλη καυσίμου και οι μόνες απώλειες στην τάση προκύπτουν από την υπέρταση ενεργοποίησης στην κάθοδο, τότε το δυναμικό θα είναι όπως στην εξίσωση 4.3:

$$V = E - A \ln\left(\frac{i}{i_o}\right)$$

Στην προκείμενη περίπτωση, μια κυψέλη καυσίμου PEM που χρησιμοποιεί αέρα, σε κανονική πίεση, στους 30°C, οι αναμενόμενες τιμές για τις σταθερές σε αυτήν την εξίσωση θα είναι:

$$E = 1.2 \text{ V}$$
 $A = 0.06 \text{ V}$ kat $i_0 = 0.04 \text{ mAcm}^{-2}$

Εάν κατασκευάσουμε έναν πίνακα με τις τιμές του δυναμικού V σε χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος, παίρνουμε τις ακόλουθες τιμές που δίνονται στον πίνακα 4.2.

Εξαιτίας της εσωτερικής πυκνότητας ρεύματος, η πυκνότητα ρεύματος της κυψέλης δεν είναι μηδέν, ακόμα κι αν η κυψέλη βρίσκεται σε ανοικτό κύκλωμα. Έτσι, για παράδειγμα, εάν η εσωτερική πυκνότητα ρεύματος είναι 1 mAcm⁻², τότε το ανοικτό κύκλωμα θα είχε 0,97V, πάνω από 0,2V (ή 20%) μικρότερο από το θεωρητικό OCV. Αυτή η μεγάλη απόκλιση στο αντιστρεπτό δυναμικό προκαλείται από την πολύ απότομη αρχική πτώση τάσης, όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε στις καμπύλες του σχήματος 4.3. Η απότομη κλίση της καμπύλης εξηγεί, επίσης, μια άλλη παρατήρηση στις κυψέλες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών, η οποία είναι ότι το OCV είναι ιδιαίτερα μεταβλητό. Οι γραφικές παραστάσεις και ο πίνακας 4.2 μας λένε ότι μια μικρή μεταβολή στη διάχυση καυσίμου ή/και στο εσωτερικό ρεύμα, προκαλούμενη, για παράδειγμα, από μια αλλαγή στην υγρασία του ηλεκτρολύτη, μπορεί να προκαλέσει μια μεγάλη μεταβολή στο OCV. [Larminie, J. and A. Dicks]

Πυκνότητα ρεύματος (mA cm'' ²)	Δυναμικό (V)
0	1.2
0.25	1.05
0.5	1 01
1.0	0.97
2.0	0.92
3.0	0.90
4.0	0.88
5.0	0.87
6.0	0.86
7.0	0.85
8.0	0.84
9.0	0.83

Πίνακας 4.2: Δυναμικά κυψελών σε χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος

Η ισοδυναμία της διάχυσης καυσίμου και του εσωτερικού ρεύματος στα ανοικτά κυκλώματα είναι μια καλή παραδοχή για τις περισσότερες κυψέλες καυσίμου, αλλά προσεγγίζει καλύτερα τις περιπτώσεις των κυψελών καυσίμου υδρογόνου, όπου η υπέρταση ενεργοποίησης της καθόδου κυριαρχεί. Ωστόσο, ο όρος "μικτό δυναμικό" (*mixed potential*) χρησιμοποιείται συνήθως για να περιγράψει την κατάσταση που προκύπτει με τη διάχυση καυσίμου.

Η διάχυση καυσίμου και το εσωτερικό ρεύμα δεν είναι προφανώς εύκολο να μετρηθούν - ένα αμπερόμετρο δεν μπορεί να παρεμβληθεί στο κύκλωμα! Ένας τρόπος για να επιτευχθεί αυτό, είναι να μετρηθεί η κατανάλωση των αερίων αντιδραστηρίου στο ανοικτό κύκλωμα. Για μια συγκεκριμένη κυψέλη και για λίγες κυψέλες που είναι συνδεδεμένες σε σειρά, τα πολύ χαμηλά ποσοστά κατανάλωσης αερίου δεν μπορούν να μετρηθούν χρησιμοποιώντας τους κανονικούς μετρητές ροής αερίου, και γι αυτό γίνεται χρήση φυσαλίδων, σύριγγες αερίου, ή άλλες παρόμοιες τεχνικές. Για παράδειγμα, μια μικρή κυψέλη PEM της περιοχής 10 cm⁻², θα μπορούσε να έχει κατανάλωση υδρογόνου ανοικτού κυκλώματος 0.0034 cm³sec⁻¹, στις κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Εφαρμόζοντας το νόμο Αvogadro σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, ο όγκος ενός γραμμομορίου οποιουδήποτε αερίου είναι 2,43 x 10 4 cm³, οπότε η κατανάλωση του αερίου γίνεται 1,40*10⁻⁷ mol s⁻¹. [Larminie, J. and A. Dicks] Εξετάζοντας τις ημι-αντιδράσεις που διεξάγονται σε μια κυψέλη καυσίμου υδρογόνου μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι υπάρχει μια μεταφορά δύο ηλεκτρονίων για κάθε γραμμομόριο υδρογόνου που καταναλώνεται. Οπότε:

charge =
$$2F x$$
 amount of H_2

Διαιρώντας με το χρόνο, βρίσκουμε:

κατανάλωση αερίου =
$$\frac{I}{2F}$$
 moles s^{-1}

οπότε $I = κατανάλωση αερίου \times 2F$

Έτσι, σε αυτήν την περίπτωση, οι απώλειες αντιστοιχούν σε μια τιμή I ίση με 1.40 x 10⁻⁷ x 2 x 9.65 x $10^4 = 27$ mA. Η επιφάνεια της κυψέλης είναι 10cm^2 , οπότε αυτό αντιστοιχεί σε μια πυκνότητα ρεύματος 2.7 mA cm⁻². Η παραπάνω τιμή πυκνότητα ρεύματος δίνει τη συνολική ισοδύναμη πυκνότητα ρεύματος του καυσίμου που καταναλώνεται, λόγω της διάχυσης καυσίμου και της πραγματικής εσωτερικής πυκνότητας ρεύματος.

Εάν το ι_ν είναι η τιμή αυτής της εσωτερικής πυκνότητας ρεύματος, τότε η εξίσωση που έχουμε χρησιμοποιήσει για το δυναμικό της κυψέλης (εξίσωση 4.3) μετατρέπεται σε:

$$V = E - A \ln\left(\frac{i + i_n}{i_o}\right)$$



Σχήμα 4.4: Δυναμικό κυψέλης καυσίμου συναρτήσει πυκνότητας ρεύματος, λαμβάνοντας υπ' όψιν μόνο τις απώλειες ενεργοποίησης και της διάχυσης καυσίμου.

Χρησιμοποιώντας χαρακτηριστικές τιμές σε μια κυψέλη χαμηλής θερμοκρασίας, όπως E = 1,2V, A = 0,06V, $\iota_0 = 0,04 \text{ mAcm}^{-2}$, και $\iota_v = 3 \text{ mAcm}^{-2}$, παίρνουμε μια γραφική παράσταση του δυναμικού συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.4.

Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι η καμπύλη του σχήματος 4.4 είναι αρκετά παρόμοια με την αντίστοιχη του σχήματος 4.1. Η σημασία αυτού του εσωτερικού ρεύματος είναι πολύ μικρότερη στην περίπτωση κυψέλης υψηλής-θερμοκρασίας, επειδή η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής i_o είναι αρκετά μεγαλύτερη, και έτσι η αρχική πτώση τάσης δεν είναι σημαντική.

Οπότε, συνοψίζοντας, το εσωτερικό ρεύμα ή/και η διάχυση του υδρογόνου μέσω του ηλεκτρολύτη σε μια κυψέλη καυσίμου δεν είναι συνήθως τόσο σημαντική από την άποψη της απόδοσης σε κλειστό κύκλωμα. Εντούτοις, στην περίπτωση των κυψελών χαμηλών-θερμοκρασιών, έχει μια πολύ χαρακτηριστική επίπτωση στο δυναμικό ανοικτών κυκλωμάτων. [Larminie, J. and A. Dicks]

4.5 ΩΜΙΚΕΣ ΑΠΩΛΕΙΕΣ

Οι απώλειες λόγω της ηλεκτρικής αντίστασης των ηλεκτροδίων, και της αντίστασης στη ροή των ιόντων στον ηλεκτρολύτη, είναι πολύ εύκολο να κατανοηθούν και να μοντελοποιηθούν. Η πτώση τάσης είναι απλά ανάλογη προς το ρεύμα, δηλαδή:

$$V = IR$$

Στις περισσότερες κυψέλες καυσίμου, η αντίσταση προκαλείται κυρίως από τον ηλεκτρολύτη, αν και στα σημεία διασύνδεσης των κυψελών ή στις διπολικές πλάκες μπορεί επίσης να είναι σημαντική.

Για να είναι σύμφωνη με τις άλλες εξισώσεις για την απώλεια τάσης, η εξίσωση θα πρέπει να εκφραστεί υπό το πρίσμα της πυκνότητας ρεύματος. Για να γίνει αυτό, η αντίσταση πρέπει να αναχθεί σε 1 cm² της κυψέλης και θα συμβολίζεται με r. Η ποσότητα αυτή (r) καλείται ειδική αντίσταση επιφάνειας (area-specific resistance ή ASR.). Κατόπιν, η εξίσωση για την πτώση τάσης γίνεται:

$$\Delta V_{ohm} = ir$$

όπου το *i* είναι η πυκνότητα ρεύματος. Εάν το *i* δίνεται σε mA cm⁻², τότε η ειδική αντίσταση επιφάνειας, *r*, δίνεται σε k Ω cm².

Χρησιμοποιώντας διάφορες τεχνικές είναι δυνατό να δειχτεί ότι αυτή η "ωμική" απώλεια τάσης είναι σημαντική για όλους τους τύπους κυψελών και ιδιαίτερα σημαντική στην περίπτωση κυψέλης καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC). Για να μειωθεί η εσωτερική αντίσταση των κυψελών συνήθως εφαρμόζονται οι παρακάτω μέθοδοι:

- Χρήση ηλεκτροδίων με υψηλότερη αγωγιμότητα.
- Καλός σχεδιασμός και χρήση κατάλληλων υλικών για τις διπολικές πλάκες ή τις αλληλοσυνδέσεις των κυψελών.
- Κατασκευάζοντας ηλεκτρολύτες με όσο το δυνατόν μικρότερο πάχος. Ωστόσο, αυτό είναι συχνά δύσκολο, εφόσον ο ηλεκτρολύτης πρέπει μερικές φορές να είναι αρκετά παχύς, δεδομένου ότι πάνω σε αυτόν στηρίζονται τα ηλεκτρόδια, ή πρέπει να είναι αρκετά πλατύς για να επιτρέψει μια ροή κυκλοφορίας ηλεκτρολύτη. Σε κάθε περίπτωση, πρέπει να είναι αρκετά πυκνός ώστε να διαχωρίζει τα δύο ηλεκτρόδια επαρκώς.

4.6 ΑΠΩΛΕΙΕΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΑΖΑΣ Ή ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ

Εάν το οξυγόνο στην κάθοδο σε μια κυψέλη καυσίμου τροφοδοτείται υπό μορφή αέρα, τότε είναι αυτονόητο ότι κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της κυψέλης, θα υπάρξει μια μικρή μείωση της συγκέντρωσης του οξυγόνου στην περιοχή του ηλεκτροδίου, καθώς το οξυγόνο καταναλώνεται. Η έκταση αυτής της μεταβολής στη συγκέντρωση εξαρτάται από το ρεύμα που λαμβάνεται από την κυψέλη καυσίμου, αλλά και σε φυσικούς παράγοντες σχετικά με το πόσο καλά ο αέρας στην κάθοδο μπορεί να κυκλοφορήσει και πόσο γρήγορα το οξυγόνο μπορεί να αναπληρωθεί. Η μεταβολή στη συγκέντρωση του οξυγόνου προκαλεί μείωση της μερικής πίεσής του.

Ομοίως, εάν η άνοδος μιας κυψέλης καυσίμου τροφοδοτηθεί με υδρογόνο, τότε θα υπάρξει μια μικρή πτώση πίεσης, καθώς το υδρογόνο καταναλώνεται και δημιουργείται ηλεκτρικό ρεύμα. Αυτή η πτώση πίεσης απορρέει από το γεγονός ότι θα υπάρξει μια ροή υδρογόνου κάτω από τους αγωγούς και τους σωλήνες τροφοδοσίας και αυτή η ροή θα οδηγήσει σε μια πτώση πίεσης λόγω της αντίστασης στη ροή του υδρογόνου. Η μείωση, λοιπόν, της πίεσης εξαρτάται από το ηλεκτρικό ρεύμα της κυψέλης (και ως εκ τούτου από την κατανάλωση H₂) καθώς και από τα φυσικά χαρακτηριστικά του συστήματος τροφοδοσίας υδρογόνου.

Και στις δυο περιπτώσεις, η πτώση πίεσης του αερίου έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του δυναμικού. Ωστόσο, είναι γενικά αποδεκτό ότι δεν υπάρχει ικανοποιητική λύση στο πρόβλημα της μοντελοποίησης την μεταβολών του δυναμικού, που να εφαρμόζεται σε όλες τις περιπτώσεις (Kim et Al, 1995). Μια λύση που προσεγγίζει το παραπάνω πρόβλημα είναι η πτώση πίεσης (ή μερικής πίεσης) που δίνεται στις εξισώσεις 3.5 και 3.7. Οι εξισώσεις αυτές δίνουν τη μεταβολή του OCV που προκαλείται από τη μεταβολή της μερικής πίεσης των αντιδρώντων. Στην εξίσωση 3.7 είδαμε ότι η μεταβολή στο δυναμικό που προκαλείται από τη μεταβολή στην πίεση υδρογόνου είναι:

$$\Delta V = \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

Έτσι, η μεταβολή στην πίεση που προκαλείται με την κατανάλωση του καυσίμου μπορεί να υπολογιστεί ως εξής. Θεωρούμε πυκνότητα ρεύματος i_1 , όπου το καύσιμο καταναλώνεται με μια ταχύτητα ίση με τη μέγιστη ταχύτητα τροφοδοσίας του. Η πυκνότητα ρεύματος δεν μπορεί να αυξηθεί επάνω από αυτήν την τιμή, επειδή το καύσιμο αέριο δεν μπορεί να παρασχεθεί με μεγαλύτερη ταχύτητα. Σε αυτή την πυκνότητα ρεύματος η πίεση θα πρέπει να είναι ίση με μηδέν. Εάν P_1 είναι η πίεση όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι ίση με μηδέν και υποθέτουμε ότι η πίεση μειώνεται γραμμικά μέχρι την τιμή μηδέν σε πυκνότητα ρεύματος i_1 , τότε η πίεση P_2 για κάθε πυκνότητα ρεύματος i δίνεται από τον τύπο:

$$P_2 = P_1 \left(1 - \frac{i}{i_1} \right)$$

Εάν αντικαταστήσουμε την παραπάνω εξίσωση στην εξίσωση 3.7, τότε παίρνουμε:

$$\Delta V = \frac{RT}{2F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_1} \right)$$
 [4.4]

Η παραπάνω εξίσωση μας δίνει τη μεταβολή του δυναμικού εξαιτίας των απωλειών μεταφοράς μάζας. Πρέπει, ωστόσο, να είμαστε ιδιαίτερα προσεκτικοί με τα σύμβολα, εφόσον οι εξισώσεις 3.7 και 4.4 αναφέρονται σε αύξηση του δυναμικού, όπου ο όρος μέσα στις παρενθέσεις είναι πάντα μικρότερος από 1. Έτσι εάν θέλουμε μια εξίσωση για την πτώση τάσης, πρέπει να την γράψουμε ως ακολούθως:

$$\Delta V_{trans} = -\frac{RT}{2F} \ln\left(1 - \frac{i}{i_1}\right)$$

Στο σημείο αυτό, πρέπει να τονιστεί ότι ο όρος RT/2F είναι διαφορετικός για διάφορα αντιδρώντα. Για παράδειγμα, για το οξυγόνο θα είναι RT/4F. Γενικά, μπορούμε να πούμε ότι οι απώλειες μεταφοράς μάζας ή συγκέντρωσης δίνονται από την εξίσωση:

$$\Delta V_{trans} = -B \ln\left(1 - \frac{i}{i_1}\right) \qquad [4.5]$$

όπου το *B* είναι μια σταθερά που εξαρτάται από την κυψέλη καυσίμου και τις λειτουργικές παραμέτρους της. Για παράδειγμα, εάν το *B* οριστεί 0.05V και το *i*₁ 1000 mAcm⁻², τότε επιτυγχάνεται μια καλή προσαρμογή στις καμπύλες, όπως αυτή του σχήματος 4.1. Ωστόσο, αυτή η θεωρητική

προσέγγιση έχει πολλές αδυναμίες, ειδικά στην περίπτωση των κυψελών καυσίμων που τροφοδοτούνται με αέρα παρά με καθαρό οξυγόνο - που είναι και η μεγάλη πλειοψηφία. Υπάρχουν, επίσης, προβλήματα με τις κυψέλες χαμηλών-θερμοκρασιών, που τροφοδοτούνται στην άνοδο με υδρογόνο αναμεμιγμένο με άλλα αέρια, όπως το διοξείδιο του άνθρακα. Σε αυτή την περίπτωση, δεν λαμβάνεται καθόλου υπ' όψιν η παραγωγή και η απομάκρυνση των προϊόντων της αντίδρασης, όπως το νερό, και δεν γίνεται καθόλου αναφορά στη συγκέντρωση του αζώτου στις κυψέλες καυσίμου που τροφοδοτούνται στην κάθοδο με αέρα. [Larminie, J. and A. Dicks]

Μια άλλη προσέγγιση στην επίλυση του προβλήματος της μοντελοποίησης των απωλειών μεταφοράς μάζας, είναι η εξίσωση 4.6 που δεν έχει θεωρητική βάση, αλλά βασίζεται σε εμπειρικά αποτελέσματα και προσομοιάζει με επιτυχία τα αποτελέσματα πειραματικών μετρήσεων (Kim et al., 1995 και Laurencelle et al., 2001).

$$\Delta V_{trans} = m \exp(ni) \quad [4.6]$$

Η τιμή του m είναι χαρακτηριστικά περίπου 3 x 10^{-5} V, ενώ το n είναι 8 x 10^{-3} cm²mA⁻¹. Παρόλο που οι εξισώσεις 4.5 και 4.6 φαίνονται πολύ διαφορετικές, με κατάλληλη επιλογή των σταθερών τα αποτελέσματα μπορεί να είναι αρκετά πανομοιότητα. Ωστόσο, η εξίσωση 4.6 χρησιμοποιείται ευρέως γιατί προσεγγίζει καλύτερα τα πειραματικά αποτελέσματα.

Η υπέρταση μεταφοράς μάζας ή συγκέντρωσης είναι ιδιαίτερα σημαντική στις περιπτώσεις όπου το υδρογόνο παρέχεται από κάποιο αναμορφωτή, αφού είναι πολύ δύσκολο να αυξηθεί η ταχύτητα τροφοδοσίας του υδρογόνου, έτσι ώστε για να ανταποκριθεί γρήγορα στη ζήτηση του καυσίμου. Μια άλλη σημαντική περίπτωση είναι ο αέρας της καθόδου, όπου δεν έχουμε καλή κυκλοφορία της παροχής αέρα. Ένα ιδιαίτερο πρόβλημα που συναντάται είναι ότι το άζωτο που δεν απομακρύνεται μετά την κατανάλωση του οξυγόνου μπορεί να προκαλέσει πρόβλημα μεταφοράς μάζας σε υψηλά ρεύματα, εφόσον εμποδίζει αποτελεσματικά την τροφοδοσία οξυγόνου. Στις κυψέλες καυσίμου μεμβρανών ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFCs), η απομάκρυνση του νερού μπορεί επίσης να αποτελέσει αιτία εμφάνισης υπέρτασης μεταφοράς μάζας ή συγκέντρωσης.

4.7 Σύνδυα Των Αναστρεψιμοτητών

Είναι χρήσιμο να κατασκευαστεί μια εξίσωση που συγκεντρώνει όλες αυτές τις αναστρεψιμότητες. Αυτό επιτυγχάνεται σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση που δίνει το δυναμικό μιας κυψέλης καυσίμου σε μια πυκνότητα ρεύματος *i*.

$$V = E - \Delta V_{ohm} - \Delta V_{act} - \Delta V_{trans} \Longrightarrow \text{Error! Not a valid link.}$$
$$\implies V = E - ir - A \ln\left(\frac{i + i_n}{i_0}\right) + m \exp(ni) \qquad [4.7]$$

όπου :

Eείναι το αντιστρεπτό OCV που δίνεται από την εξίσωση 3.1 (~ E = 1.2 V)

i_n είναι η ισοδύναμη πυκνότητα εσωτερικού ρεύματος και διάχυσης καυσίμου, που περιγράφεται στην παράγραφο 4.4

A είναι η κλίση της γραμμής Tafel όπως περιγράφεται στην παράγραφο 4.3.2 (~A = 0.06 V στους 30° C)

i0 είναι είτε η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής στην κάθοδο, εάν η καθοδική υπέρταση είναι πολύ μεγαλύτερη από την ανοδική, είτε η συνολική πυκνότητα ρεύματος των δύο ηλεκτροδίων (~ i₀ =0,04 mAcm-2 στους 30°C)

m και n είναι οι σταθερές για την υπέρταση μεταφοράς μάζας της εξίσωσης 4.6 όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 4.6 (m = 3 x 10⁻⁵ V, n = 8 x 10⁻³ cm²mA⁻¹).

r είναι η ειδική αντίσταση επιφάνειας, όπως περιγράφεται στην παράγραφο 4.5.

Αν και σωστή, αυτή η εξίσωση απλοποιείται συχνά με έναν χρήσιμο και πρακτικό τρόπο. Το ρεύμα ι_ν είναι συνήθως πολύ μικρό και παρόλο που είναι αρκετό για να μειωθεί η αρχική τάση, δεν έχει σημαντική επίδραση στην συνολική υπέρταση που εμφανίζεται σε μια κυψέλη καυσίμου όταν αυτή βρίσκεται σε συνεχή λειτουργία. Είναι επίσης πολύ δύσκολο να μετρηθεί. Μπορούμε, επίσης, κατά ένα μεγάλο ποσοστό να εκτιμήσουμε τον όρο *i*₀ εάν υποθέσουμε ότι το ρεύμα είναι πάντα μεγαλύτερο από αυτό το ρεύμα ανταλλαγής. Η εξίσωση για την υπέρταση ενεργοποίησης ρυθμίζεται εκ νέου:

$$\Delta V_{act} = A \ln\left(\frac{i}{i_o}\right) = A \ln(i) - A \ln(i_o) \qquad [4.8]$$

Επειδή το δεύτερο μισό αυτής της εξίσωσης είναι μια σταθερά, μπορούμε να ορίσουμε ένα πραγματικό, πρακτικό δυναμικό ανοικτού κυκλώματος *E*_{oc}, που δίνεται από την εξίσωση:

$$E_{oc} = E + A \ln\left(i_o\right) \tag{4.9}$$

όπου το *E* είναι το θεωρητικό αντιστρεπτό δυναμικό ανοικτού κυκλώματος που δίνεται στην εξίσωση 3.1. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο όρος E_{oc} θα είναι πάντα μικρότερος από το *E* επειδή το i_0 που είναι μικρό, παράγει αρνητικούς λογαρίθμους. Εάν αντικαταστήσουμε τις εξισώσεις 4.8 και 4.9 στην 4.7 και αφαιρέσουμε το i_n , τότε παίρνουμε:

$$V = E_{oc} - ir - A\ln(i) + m\exp(ni)$$

$$[4.10]$$

Η εξίσωση αυτή είναι απλή και έχει βρεθεί ότι έχει εξαιρετική προσαρμογή με αποτελέσματα μετρήσεων σε πραγματικές κυψέλες καυσίμου.

4.8 ΤΟ ΦΟΡΤΙΟ ΤΗΣ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ

Το "φορτίο της διεπιφάνειας" είναι ένα σύνθετο και ενδιαφέρον φαινόμενο ηλεκτροδίων, η μελέτη του οποίου θα βοηθήσει στην κατανόηση της δυναμικής ηλεκτρικής συμπεριφοράς των κυψελών καυσίμων.

Όταν δύο διαφορετικά υλικά έρθουν σε επαφή, αναπτύσσεται σταδιακά ένα φορτίο πάνω στις επιφάνειες ή μεταφέρεται φορτίο από τη μία επιφάνεια στην άλλη. Για παράδειγμα, στα υλικά ημιαγωγών, υπάρχει μια διάχυση "των οπών" (holes) και των ηλεκτρονίων στις συνδέσεις μεταξύ των υλικών n-type και p-type. Αυτό διαμορφώνει ένα "φορτίο διεπιφάνειας" στη σύνδεση, των ηλεκτρονίων στην περιοχή p-type και των "οπών" στην n-type, το οποίο ασκεί ισχυρή επίδραση στη συμπεριφορά των ημιαγωγών. Στα ηλεκτροχημικά συστήματα, το φορτίο διεπιφάνειας διαμορφώνεται εν μέρει λόγω των αποτελεσμάτων διάχυσης, όπως στους ημιαγωγούς, αλλά και λόγω των αντιδράσεων μεταξύ των ηλεκτρονίων στα ηλεκτρόδια και των ιόντων στον ηλεκτρολύτη, όπως επίσης και λόγω των εφαρμοσμένων τάσεων. [Larminie, J. and A. Dicks]

Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με σύγχρονες απόψεις, στην πλευρά της μιας φάσης (μεταλλικός αγωγός) συσσωρεύεται ομώνυμο ηλεκτρικό φορτίο, ενώ στην περιοχή της άλλης φάσης (διάλυμα) παρατηρείται μια κατανομή ηλεκτρικών φορτίων σε περισσότερα του ενός στρώματα. Όπως βλέπουμε και στο παραπάνω σχήμα, πλησιέστερα στο ηλεκτρόδιο βρίσκεται ένα μονομοριακό στρώμα από μόρια (δίπολα) του διαλύτη και από ειδικώς προσροφημένα συστατικά του διαλύματος. Το στρώμα αυτό καλείται εσωτερικό επίπεδο Helmholtz. Μετά από αυτό υπάρχει ένα στρώμα από επιδιαλυτωμένα ιόντα με αντίθετο κυρίως φορτίο από αυτό της άλλης φάσης και ονομάζεται εξωτερικό επίπεδο Helmholtz.

ΜΕΛΕΤΗ ΚΥΨΕΛΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΑΚΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ – ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΚΛΕΙΣΤΟΥ ΚΥΚΛΩΜΑΤΟΣ



Σχήμα 4.5: Ηλεκτρική διπλοστοιβάδα αρνητικά φορτισμένου ηλεκτροδίου - ηλεκτρολυτικού διαλύματος και μεταβολές του δυναμικού και της επιφανειακής πυκνότητας φορτίου με την απόσταση από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια. [Μουμτζής, Ι. Α. and Δ. Π. Σαζού]

Το εσωτερικό και εξωτερικό επίπεδο Helmholtz αποτελούν τη λεγόμενη σταθερή στοιβάδα ή στιβάδα Helmholtz. Πέρα από αυτή τη στιβάδα και προς την κατεύθυνση του bulk εκτείνεται μια περιοχή όπου γενικά επικρατούν σε ποσότητα τα ιόντα με αντίθετο φορτίο προς το φορτίο της άλλης φάσης. Η περιοχή αυτή αποκαλείται διάχυτη στιβάδα.

Στο ίδιο σχήμα (β) δίνεται και η πτώση του εσωτερικού δυναμικού με την απόσταση από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια, που είναι γραμμική στην περιοχή της σταθερής και εκθετική στην περιοχή της διάχυτης στιβάδας. [Μουμτζής, Ι. Α. and Δ. Π. Σαζού]

Στο σχήμα 4.6 παρουσιάζεται σχηματικά η κάθοδος μίας όξινου ηλεκτρολύτη κυψέλης καυσίμου. Τα ηλεκτρόνια συλλέγονται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και τα ιόντα H⁺ προσκολλούνται στην επιφάνεια του ηλεκτρολύτη. Τα ηλεκτρόνια και ιόντα, μαζί με το O₂ που παρέχεται στην κάθοδο, συμμετέχουν στην καθοδική αντίδραση: $O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$

ΜΕΛΕΤΗ ΚΥΨΕΛΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΑΚΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ – ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΚΛΕΙΣΤΟΥ ΚΥΚΛΩΜΑΤΟΣ



Σχήμα 4.6: Το φορτίο της διεπιφάνειας στην επιφάνεια της καθόδου μιας κυψέλης καυσίμου

Η πιθανότητα για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση προφανώς εξαρτάται από την πυκνότητα των φορτίων, ηλεκτρονίων και ιόντων H⁺, στις επιφάνειες του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη. Όσο μεγαλύτερο το φορτίο, τόσο μεγαλύτερο είναι το ρεύμα. Ωστόσο, οποιαδήποτε συσσώρευση φορτίου στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη προκαλεί τη δημιουργία ηλεκτρικού δυναμικού. Το δυναμικό αυτό είναι η "υπέρταση ενεργοποίησης". Έτσι το φορτίο της διεπιφάνειας δίνει μια εξήγηση για το φαινόμενο της εμφάνισης της υπέρτασης ενεργοποίησης. Δείχνει ότι η ηλεκτρική διπλοστοιβάδα είναι απαραίτητη για να συμβεί μία αντίδραση, όπου όσο πιο μεγάλο είναι το ρεύμα, τόσο μεγαλύτερη γίνεται. Μπορούμε, επίσης, να παρατηρήσουμε ότι η καταλυτική επίδραση του ηλεκτροδίου είναι σημαντική, δεδομένου ότι ένας δραστικός καταλύτης θα αυξήσει την πιθανότητα της αντίδρασης, με αποτέλεσμα τη ροή υψηλότερου ρεύματος, χωρίς την ανάπτυξη τέτοιου φορτίου. [Larminie, J. and A. Dicks]

5. ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ (PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL, PEMFC)

5.1 ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

Οι κυψέλες καυσίμου PEM και η τεχνολογία τους έχουν τραβήξει την προσοχή ως εναλλακτική μορφή παραγωγής ενέργειας για τους εξής λόγους:

- Η λειτουργία τους είναι σχετικά απλή
- > Έχουν γρήγορο ξεκίνημα δεδομένου ότι λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες
- Έχουν πάρα πολλές εφαρμογές
- Έχουν πολύ χαμηλές εκπομπές

Η κυψέλη αποτελείται από την πολυμερική μεμβράνη και τα ηλεκτρόδια. Η πολυμερική μεμβράνη πρέπει να είναι αδιαπέρατη για τα αέρια και να έχει μεγάλη πρωτονιακή αγωγιμότητα. Τα ηλεκτρόδια πρέπει να είναι πορώδεις, να έχουν ηλεκτρική αγωγιμότητα και καλή ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα. Τα ηλεκτρόδια είναι συνήθως φτιαγμένα από ένα λεπτό στρώμα άνθρακα (το οποίο λειτουργεί και ως στρώμα διάχυσης των αερίων, gas diffusion layer, GDL), στην επιφάνεια του οποίου τοποθετείται η ενεργός φάση (μέταλλα, κράματα μετάλλων, οξείδια κ.λπ.). Τα δύο ηλεκτρόδια (άνοδος, κάθοδος) τοποθετούνται στις δύο πλευρές της πολυμερικής μεμβράνης και όλα μαζί αποτελούν το σύστημα μεμβράνης – ηλεκτροδίου (Membrane Electrode Assembly, MEA).



Σχήμα 5.1: Τυπική αναπαράσταση του εσωτερικού μιας κυψέλης ΡΕΜ

Το μόνο παραπροϊόν, που υπεισέρχεται της διαδικασίας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, είναι το νερό, κυρίως με την υγρή του μορφή, γι αυτό το λόγο προβλήματα που σχετίζονται με φαινόμενα διάβρωσης των επιμέρους τμημάτων είναι αμελητέα. Το σημείο-κλειδί για την λειτουργία των κυψελών, είναι η απορρόφηση μεγάλων ποσοτήτων νερού από την μεμβράνη, μέσω της οποίας εξασφαλίζεται η ικανότητά της να άγει τα πρωτόνια. Με άλλα λόγια η μεμβράνη δεν είναι ένας ''καθαρός'' αγωγός στερεάς κατάστασης. Γι αυτό το λόγο, είναι απαραίτητη η ελεγχόμενη διαχείριση του νερού που παράγεται, ώστε να εξασφαλίζεται η ενυδάτωση της μεμβράνη.

Η θερμοκρασία λειτουργίας αυτών των κυψελών περιορίζεται από την ίδια τη φύση του ηλεκτρολύτη (πολυμερούς) σε τιμές κάτω από 120°C και η απουσία άλλων υγρών ελαχιστοποιούν τα προβλήματα διάβρωσης των υλικών (ηλεκτροδίων, κτλ.). Ωστόσο, μεγάλη προσοχή πρέπει να δοθεί στην καθαρότητα του καυσίμου (H₂), ώστε να μην περιέχει ανεπιθύμητες προσμίξεις και ιδιαίτερα CO, το οποίο είναι δηλητήριο (ακόμη και σε συγκεντρώσεις 10 ppm) για τον καταλύτη σε χαμηλές θερμοκρασίες

Τα τελευταία χρόνια υπήρξε μια σημαντική ανάπτυξη των κυψελών καυσίμου τύπου PEM. Οι κυψέλες αυτές βρίσκονται στο στάδιο της επίδειξης / εμπορευματοποίησης. Ζητήματα κλειδιά στην υπόθεση των PEM είναι (i) το κόστος της μεμβράνης και των ηλεκτροδίων / καταλυτών (τα ηλεκτρόδιά τους αποτελούνται από υψηλά διεσπαρμένα ευγενή μέταλλα – κυρίως Pt), (ii) η ευπάθεια από μικροποσότητες CO και CO₂ που αναπόφευκτα θα περιέχονται στο καύσιμο H₂ που προέρχεται από αναμόρφωση υδρογονανθράκων, και (iii) η διαχείριση του νερού και της θερμότητας.

Το κόστος κατασκευής των PEM έχει μειωθεί σημαντικά στις μέρες μας, μετά την αποτελεσματική ελάττωση του φορτίου ευγενούς μετάλλου στα ηλεκτρόδια και τις πολύ λεπτές μεμβράνες που αναπτύχθηκαν από τον W.L. Gore. Οι κυψέλες PEM επιτυγχάνουν πυκνότητες ισχύος της τάξης των 500-600 mW/cm² σε δυναμικά 0,6-0,7 Volt.

5.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΕΠΙΜΕΡΟΥΣ ΤΜΗΜΑΤΩΝ ΜΙΑΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΡΕΜ

5.2.1 Μεμβράνη κυψέλης ΡΕΜ

Η μεμβράνη της κυψέλης πρέπει να έχει υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα και δεν πρέπει να επιτρέπει τη μίξη του καυσίμου με το οξυγόνο. Η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μεμβράνη είναι το Nafion, η οποία σχεδιάστηκε και αναπτύχθηκε τη δεκαετία του '60. Το υλικό αυτό ακόμα χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης και θεωρείται ως μια "βιομηχανική σταθερά". Η κατασκευή του ηλεκτρολυτικού υλικού έχει ως εξής: Σαν σημείο εκκίνησης θεωρούμε το πολυαιθυλένιο. Η μοριακή του δομή, που βασίζεται στο αιθυλένιο, παρουσιάζεται στο σχήμα 5.2.

Το βασικό αυτό πολυμερή τροποποιείται αντικαθιστώντας το φθόριο με το υδρογόνο. Η νέα δομή πλέον καλείται πολυτετραφθοριοαιθυλένιο. Αυτό το αξιοπρόσεκτο υλικό θεωρείται πολύ σημαντικό για την ανάπτυξη των κυψελών καυσίμων. Οι δυνατοί δεσμοί ανάμεσα στο φθόριο και τον άνθρακα προσδίδουν σε αυτό ανθεκτικότητα και ισχυρή αντίσταση σε χημική προσβολή. Μια άλλη σημαντική ιδιότητα που έχει είναι ότι είναι ισχυρά υδροφοβικό, με αποτέλεσμα να χρησιμοποιείται στα ηλεκτρόδια της κυψέλης καυσίμου και να οδηγεί το παραγόμενο νερό έξω από το ηλεκτρόδιο, αποτρέποντας με αυτό τον τρόπο την κάλυψη του ηλεκτροδίου με νερό σε υγρή μορφή (flooding).

Ωστόσο, για να κατασκευαστεί ένας ηλεκτρολύτης, χρειάζεται ακόμα ένα στάδιο βελτιστοποίησης. Στο βασικό PTFE πολυμερή προστίθεται μια πλαϊνή αλυσίδα, που καταλήγει σε ένα θειικό οξύ HSO₃. Η διαδικασία αυτή καλείται "Σουλφονισμός". Ο σουλφονισμός πολύπλοκων μορίων είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική στις χημικές διεργασίες. Χρησιμοποιείται, για παράδειγμα, στη βιομηχανία απορρυπαντικών. Μια πιθανή δομή πλαϊνής αλυσίδας δείχνεται στο σχήμα 5.4. Οι λεπτομέρειες κατασκευής μιας τέτοιας δομής, ποικίλουν για διάφορους τύπους Nafion και υπόκεινται υπό το καθεστώς της πνευματικής ιδιοκτησίας. Ωστόσο, μια μοντέρνα μέθοδος περιγράφεται από τους Kiefer et al. (1999).



Σχήμα 5.3: Δομή PTFE



Σχήμα 5.4: Παράδειγμα δομής σουλφονικού φθοριοαιθυλενίου

Η ομάδα ατόμων HSO₃. είναι συνδεδεμένη στο τέλος της πλαϊνής αλυσίδας και ουσιαστικά αποτελείται από τα αρνητικά ιόντα του SO₃. Το αποτέλεσμα της παρουσίας ιόντων SO₃⁻ και H⁺ είναι η δημιουργία μιας ισχυρής αμοιβαίας έλξης ανάμεσα στα ιόντα + και – για κάθε μόριο. Το αποτέλεσμα είναι τα μόρια της πλαϊνής αλυσίδας να ενσωματωθούν πλήρως με το σύνολο της δομής του υλικού. Επιπλέον, η πιο σημαντική ιδιότητα του θειικού οξέος είναι ότι είναι ισχυρά υδροφιλικό – έλκει μόρια νερού. Αυτό σημαίνει ότι στο Nafion δημιουργούνται υδροφιλικές περιοχές μέσα σε ένα γενικά υδροφοβικό υλικό, οι οποίες προσδίδουν ιδιαίτερα χαρακτηριστικά.

Oi ένυδρες καταστάσεις που δημιουργούνται γύρω από τις σουλφονικές πλευρικές αλυσίδες, μπορούν να οδηγήσουν στην απορρόφηση μεγάλων ποσοτήτων νερού, αυξάνοντας το ποσοστό υγρασίας του υλικού μέχρι 50%. Έτσι, μέσα στις περιοχές αυτές, τα ιόντα H⁺ έλκονται ασθενώς με την ομάδα SO₃⁻ και είναι ικανά να μετακινηθούν. Αυτό δημιουργεί ουσιαστικά ένα διαλυμένο οξύ. Το υλικό που διαμορφώνεται έχει διαφορετικές φάσεις – περιοχές με διαλυμένο οξύ ανάμεσα σε μια δυνατή και ανθεκτική υδροφοβική δομή. Η μορφολογία της ιδιαίτερης αυτής "μικρο-φάσης" απεικονίζεται στο σχήμα 5.5. Παρόλο που οι ένυδρες περιοχές είναι σχετικά διαχωρισμένες, τα ιόντα H⁺ είναι ικανά να μετακινηθούν διαμέσου της υποστηριγμένης μακριάς μοριακής δομής. Ωστόσο, για να στεφθεί με επιτυχία η διαδικασία αυτή, θα πρέπει οι ένυδρες περιοχές να είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερες. Σε ένα καλά ενυδατωμένο ηλεκτρολύτη, θα πρέπει να υπάρχουν 20 μόρια νερού για κάθε πλαϊνή αλυσίδα SO₃⁻. Αυτό προσδίδει μια αγωγιμότητα 0.1 S cm⁻¹ περίπου. Καθώς η περιεκτικότητα του νερού ελαττώνεται, ελαττώνεται σχεδόν γραμμικά και η αγωγιμότητα. [Larminie, J. and A. Dicks]

ΜΕΛΕΤΗ ΚΥΨΕΛΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΑΚΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ – ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ (PEMFC)



Σχήμα 5.5: Δομή υλικού μεμβράνης τύπου Nafion. Μακριές μοριακές αλυσίδες που περιέχουν ένυδρες περιοχές γύρω από τις σουλφονικές πλαϊνές αλυσίδες.

Παρακάτω αναφέρονται οι κύριες ιδιότητες τέτοιων υλικών ηλεκτρολύτη:

- έχουν ισχυρή χημική αντοχή,
- είναι ανθεκτικοί (μηχανικά), οπότε μπορούν να κατασκευαστούν υπό τη μορφή πολύ λεπτών φιλμ, μέχρι 50 μm,
- είναι όξινοι,
- μπορούν να απορροφήσουν μεγάλες ποσότητες νερού,
- εάν είναι καλά ενυδατωμένοι, τα ιόντα Η⁺ μπορούν να κινηθούν ελεύθερα διαμέσου του υλικού –
 έχουν υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα και
- η μεμβράνη πρέπει δεν είναι περατή τόσο για τα αέρια της ανόδου όσο και για τα αέρια της καθόδου.

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η διαπερατότητα μιας πρωτονιακής μεμβράνης (Nafion 125) για H₂, O₂ και N₂ σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε όσο αυξάνεται η θερμοκρασία τόσο αυξάνεται η διαπερατότητα των αερίων (με μεγαλύτερη αυτή του υδρογόνου).



Σχήμα 5.6: Διάγραμμα διαπερατότητας υδρογόνου, οξυγόνου και αζώτου συναρτήσει της θερμοκρασίας για μεμβράνη Nafion 125 [T.H. Sakai et al.]

Οι μεμβράνες Nafion κατασκευάζονται σε διάφορα μεγέθη και με διαφορετικό πάχος. Κάθε μεμβράνη έχει ειδικό κωδικό ο οποίος αρχίζει από το γράμμα Ν και ακολουθεί ένας τριψήφιος ή τετραψήφιος αριθμός.

Τα πρώτα δύο ψηφία αντιπροσωπεύουν το ισοδύναμο βάρος διαιρούμενο με το 100 και το τελευταίο ψηφίο ή δύο τελευταία αντιπροσωπεύουν το πάχος της μεμβράνης σε mills (1mill = 0,0254 mm). Για παράδειγμα το Nafion 117 έχει ισοδύναμο βάρος 1100 και πάχος 7 mills δηλαδή 178 μm.

5.2.2 Ηλεκτρόδια και ηλεκτροδιακή δομή

Τα ηλεκτρόδια της κυψέλης, όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη παράγραφο, είναι συνήθως από άνθρακα τα οποία περιέχουν την ενεργό μεταλλική φάση (π.χ. Pt,Ru). Στα ηλεκτρόδια λαμβάνουν μέρος οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.

ΜΕΛΕΤΗ ΚΥΨΕΛΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΑΚΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ – ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ (PEMFC)

Ο πιο κοινός καταλύτης που χρησιμοποιείται στις κυψέλες καυσίμου PEM για τις αντιδράσεις αναγωγής του οξυγόνου και οξείδωσης του υδρογόνου είναι η πλατίνα (Pt). Παλιότερα, στα πρώτα βήματα ανάπτυξης των κυψελών PEM, χρησιμοποιούνταν μεγάλες ποσότητες πλατίνας (μέχρι και 28 mg cm⁻²), αυξάνοντας το κόστος κατασκευής της κυψέλης κατά πολύ, ενώ στις μέρες μας η ποσότητα Pt έχει μειωθεί γύρω στο 0,2 mg cm⁻². Με τέτοιες φορτίσεις, το πάγιο κόστος του υλικού της πλατίνας για μια 1-kW κυψέλη καυσίμου ανέρχεται στο ποσό των 10\$. Άλλα μέταλλα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι το ρουθήνιο, Ru, ή συνδυασμός πλατίνας – ρουθηνίου Pt – Ru κ.α.

Η βασική δομή των ηλεκτροδίων για πολλές διατάξεις PEMFC είναι παρόμοια. Οι άνοδοι και οι κάθοδοι των κυψελών αυτών είναι ίδιες. Ο καταλύτης πλατίνα εναποτίθεται σε πολύ μικρά σωματίδια πάνω στην επιφάνεια μεγαλύτερων σωματιδίων διασκορπισμένης σκόνης άνθρακα. Το αποτέλεσμα σε μια περίπου ιδανική διάταξη, παρουσιάζεται στο σχήμα 5.7. Η πλατίνα είναι διασκορπισμένη σε όλη την έκταση των σωματιδίων άνθρακα, με αποτέλεσμα ένα μεγάλο ποσοστό της επιφάνειας του καταλύτη να έρχεται σε επαφή με τα αντιδρώντα, δηλαδή με αυτό τον τρόπο αυξάνεται η δραστική επιφάνεια. Αυτό είναι πολύ σημαντικό.



Σχήμα 5.7: Η ιδεατή δομή του καταλύτη υποστηριζόμενου από άνθρακα

Η παρασκευή του συστήματος μεμβράνης – ηλεκτροδίου (Membrane Electrode Assembly - MEA) πραγματοποιείται συνήθως με δύο μεθόδους:

 Στη μέθοδο διαχωρισμού ηλεκτροδίου (separate electrode method), ο υποστηριζόμενος από άνθρακα καταλύτης παρασκευάζεται, χρησιμοποιώντας ιδιαίτερες τεχνικές, ως ένα πορώδη και αγώγιμο υλικό, όπως είναι ένα ύφασμα από άνθρακα ή χαρτί άνθρακα. Επιπλέον, προστίθεται συχνά υλικό PTFE, γιατί το υλικό αυτό είναι υδροφοβικό και υποβοηθάει την απόρριψη του παραγόμενου νερού από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Επιπρόσθετα, για να επιτευχθεί μια βασική μηχανική δομή στο ηλεκτρόδιο, το ύφασμα ή χαρτί άνθρακα διαχέεται, επίσης, πάνω στον καταλύτη, δημιουργώντας το λεγόμενο στρώμα διάχυσης aspíou (gas diffusion layer). Κατόπιν, το ηλεκτρόδιο προσαρμόζεται σε κάθε πλευρά της πολυμερικής μεμβράνης του ηλεκτρολύτη. Για να πραγματοποιηθεί αυτό, θα πρέπει πρώτα να καθαριστεί η μεμβράνη με εμβάπτιση εν θερμώ αυτής σε 3% διάλυμα υπεροξειδίου για 1 ώρα και κατόπιν σε θειικό οξύ για το ίδιο χρονικό διάστημα, ώστε να αποκτήσει όσο το δυνατόν μεγαλύτερη πρωτονιακή αγωγιμότητα. Στη συνέχεια, η μεμβράνη ξεπλένεται με ζεστό απιονισμένο νερό για 1 ώρα για να απομακρυνθεί τυχόν εναπομείναντα οξύ. Τότε, τα ηλεκτρόδια εναποτίθενται πάνω στον ηλεκτρολύτη και το σύστημα πρεσάρεται εν θερμώ στους 140⁰C σε υψηλή πίεση για 3 λεπτά. Το αποτέλεσμα είναι ένα ολοκληρωμένο σύστημα μεμβράνης-ηλεκτροδίου. [Larminie, J. and A. Dicks]

2. Μια εναλλακτική μέθοδο περιλαμβάνει την κατασκευή των ηλεκτροδίων κατευθείαν πάνω στον ηλεκτρολύτη. Ο καταλύτης, που πολλές φορές είναι αναμεμιγμένος με υδροφοβικό PTFE, εναποτίθεται στον ηλεκτρολύτη, χρησιμοποιώντας διάφορες τεχνικές που δεν δημοσιοποιούνται γιατί προστατεύονται από το νόμο περί "πνευματικών δικαιωμάτων". Εφόσον ο καταλύτης τοποθετηθεί μέσα στη μεμβράνη, θα πρέπει να προστεθεί ένα στρώμα διάχυσης αερίων. Αυτό θα μπορούσε να είναι ένα ύφασμα ή χαρτί άνθρακα (περίπου 0.2 έως 0.5 mm πάχος), όπως είδαμε και στην προηγούμενη μέθοδο. Ωστόσο, στην περίπτωση αυτή, πέρα από τον κύριο ρόλο που διαδραματίζει, διαχέοντας τα αέρια στο σύστημα μεμβράνης ηλεκτροδίου, σχηματίζει παράλληλα μια ηλεκτρική διασύνδεση μεταξύ του υποστηριζόμενου από άνθρακα καταλύτη και της διπολικής πλάκας. Επιπρόσθετα, οδηγεί το παραγόμενο νερό έξω από την επιφάνεια του ηλεκτρολύτη και σχηματίζει παράλληλα ένα στρώμα προστασίας πάνω στο πολύ λεπτό στρώμα του καταλύτη. Το στρώμα αυτό διάχυσης αερίων μπορεί και όχι. [Larminie, J. and A. Dicks]

Οποιαδήποτε από τις δύο μεθόδους διαλέξουμε, το αποτέλεσμα είναι η δομή που απεικονίζεται στο σχήμα 5.8. Τα σωματίδια του υποστηριζόμενου από άνθρακα καταλύτη προσχωρούν στη μία πλευρά του καταλύτη και το στρώμα διάχυσης αερίου (+ συλλογή ηλεκτρικού ρεύματος, απομάκρυνση νερού, φυσική υποστήριξη) στην άλλη. Η υδροφοβική περιοχή PTFE, που χρειάζεται για να απομακρυνθεί το νερό από τον καταλύτη, δεν απεικονίζεται επακριβώς, ωστόσο είναι παρόν σε όλες τις περιπτώσεις.



Σχήμα 5.8: Απλοποιημένη και ιδεατή δομή ενός ηλεκτροδίου κυψέλης ΡΕΜ

Στη συνέχεια δύο ακόμη σημεία θα πρέπει να τονιστούν. Το πρώτο αφορά τον εμποτισμό του ηλεκτροδίου με ηλεκτρολυτικό υλικό. Στο σχήμα 5.9, ένα τμήμα της περιοχής καταλύτη/ηλεκτροδίου έχει μεγεθυνθεί. Όπως μπορούμε να δούμε, το υλικό του ηλεκτρολύτη εξαπλώνεται πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη. Δεν καλύπτει τον καταλύτη, αλλά δημιουργεί μία απευθείας σύνδεση μεταξύ καταλύτη και ηλεκτρολύτη. Έτσι αυξάνεται σημαντικά η απόδοση του ΜΕΑ, αυξάνοντας την απαραίτητη "τριφασική περιοχή" ανάμεσα στο αντιδρών αέριο, τον ηλεκτρολύτη επιτυγχάνεται αλείφοντας το ηλεκτροδίου. Αυτή η ελαφρώς κάλυψη του καταλύτη από τον ηλεκτρολύτη επιτυγχάνεται αλείφοντας το ηλεκτρόδιο με μια διαλυμένη μορφή του ηλεκτρολύτη. Στη μέθοδο διαχωρισμού ηλεκτροδίου, αυτό πραγματοποιείται πριν το ηλεκτρόδιο πρεσαριστεί εν θερμώ πάνω στη μεμβράνη. Στη δεύτερη μέθοδο, συντελείται πριν το στρώμα διάχυσης αερίου προστεθεί.



Σχήμα 5.9: Μεγέθυνση ενός τμήματος του σχήματος 5.8, απεικονίζοντας τον ηλεκτρολύτη να απλώνεται γύρω από τα σωματίδια του καταλύτη

ΜΕΛΕΤΗ ΚΥΨΕΛΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΑΚΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ – ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ (PEMFC)

Το δεύτερο σημείο αφορά την επιλογή του στρώματος διάχυσης αερίου. Προηγουμένως εξετάσαμε ότι γενικά χρησιμοποιείται είτε ένα χαρτί άνθρακα είτε ένα υλικό από ύφασμα άνθρακα. Το χαρτί άνθρακα επιλέγεται όταν χρειάζεται να παρασκευαστεί μία κυψέλη όσο πιο λεπτή γίνεται. Τα υφάσματα άνθρακα είναι πιο παχύ, υποβοηθώντας την απορρόφηση μεγαλύτερων ποσοτήτων νερού. Ωστόσο, τα υφάσματα αυτά επεκτείνονται ελαφρώς μέσα στα κανάλια διάχυσης αερίου των διπολικών πλακών.

Γενικά, το υπόστρωμα του άνθρακα το οποίο επιδρά και ως ένα στρώμα διάχυσης αερίου (gas diffusion layer) πρέπει να έχει τις ακόλουθες ιδιότητες:

- να είναι αρκετά πορώδες ώστε να επιτρέπει τη ροή των αντιδρώντων αερίων, αλλά και του παραγόμενου νερού.
- να είναι ηλεκτρικά και θερμικά αγώγιμο.
- οι πόροι του σε σύγκριση με τους πόρους του καταλύτη δεν πρέπει να είναι πολύ μεγάλοι, επειδή το στρώμα του καταλύτη αποτελείται από πολύ μικρά σωματίδια.
- να είναι σχετικά άκαμπτο για να υποστηρίζει το σύστημα μεμβράνης ηλεκτροδίου (MEA) και ταυτόχρονα να έχει κάποια ελαστικότητα για να διατηρεί καλές ηλεκτρικές επαφές.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι ιδιότητες τυπικών υποστρωμάτων (gas diffusion layers) που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή ηλεκτροδίων για κυψελίδες καυσίμου:

- Πάχος: 200 400 μm
- Πυκνότητα: 0,20 0,50 g/cm3
- Βάρος: 50 200 g/m2
- Πορώδες: 80 90%
- Ηλεκτρική ειδική αντίσταση: 0,08 0,60 Ohmcm

Φθάσαμε, λοιπόν, στην καρδιά της κυψέλης καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων, που είναι το σύστημα ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη (MEA). Χωρίς να γνωρίζουμε πως κατασκευάστηκαν ή ποια εταιρεία τα κατασκεύασε, τα συστήματα MEA δείχνουν παρόμοια, λειτουργούν ουσιαστικά με τον ίδιο τρόπο και απαιτούν την ίδια φροντίδα στη χρήση.

5.3 ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ ΣΤΙΣ ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΡΕΜ

5.3.1 Περίληψη Του Προβλήματος

Όπως έχει τονιστεί σε προηγούμενα κεφάλαια, η πρωτονιακή αγωγιμότητα του πολυμερούς ηλεκτρολύτη είναι ευθέως ανάλογη με την περιεκτικότητά του σε νερό. Ωστόσο, δεν θα πρέπει να υπάρχει τόσο πολύ νερό στα ηλεκτρόδια, ώστε αυτά να πλημμυρίζουν και να μπλοκάρονται οι πόροι των ηλεκτροδίων ή το στρώμα διάχυσης αερίου. Έτσι, απαιτείται να καταστεί μία ισορροπία κατά τη διαχείριση του νερού.

Στις κυψέλες καυσίμου PEM, το νερό σχηματίζεται στην κάθοδο. Σε μια ιδεατή κατάσταση, το νερό αυτό θα μπορούσε να κρατήσει τον ηλεκτρολύτη σε ικανοποιητικά επίπεδα υγρασίας. Ο αέρας θα διαχεόταν σε όλη την κάθοδο και εκτός από το ρόλο του τροφοδότη του απαραίτητου αέρα, θα ξήραινε οποιαδήποτε περίσσεια νερού. Εφόσον η μεμβράνη του ηλεκτρολύτη είναι τόσο λεπτή, το νερό θα διαχεόταν από την πλευρά της καθόδου στην άνοδο και με τον τρόπο αυτό, ολόκληρος ο ηλεκτρολύτης θα αποκτούσε ένα ικανό βαθμό υγρασίας, χωρίς καμία ιδιαίτερη δυσκολία.

Η παραπάνω κατάσταση θα μπορούσε μερικές φορές να επιτευχθεί, ωστόσο συναντώνται πολλές φορές διάφορα προβλήματα. Το πρώτο είναι ότι κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της κυψέλης, τα ιόντα H⁺ μετακινούνται από την άνοδο στην κάθοδο, παρασύροντας μαζί τους μόρια νερού. Η διαδικασία αυτή καλείται μερικές φορές ηλεκτρο-οσμωτική αντίσταση (electro-osmotic drag). Χαρακτηριστικά, κάθε πρωτόνιο παρασύρει ένα έως πέντε μόρια νερού (Zawodzinski et al., 1993 και Gottesfeld, 2001). Αυτό σημαίνει ότι ουσιαστικά σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος, η πλευρά του ηλεκτρολύτη που βρίσκεται κοντά στην άνοδο μπορεί να ξηραθεί, ακόμα και αν η κάθοδος υγραίνεται πολύ καλά. Ένα άλλο σημαντικό πρόβλημα είναι οι ξηραντικές ιδιότητες που έχει ο αέρας σε υψηλές θερμοκρασίες. Σε θερμοκρασίες πάνω από 60 °C, ο αέρας πάντα θα ξηραίνει τα ηλεκτρόδια πιο γρήγορα από το παραγόμενο νερό της αντίδρασης H_2/O_2 . Ένας συνηθισμένος τρόπος για την αντιμετώπιση τέτοιων φαινομένων είναι η αύξηση της υγρασίας του αέρα, του υδρογόνου ή και των δύο, πριν τα αέρια αυτά εισέλθουν στην κυψέλη καυσίμου.

Στο σχήμα 5.10 παρουσιάζονται οι διάφορες κινήσεις του νερού. Ξεκινώντας από την κορυφή του σχήματος 5.10, η παραγωγή νερού και η παράσυρση των μορίων νερού είναι και τα δύο ευθέως ανάλογα με το ρεύμα. Η εξάτμιση του νερού μπορεί να προβλεφθεί με προσοχή. Η διάχυση του νερού από την κάθοδο στην άνοδο εξαρτάται από το πάχος της μεμβράνης του ηλεκτρολύτη και τη σχετική υγρασία κάθε πλευράς. Τέλος, εάν αυξήσουμε την υγρασία των αντιδρώντων αερίων, αυτή είναι μια διαδικασία που μπορεί να κοντρολαριστεί.

ΜΕΛΕΤΗ ΚΥΨΕΛΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΑΚΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ – ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ (PEMFC)



Anode Electrolyte Cathode

Σχήμα 5.10: Οι διάφορες κινήσεις του νερού προς, μέσα και από τον ηλεκτρολύτη μιας κυψέλης καυσίμου PEM

5.3.2 Ροή Αέρα και Εξάτμιση Νερού

Εκτός από την ειδική περίπτωση των κυψελών καυσίμων που τροφοδοτούνται με καθαρό οξυγόνο, χρησιμοποιείται παγκοσμίως η πρακτική να απομακρύνεται το παραγόμενο νερό μέσω εξάτμισης, χρησιμοποιώντας τον αέρα που ρέει μέσα στην κυψέλη. Ο αέρας, επίσης, θα τροφοδοτείται πάντα με ταχύτητα μεγαλύτερη από αυτή που χρειάζεται, για να μπορεί να παρέχει το απαραίτητο οξυγόνο. Εάν τροφοδοτούνταν ακριβώς με την "στοιχειομετρική" ταχύτητα, τότε θα είχαμε μεγάλες απώλειες συγκέντρωσης. Αυτό θα συνέβαινε επειδή ο αέρας εξόδου δεν θα είχε οξυγόνο. Στην πράξη, η στοιχειομετρία (λ) θα πρέπει να είναι τουλάχιστον ίση με 2. Ωστόσο, αναδύονται διάφορα προβλήματα σχετικά με τις ξηραντικές ιδιότητες που έχει ο αέρας, όπου για να τα εξετάσουμε θα πρέπει να ορίσουμε και να εμβαθύνουμε πρώτα σε κάποιες βασικές έννοιες, όπως είναι η σχετική υγρασία, η περιεκτικότητα σε νερό και η τάση κορεσμένου ατμού.

Ένας απευθείας τρόπος για να μετρηθεί και να περιγραφεί η ποσότητα ατμού στον αέρα είναι να δοθεί η αναλογία του νερού σε σχέση με τα άλλα αέρια, δηλ το άζωτο, το οξυγόνο, το αργό, το διοξείδιο του άνθρακα και άλλα που διαμορφώνουν τον αέρα ξηρό. Αυτή η ποσότητα έχει διάφορες ονομασίες, όπως αναλογία υγρασίας, απόλυτη υγρασία ή σχετική υγρασία, και ορίζεται ως εξής:

αναλογία υγρασίας,
$$\omega = \frac{m_{\rm W}}{m_{\rm a}}$$
 [5.1]

όπου m_w είναι η ποσότητα του νερού που βρίσκεται στο μίγμα του αέρα και m_a η ποσότητα του ξηρού αέρα. Η συνολική ποσότητα είναι $m_w + m_a$.

Ωστόσο, ο παραπάνω ορισμός δεν δίνει μια καλή αίσθηση της λειτουργίας του αέρα. Ζεστός αέρας, με αρκετά υψηλή υγρασία, μπορεί να συμπεριφέρεται σαν να ήταν ξηρός, ενώ κρύος αέρας με χαμηλή περιεκτικότητα σε νερό, μπορεί να φαίνεται πολύ υγρός. Αυτό οφείλεται στη μεταβολή της τάσης κορεσμένου ατμού στον ατμό. Η τάση κορεσμένου ατμού είναι η μερική πίεση του νερού όταν ένα μίγμα αέρα και υγρού νερού είναι σε ισορροπία, δηλαδή η ταχύτητα εξάτμισης είναι ίση με την ταχύτητα συμπύκνωσης. Όταν ο αέρας δεν μπορεί να συγκρατήσει καθόλου ατμό, τότε λέγεται κορεσμένος. Αυτό απεικονίζεται στο σχήμα 5.11.



Σχήμα 5.11: Διάγραμμα που εξηγεί την τάση κορεσμένου ατμού

Ο αέρας που δεν έχει ξηραντικές ιδιότητες και δεν μπορεί κατά συνέπεια να συγκρατήσει επιπλέον νερό, θα λέγαμε ότι είναι "πλήρως υγροποιημένος". Η κατάσταση αυτή επιτυγχάνεται όταν $P_W = P_{sat}$, όπου P_W είναι η μερική πίεση του νερού και P_{sat} είναι η πίεση κορεσμένου ατμού του νερού. Ορίζουμε ως σχετική υγρασία (relative humidity) την αναλογία αυτών των δύο πιέσεων:

σχετική υγρασία,
$$\phi = \frac{P_w}{P_{\text{sat}}}$$
 [5.2]

Κάποιες τιμές σχετικής υγρασίας μπορούν να ποικίλουν σημαντικά από 0.3 (ή 30%) σε ακραίες ξηρές συνθήκες στην έρημο της Σαχάρας έως 0.79 (ή 70%) στην Νέα Υόρκη.

Το πρόβλημα με τις κυψέλες καυσίμου PEM είναι ότι η τάση κορεσμένου ατμού μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία με τρόπο μη-γραμμικό. Η τάση *P_{sat}* αυξάνεται όλο και πιο ταχύτερα σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η τάση κορεσμένου ατμού για μια κλίμακα θερμοκρασιών δίνεται στον πίνακα 5.1.

T°C	Saturated vapour pressure (kPa)
15	1.705
20	2.338
30	4.246
40	7.383
50	12.35
60	19.94
70	31.19
80	47.39
90	70.13

Πίνακας 5.1: Η τάση κορεσμένου ατμού του νερού για διάφορες θερμοκρασίες

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε από τον πίνακα 5.1, μια απότομη ανύψωση της θερμοκρασίας του αέρα έχει ως αποτέλεσμα την εκρηκτική αύξηση της *P_{sat}* του αέρα. Για παράδειγμα, για αέρα στους 20°C και σχετική υγρασία 70%, η πίεση του ατμού στο μίγμα είναι:

$$P_{W} = 0.70 \times P_{sat} = 0.70 \times 2.338 = 1.64 \text{ kPa}$$

Εάν όμως ο αέρας θερμανθεί στους 60 °C, σε σταθερή πίεση, χωρίς να προστεθεί νερό, τότε η P_W δεν θα αλλάξει, οπότε η καινούργια σχετική υγρασία θα είναι:

σχετική υγρασία,
$$\phi = \frac{P_w}{P_{sat}} = \frac{1.64}{19.94} = 0.08 = 8\%$$

Ο αέρας αυτός είναι πολύ ξηρός, αρκετά πιο ξηρός από τις συνθήκες που επικρατούν στην έρημο της Σαχάρας, με αποτέλεσμα να είχε καταστροφικές συνέπειες στην πολυμερική μεμβράνη του ηλεκτρολύτη.

5.3.3 Διαχείριση Υγρασίας του Αέρα στις Κυψέλες ΡΕΜ

Η υγρασία του αέρα στις κυψέλες PEM πρέπει να διαχειριστεί με ιδιαίτερη προσοχή. Ο αέρας πρέπει να είναι αρκετά ξηρός για να εξατμίζει το παραγόμενο νερό, αλλά όχι τόσο πολύ ξηρός που να προκαλεί προβλήματα στη λειτουργία της πολυμερικής μεμβράνης του ηλεκτρολύτη, μειώνοντας την περιεκτικότητά της σε νερό. Η υγρασία θα πρέπει να είναι πάνω από 80%, για να εμποδίζεται η επιπλέον ξήρανση, αλλά κάτω από 100% για να μην συλλεχθεί νερό σε υγρή μορφή πάνω στα ηλεκτρόδια.

Για να υπολογιστεί η σχετική υγρασία, αρκεί να υπολογιστεί η μερική πίεση του ατμού P_w . Η μερική πίεση του ατμού είναι ανάλογη με τον αριθμό των μορίων του νερού στο μίγμα του αερίου. Αν θεωρήσουμε P_{exit} το αέριο εξόδου σε μια κυψέλη καυσίμου, τότε θα ισχύει:

$$\frac{P_{w}}{P_{exit}} = \frac{\alpha \rho i \theta \mu \acute{0} \varsigma \mu \rho \rho \acute{0} \omega v v \rho o \acute{0}}{\sigma v v o \lambda i \kappa \acute{0} \varsigma \alpha \rho i \theta \mu \acute{0} \varsigma \mu o \rho \acute{0} \omega v} \Longrightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{P_{W}}{P_{exit}} = \frac{n_{W}}{n_{W} + n_{O_{2}} + n_{rest}},$$

- όπου: n_w είναι ο αριθμός των γραμμομορίων του νερού που εγκαταλείπουν την κυψέλη ανά δευτερόλεπτο,
 - n_{o_2} είναι ο αριθμός των γραμμομορίων του οξυγόνου που εγκαταλείπουν την κυψέλη ανά δευτερόλεπτο,
 - n_{rest} είναι ο αριθμός των γραμμομορίων των υπολοίπων συστατικών του αέρα ανά δευτερόλεπτο,
 - $P_{\!\scriptscriptstyle W}$ είναι η τάση ατμού του νερού ή η μερική πίεση του νερού και
 - $P_{\!\mathit{exit}}$ είναι η συνολική πίεση του α
έρα στην έξοδο της κυψέλης.

Εξετάζοντας τις ημι-αντιδράσεις που διεξάγονται σε μια κυψέλη καυσίμου υδρογόνου μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι υπάρχει μια μεταφορά δύο ηλεκτρονίων για κάθε mole νερού που παράγεται. Οπότε:

Διαιρώντας με το χρόνο, βρίσκουμε:

παραγόμενη ποσότητα νερού =
$$n_W = \frac{I}{2 \cdot F}$$
 moles $s^{-1} = \frac{P_e}{2 \cdot V_c \cdot F}$ moles s^{-1}

Ομοίως, καταναλισκόμενη ποσότητα οξυγόνου = $\frac{P_e}{4 \cdot V_c \cdot F}$ moles s⁻¹

Ωστόσο, εάν το οξυγόνο καταναλωθεί με αυτή την ταχύτητα, τότε μπορεί να προκληθεί έλλειψη οξυγόνου, εφόσον θα έχει καταναλωθεί όλο. Αυτό δεν είναι καθόλου πρακτικό, οπότε η ροή του αέρα θα καθοριστεί πάνω από τη στοιχειομετρία με έναν συντελεστή λ. Επομένως, η παραπάνω σχέση μετατρέπεται σε:

καταναλισκόμενη ποσότητα οξυγόνου =
$$\frac{\lambda \cdot P_e}{4 \cdot V_c \cdot F}$$
 moles s⁻¹

Ο αριθμός των γραμμομορίων του οξυγόνου που εγκαταλείπουν την κυψέλη ανά δευτερόλεπτο θα μπορούσε να βρεθεί ως εξής: n_{o_2} = ταχύτητα τροφοδοσίας O_2 – ταχύτητα κατανάλωσης O_2 , οπότε:

$$n_{O_2} = (\lambda - 1) \frac{P_e}{4 \cdot V_c \cdot F} \text{ moles } s^{-1}$$

Η ταχύτητα ροής των υπολοίπων εξερχόμενων συστατικών του αέρα είναι ίδια με την ταχύτητα ροής των εισερχόμενων. Τα συστατικά αυτά έχουν βάρος περίπου το 79% του βάρους του αέρα. Οπότε η γραμμομοριακή ταχύτητα ροής θα είναι κατά 0.79/0.21=3.76 μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του οξυγόνου που καταναλώθηκε. Άρα:

$$n_{O_2} = 3.76 \cdot \lambda \frac{P_e}{4 \cdot V_c \cdot F}$$
 moles s^{-1}

Αντικαθιστώντας τις τρεις εξισώσεις στην εξίσωση 4.4 έχουμε:

$$\frac{P_e}{P_{exit}} = \frac{\frac{P_e}{2 \cdot V_c \cdot F}}{\frac{P_e}{2 \cdot V_c \cdot F} + (\lambda - 1)\frac{P_e}{4 \cdot V_c \cdot F} + 3.76\lambda \cdot \frac{P_e}{4 \cdot V_c \cdot F}} = \frac{2}{2 + (\lambda - 1) + 3.76\lambda} = \frac{2}{1 + 4.76\lambda} \Rightarrow$$
$$\Rightarrow P_W = \frac{0.420P_{exit}}{\lambda + 0.210}$$

Αυτή η εντυπωσιακά απλή σχέση, μας δείχνει ότι η εξερχόμενη τάση ατμού εξαρτάται από την στοιχειομετρία και την εξερχόμενη πίεση του αέρα P_{exit} . Κατά την παραγωγή της παραπάνω σχέσης, όμως, αγνοήσαμε την ύπαρξη κάποιας ποσότητας υγρασίας στον εισερχόμενο αέρα, οπότε

η παραπάνω σχέση μας δίνει την "χειρότερη περίπτωση", ξηρός εισερχόμενος αέρας. Εάν η περιεκτικότητα σε νερό του εισερχόμενου αέρα δεν είναι αμελητέα, τότε μπορεί να αποδειχθεί ότι η εξερχόμενη τάση ατμών δίνεται από την απλή σχέση:

$$P_W = \frac{(0.420 + \Psi\lambda)P_{exit}}{(1+\Psi)\lambda + 0.210}$$

Όπου το Ψ είναι ένας συντελεστής, η τιμή του οποίου δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\Psi = \frac{P_{Win}}{P_{in} - P_{Win}}$$

Εδώ το P_{in} είναι η συνολική πίεση του εισερχόμενου αέρα, η οποία είναι συνήθως λίγο μεγαλύτερη από την P_{exit} , και η P_{Win} είναι η πίεση ατμού που εισέρχεται στην κυψέλη.

Στο σημείο αυτό ας εξετάσουμε ένα παράδειγμα. Ας υποθέσουμε ότι έχουμε μία κυψέλη καυσίμου που λειτουργεί με εξερχόμενη πίεση αέρα ίση με 1.1 bar (=110kPa), ελαφρώς πιο πάνω από την ατμοσφαιρική πίεση. Η θερμοκρασία της κυψέλης είναι 70°C και η στοιχειομετρία αέρα είναι 2. Ο εισερχόμενος αέρας έχει χαμηλή υγρασία και είναι κρύος, οπότε οποιοδήποτε εισερχόμενο νερό μπορεί να αγνοηθεί. Τότε η τάση ατμού εξόδου θα είναι:

$$P_W = \frac{0.420 \times 110}{2 + 0.210} = 20.91 \text{ kPa}$$

Ανατρέχοντας στον πίνακα 5.1 και χρησιμοποιώντας την εξίσωση 5.2, βρίσκουμε ότι η σχετική υγρασία στον εξερχόμενο αέρα είναι:

$$\phi = \frac{20.91}{31.19} = 0.67 = 67\%$$

Το αποτέλεσμα είναι να έχουμε αρκετή ξηρασία, οπότε για να αυξήσουμε την υγρασία θα πρέπει:

- Να μειωθεί η θερμοκρασία, το οποίο αυξάνει τις απώλειες.
- Να μειωθεί η ροή του αέρα και επομένως το λ, το οποίο θα μείωνε την απόδοση της καθόδου.
- Να αυξηθεί η πίεση, που σημαίνει ότι χρειάζεται περισσότερη ενέργεια για να λειτουργήσει ο συμπιεστής.
Να δεσμευτεί το νερό από το εξερχόμενο αέριο και να χρησιμοποιηθεί για να υγρανθεί ο εισερχόμενος αέρας, το οποίο καθιστά επιπλέον εξοπλισμό, βάρος, μέγεθος και κόστος, ωστόσο πολλές φορές φαίνεται ότι η μέθοδος αυτή αυξάνει τη συνολική απόδοση.

Όσον αφορά τις δύο πρώτες μεθοδολογίες, όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε από το σχήμα 5.12, που μας δείχνει δύο διαγράμματα της υγρασίας σε συνάρτηση της θερμοκρασίας, για δύο διαφορετικές τιμές λ και πίεση 100 kPa (1 bar), η υγρασία μειώνεται σε μεγαλύτερες ροές αέρα, ενώ η σχετική υγρασία πέφτει απότομα σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Εάν η σχετική υγρασία του εξερχόμενου αέρα είναι πολύ μικρότερη από 100%, τότε θα έχουμε ως αποτέλεσμα την ξήρανση της κυψέλης. Από την άλλη μεριά, εάν η σχετική υγρασία ήταν μεγαλύτερη από 100%, που είναι απίθανο να συμβεί, τότε το ρεύμα του αέρα θα εμπεριείχε συμπυκνωμένες μικρές σταγόνες νερού.



Σχήμα 5.12: Σχετική υγρασία συναρτήσει της θερμοκρασίας για εξερχόμενο αέρα μιας κυψέλης ΡΕΜ με στοιχειομετρία αέρα 2 και 4. Ο εισερχόμενος αέρας θεωρείται ξηρός και η ολική πίεση είναι 1 bar.

Στον πίνακα 5.2 δίνονται κάποιες τιμές σχετικής υγρασίας για συγκεκριμένες τιμές θερμοκρασιών και στοιχειομετριών λ. Το εισερχόμενο αέριο θεωρείται ότι βρίσκεται στους 20°C και έχει σχετική

υγρασία 70%. Στον πίνακα αυτό, αλλά και στο σχήμα 5.12, παρατηρούμε ότι όταν οι θερμοκρασίες παραμείνουν κάτω από τους 60 °C, τότε υπάρχει κάποια περιοχή τιμών Τ και λ που μπορούν να εξασφαλίσουν ένα ικανοποιητικό βαθμό υγρασίας στην κυψέλη. Για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τους 60 °C, η σχετική υγρασία είναι κάτω ή αρκετά κάτω από 100% σε όλες τις εφαρμόσιμες τιμές στοιχειομετρίας. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι στις κυψέλες καυσίμου PEM που λειτουργούν σε θερμοκρασίες πάνω από 60 °C, πρέπει να εφαρμοστεί μια έξτρα υγροποίηση (humidification) των αντιδρώντων αερίων.[Larminie, J. and A. Dicks]

Temp (°C)	$\lambda = 1.5$	$\lambda = 2$	$\lambda = 3$	$\lambda = 6$	$\lambda = 12$	$\lambda = 24$
20					213	142
30				194	117	78
40		273	195	112	68	45
50	208	164	118	67	40	26
60	129	101	72	41		
70	82	65	46			
80	54	43	30			
90	37	28				

Πίνακας 5.2: Τιμές σχετικής υγρασίας εξερχόμενου αέρα για διάφορες θερμοκρασίες και στοιχειομετρίες.

Εάν θέλουμε να υπολογίσουμε την ποσότητα του νερού που πρέπει να προστεθεί στον αέρα, τότε η εξίσωση 5.1 θα πρέπει να μετατραπεί ως εξής:

$$\omega = \frac{m_{W}}{m_{a}} = \frac{18 \times P_{W}}{28.97 \times P_{a}} = 0.622 \frac{P_{W}}{P_{a}}$$

όπου 18 και 28.97 είναι η μοριακή μάζα του νερού και του αέρα αντίστοιχα. Η μερική πίεση του ξηρού αέρα δεν είναι γνωστή, παρά μόνο η συνολική πίεση *P*. Οπότε

$$P = P_{a} + P_{W} \Longrightarrow P_{a} = P - P_{W} \text{ kat } m_{W} = 0.622 \frac{P_{W}}{P - P_{W}} m_{a}$$

Η τιμή της πίεσης ατμού P_w βρίσκεται χρησιμοποιώντας την επιθυμητή υγρασία, τη θερμοκρασία και τις τιμές του πίνακα 5.1. Εδώ αξίζει να σημειωθεί ότι η ποσότητα του απαραίτητου νερού είναι αντιστρόφως ανάλογη στη συνολική πίεση P του αέρα. Μεγαλύτερα συστήματα πίεσης απαιτούν λιγότερο προστιθέμενο νερό για να επιτευχθεί η ίδια υγρασία. Καταλήγοντας, θα πρέπει να επισημανθεί ότι το κλειδί της σωστής λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου PEM είναι να ρυθμιστεί η στοιχειομετρία του αέρα, έτσι ώστε η σχετική υγρασία του εξερχόμενου αέρα να είναι περίπου 100% και να υπάρχει πλήρως ισορροπία του νερού σε ολόκληρη την κυψέλη.

5.4 Σύνδεσμολογία Των Κυψελών Στη Σείρα – Διπολικές Πλακές

Το δυναμικό μιας κυψέλης καυσίμου είναι αρκετά μικρό, περίπου 0.7V όταν εφαρμόζεται ένα ωφέλιμο ρεύμα. Αυτό σημαίνει ότι για να παραχθεί ένα αξιοποιήσιμο δυναμικό θα πρέπει να ενωθούν πολλές κυψέλες στη σειρά. Αυτή η συνένωση των κυψελών καυσίμων στη σειρά είναι γνωστή ως «στήλη» (stack). Ο πιο προφανής τρόπος για να γίνει αυτό είναι να ενωθεί η άκρη της κάθε ανόδου με την κάθοδο της επόμενης κυψέλης, κατά μήκος μιας ευθείας, όπως στο σχήμα 5.13 (Για να είναι απλό, αυτό το σχήμα αγνοεί το πρόβλημα από την εναπόθεση αερίου στο ηλεκτρόδιο).



Σχήμα 5.13: Απλή σύνδεση τριών κυψελών στη σειρά

Το πρόβλημα με αυτή τη μέθοδο είναι ότι τα ηλεκτρόνια πρέπει να ρέουν δια μέσου της επιφάνειας του ηλεκτροδίου στο σημείο συλλογής ρεύματος στην άκρη. Τα ηλεκτρόδια πρέπει να είναι αρκετά καλοί αγωγοί, αλλά αν η κάθε κυψέλη λειτουργεί περίπου στα 0.7 V, τότε ακόμα και μια μικρή πτώση δυναμικού θεωρείται σημαντική. Αν οι ροές του ηλεκτρικού ρεύματος δεν είναι πολύ χαμηλές και το ηλεκτρόδιο δεν είναι ιδιαίτερα καλός αγωγός ή πολύ μικρό, τότε αυτή η μέθοδος δεν χρησιμοποιείται.

Μια καλύτερη μέθοδος αλληλοσύνδεσης των κυψελών είναι η χρήση της «διπολικής πλάκας». Με αυτήν γίνονται συνδέσεις όλης της επιφάνειας της καθόδου με την άνοδο της επόμενης κυψέλης (γι' αυτό διπολικό), συγχρόνως η διπολική πλάκα εξυπηρετεί ως ένα μέσο που τροφοδοτεί οξυγόνο στην κάθοδο και αέριο καύσιμο στην άνοδο. Παρόλο που πρέπει να γίνει μια καλή σύνδεση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, οι δύο τροφοδοσίες αερίων πρέπει να είναι αυστηρά διαχωρισμένες.

Η μέθοδος της σύνδεσης σε μια μόνο κυψέλη όλων των επιφανειών των ηλεκτροδίων, ενώ την ίδια στιγμή τροφοδοτείται με υδρογόνο η άνοδος και με οξυγόνο η κάθοδος, φαίνεται στο σχήμα 5.14. Οι ραβδωτοί δίσκοι έχουν κατασκευαστεί από καλό αγωγό, όπως γραφίτη ή ανοξείδωτο ατσάλι. [Larminie, J. and A. Dicks]



Σχήμα 5.14: Μονή κυψέλη, με εξωτερικές πλάκες για να συλλέγεται το ρεύμα από όλες τις επιφάνειες των ηλεκτροδίων, και επίσης τροφοδοσία αερίου σε όλο το ηλεκτρόδιο

Για να συνδεθούν πολλές κυψέλες στη σειρά, κατασκευάστηκαν οι «διπολικές πλάκες». Αυτές οι πλάκες ή αλληλοσυνδέσεις κυψελών, έχουν διόδους ώστε τα αέρια να μπορούν να ρέουν πάνω στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Συγχρόνως, έχουν κατασκευαστεί με τέτοιο τρόπο ώστε να πετυχαίνουν καλή ηλεκτρική επαφή με την επιφάνεια του αμέσως επόμενου ηλεκτροδίου. Ένας απλός σχεδιασμός του διπολικού δίσκου φαίνεται στο σχήμα 5.15.



Σχήμα 5.15 Δυο διπολικοί δίσκοι πολύ απλού σχεδιασμού. Φαίνονται οι κάθετες δίοδοι στη μια πλευρά και οι οριζόντιες στην άλλη

Πριν την αλληλοσύνδεση των κυψελών, το κάθε μέρος της συνδεσμολογίας άνοδος / ηλεκτρολύτης / κάθοδος πρέπει να προκατασκευαστεί. Αυτά στη συνέχεια "στοιβάζονται" (stacked) μαζί όπως φαίνεται στο σχήμα 5.16. Αυτή η στήλη (stack) έχει κάθετες διόδους για την τροφοδοσία του υδρογόνου στις ανόδους και οριζόντιες διόδους για την τροφοδοσία οξυγόνου (ή αέρα) στις καθόδους. Το αποτέλεσμα είναι ένα στερεό μπλοκ, στο οποίο το ηλεκτρικό ρεύμα περνά αποτελεσματικά κατά κάποιο τρόπο απευθείας από τις κυψέλες, παρά από τη συνολική επιφάνεια του κάθε ηλεκτροδίου το ένα μετά το άλλο. Επίσης, τα ηλεκτρόδια είναι καλά υποστηριγμένα και ολόκληρη η δομή είναι δυνατή και στιβαρή. Ωστόσο ο σχεδιασμός της διπολικής πλάκας δεν είναι απλός. Εάν θέλουμε να βελτιστοποιηθεί η ηλεκτρική επαφή, τα σημεία επαφής θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερα, αλλά αυτό θα μετρίαζε τη ροή του ωφέλιμου αερίου στα ηλεκτρόδια. Εάν τα σημεία επαφής είναι μικρά, θα πρέπει τουλάχιστον να είναι πολλά. Ωστόσο, αυτό κάνει την πλάκα πιο πολύπλοκη, δύσκολη και ακριβή να κατασκευαστεί, όπως επίσης και εύθραυστη. Ιδανικά, η διπολική πλάκα θα πρέπει να είναι όσο πιο

λεπτή γίνεται, να ελαχιστοποιεί την ηλεκτρική αντίσταση και να κάνει τις κυψέλες καυσίμου να έχουν μικρό μέγεθος. Ωστόσο, οι δίοδοι ροής του αερίου γίνονται πιο στενές, που σημαίνει ότι είναι πιο δύσκολο να διοχετευθεί το αέριο γύρω από την κυψέλη. Ωστόσο, αυτό είναι πολλές φορές απαραίτητο, ειδικά όταν χρησιμοποιείται αέρας αντί για καθαρό οξυγόνο στην κάθοδο. Στην περίπτωση κυψέλης καυσίμου χαμηλών-θερμοκρασιών τύπου PEM, ο αέρας που κυκλοφορεί θα πρέπει να εξατμίζει και να μεταφέρει το νερό που παράγεται. Επιπρόσθετα, συνήθως πρέπει να υπάρχουν περισσότερες δίοδοι στην επιφάνεια της διπολικής πλάκας που θα μεταφέρουν ένα υγρό ψύξης. Κάποιες άλλες περίπλοκες παράμετροι της διπολικής πλάκας αναφέρονται στην επόμενη ενότητα. [Larminie, J. and A. Dicks]



Σχήμα 5.16: Μία στήλη τριών-κυψελών που μας δείχνει πως οι διπολικές πλάκες συνδέουν την άνοδο της μίας κυψέλης με την κάθοδο της άλλης.

Στο σχήμα 5.17 βλέπουμε σε κάτοψη 2 πλάκες από γραφίτη. Είναι χαρακτηριστικά τα αυλάκια μέσα από τα οποία περνά το αέριο προκειμένου να έρθει σε επαφή με το ηλεκτρόδιο. Η διαδρομή είναι τέτοια ώστε να μεγιστοποιείται ο χρόνος παραμονής των αερίων στην κυψέλη, επομένως και ο διαθέσιμος χρόνος για αντίδραση.



Σχήμα 5.17: Πλάκες από γραφίτη κυψέλης καυσίμου ΡΕΜ

5.5 Τροφολοσία Αερίου Και Ψυξη

Η διάταξη που φαίνεται στο σχήμα 5.16 έχει απλοποιηθεί για να δείξει τη βασική αρχή της διπολικής πλάκας. Ωστόσο, το πρόβλημα της τροφοδοσίας του αερίου και της πρόληψης των διαρροών δείχνουν ότι ο σχεδιασμός είναι κάπως πιο πολύπλοκος.

Επειδή τα ηλεκτρόδια πρέπει να είναι πορώδη (να επιτρέπουν τη δίοδο του αερίου), θα επιτρέπουν στο αέριο να διαρρέει έξω από τις άκρες τους. Το αποτέλεσμα είναι ότι οι άκρες των ηλεκτροδίων θα πρέπει να είναι στεγανοποιημένες. Κάποιες φορές αυτό επιτυγχάνεται με το να κατασκευαστεί ο ηλεκτρολύτης κάπως μεγαλύτερος από το ένα ή και τα δυο ηλεκτρόδια, και προσαρμόζοντας ένα στεγανό κάλυμμα γύρω από κάθε ηλεκτρόδιο, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.18. Αυτά τα μέρη της συνδεσμολογίας μπορούν να γίνουν μια στήλη όπως φαίνεται στα σχήματα 5.16 και 5.19.



Σχήμα 5.18: Η δομή της συναρμολόγησης άνοδος / ηλεκτρολύτης / κάθοδος με τα εξωτερικά καλύμματα.



Σχήμα 5.19: Μια στήλη τριών κυψελών με εξωτερικές βαλβίδες. Σε αντίθεση με το σχήμα 5.16, τα ηλεκτρόδια έχουν καλύμματα (seals)

Το καύσιμο και το οξυγόνο μπορούν να τροφοδοτηθούν στα ηλεκτρόδια με πολλαπλές σωληνώσεις (manifolds) όπως φαίνεται αποσυναρμολογημένο στο σχήμα 5.19 και συναρμολογημένο στο σχήμα 5.20. Εξαιτίας των καλυμμάτων γύρω από τις άκρες των ηλεκτροδίων, το υδρογόνο θα έρθει σε επαφή με τις ανόδους επειδή αυτό τροφοδοτείται κάθετα στη στήλη της κυψέλης καυσίμου. Ομοίως, το οξυγόνο ή ο αέρας που τροφοδοτείται οριζόντια στη στήλη, έρχεται σε επαφή μόνο με τις καθόδους και όχι με τις άκρες των ανόδων.



Σχήμα 5.20: Οι εξωτερικές βαλβίδες (manifolds) εφαρμόζονται στη στήλη της κυψέλης καυσίμου.

Η διάταξη του σχήματος 5.19 και 5.20 χρησιμοποιείται σε κάποια συστήματα. Έχει το πλεονέκτημα της απλότητας, ωστόσο, έχει δυο κύρια μειονεκτήματα. Το πρώτο είναι ότι γίνεται δύσκολα η ψύξη του συστήματος. Οι κυψέλες καυσίμου είναι πέρα από 100% αποδοτικά και σημαντικά ποσά τόσο θερμικής όσο και ηλεκτρικής ενέργειας παράγονται.

Είναι φανερό από τα σχήματα 5.19 και 5.20 ότι θα ήταν δύσκολο να τροφοδοτηθεί ένα ψυκτικό υγρό που θα διεισδύσει στις κυψέλες. Στην πράξη, οι κυψέλες καυσίμου θα πρέπει να ψυχθούν από τον αέρα που υπερπηδά τις καθόδους. Αυτό σημαίνει ότι ο αέρας θα πρέπει να τροφοδοτείται σε μεγαλύτερο βαθμό από αυτόν που απαιτείται από τη χημεία του κελιού· κάποιες φορές αυτός είναι αρκετός για να ψύξει την κυψέλη αλλά στην περίπτωση αυτή έχουμε ενεργειακή σπατάλη. Το δεύτερο μειονέκτημα είναι ότι στο σημείο όπου υπάρχει μία δίοδος, το κάλυμμα δεν είναι σταθερά πιεσμένο πάνω στο ηλεκτρόδιο. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αυξημένη πιθανότητα διαρροής των αερίων που αντιδρούν.

Μια πιο κοινή διάταξη που απαιτεί μία πιο πολύπλοκη διπολική πλάκα φαίνεται στο σχήμα 5.21. Οι πλάκες έχουν κατασκευαστεί μεγαλύτερες από τα ηλεκτρόδια και έχουν επιπλέον διόδους που διαπερνούν τη στήλη και τροφοδοτούν το καύσιμο και το οξυγόνο στα ηλεκτρόδια. Υπάρχουν οπές που τροφοδοτούν τα αντιδρώντα μέσα στις διόδους που περνούν πάνω από τις επιφάνειες των ηλεκτροδίων.

Η διάταξη αυτή είναι μια στήλη κυψελών καυσίμου, η οποία έχει τη μορφή στερεού μπλοκ και τα αντιδρώντα αέρια τροφοδοτούνται από τις άκρες, όπου δημιουργούνται θετικές και αρνητικές συνδέσεις.

Η διπολική στήλη με εσωτερική βαλβίδα μπορεί να ψυχθεί με πολλούς τρόπους. Ο πιο απλός τρόπος είναι να φτιαχτούν στενές δίοδοι πάνω στις πλάκες και να περνά κρύος αέρας ή νερό πάνω από αυτούς. Εναλλακτικά, δίοδοι μπορούν να υπάρξουν κατά μήκος της κυψέλης, και η διάταξη αυτή παρουσιάζεται στο σχήμα 5.21. Η προτιμούμενη μέθοδος ψύξης διαφέρει ανάλογα με τον τύπο κυψέλης καυσίμου.



Σχήμα 5.21: Εσωτερικές βαλβίδες (internal manifolding). Μία πιο πολύπλοκη διπολική πλάκα που επιτρέπει τα αντιδρώντα αέρια να τροφοδοτούν τα ηλεκτρόδια δια μέσω εσωτερικών λυχνιών.

Μετά από όλα αυτά γίνεται κατανοητό πως η διπολική πλάκα είναι ένα σύνθετο τμήμα μιας στήλης κυψελών καυσίμου. Επιπρόσθετα, αρκετά πολύπλοκο είναι και το ερώτημα που αφορά το υλικό κατασκευής. Ο γραφίτης για παράδειγμα χρησιμοποιείται συχνά, αλλά είναι δύσκολο υλικό εξαιτίας της ευθραυστότητάς του. Ανοξείδωτο ατσάλι μπορεί να χρησιμοποιηθεί, αλλά θα διαβρωθεί σε μερικές κυψελίδες. Η διπολική πλάκα σχεδόν πάντα συνεισφέρει σημαντικά στο κόστος κατασκευής της κυψέλης καυσίμου.

Τέλος, θα πρέπει να αναφερθεί ότι οι διαρροές είναι σημαντικό πρόβλημα. Εάν η δίοδος υδρογόνου σε μια στήλη που χρησιμοποιεί τη διάταξη του σχήματος 5.21 είναι ιδανική, οι πιθανότητες για τη διαρροή

του αερίου είναι μεγάλες. Το αέριο πρέπει να φτάσει την άκρη από κάθε πορώδες ηλεκτρόδιο, με αποτέλεσμα όλο το σύνολο των σημείων στα οποία φτάνει το αέριο είναι πιθανά σημεία διαρροής, και μέσα και έξω από το στεγανό κάλυμμα. Άλλοι πιθανοί προβληματισμοί είναι οι ενώσεις μεταξύ των διπολικών πλακών. Επιπρόσθετα, εάν υπάρχει μία μικρή οπή σε κάποιο από τα ηλεκτρόδια, τότε μπορεί να προκληθεί σημαντική διαρροή. [Larminie, J. and A. Dicks]

5.6 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

Υπάρχουν πολλές παράμετροι οι οποίες είναι δυνατό να προσδιοριστούν μπορούν να χαρακτηρίσουν τις κυψέλες καυσίμου όπως συνολική απόδοση (καμπύλες τάσης – έντασης, πυκνότητα ισχύος), κινητικές ιδιότητες (η_{act}, Io, a, ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια), ωμικές ιδιότητες (R_{ohmic}, ηλεκτρολυτική αγωγιμότητα, αντιστάσεις ηλεκτροδίων), φαινόμενα μεταφοράς μάζας, δομή ηλεκτροδίων (πορώδες, αγωγιμότητα), δομή καταλύτη (πάχος, πορώδες, φόρτιση καταλύτη, ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια, ηλεκτρική αγωγιμότητα), και αρκετές ακόμα ιδιότητες.

Οι τεχνικές χαρακτηρισμού κυψελών καυσίμου διακρίνονται σε δύο τύπους:

1. In Situ ηλεκτροχημικές τεχνικές χαρακτηρισμού

Χρησιμοποιούν τις ηλεκτροχημικές μεταβλητές της τάσης, του ρεύματος και του χρόνου για να χαρακτηρίσουν την απόδοση των κυψελών καυσίμου σε συνθήκες λειτουργίας.

2. Ex Situ τεχνικές χαρακτηρισμού

Λεπτομερής χαρακτηρισμός της δομής (πορώδες, μορφολογία, επιφάνεια κ.α.) ή των ιδιοτήτων των συστατικών που αποτελούν τις κυψέλες καυσίμου.

5.6.1 In Situ ηλεκτροχημικές τεχνικές χαρακτηρισμού

Οι κύριες In Situ μέθοδοι χαρακτηρισμού είναι:

- Μέτρηση Ρεύματος Τάσης (Current-Voltage measurement, I V): Παρέχει μια γενική ποσοτική αξιολόγηση της απόδοσης και της πυκνότητας ισχύος των κυψελών καυσίμου.
- Μετρήσεις Διακοπής Ρεύματος (Current Interrupt measurement): Χωρίζει τις συνεισφορές στην απόδοση των κυψελών καυσίμου στις ωμικές και μη ωμικές. Είναι μια πολύ γρήγορη

τεχνική και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ακόμη και για τα υψηλής ισχύος συστήματα κυψελών καυσίμου ενώ εφαρμόζεται εύκολα παράλληλα με την (I - V) μέτρηση.

- Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Σύνθετης Αντίστασης (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS): Διαχωρισμός μεταξύ ωμικών απωλειών, απωλειών ενεργοποίησης και απωλειών συγκέντρωσης.
- Κυκλική Βολταμετρία (Cyclic Voltammetry, CV): Παρέχει πληροφορίες για την κινητική των αντιδράσεων των κυψελών καυσίμου.

5.6.2 Ex Situ τεχνικές χαρακτηρισμού

Οι κύριες Ex Situ μέθοδοι χαρακτηρισμού είναι:

- > Προσδιορισμός πορώδους: Εξαγωγή του πορώδους ή ακόμα και αλλαγή μεγέθους πόρων.
- Brunauer-Emmett-Teller (BET) Μέτρηση Επιφάνειας: Προσδιορισμός της επιφάνειας για οποιοδήποτε τύπο δείγματος.
- Διαπερατότητα αερίου: Κατανόηση της μαζικής μεταφοράς στα ηλεκτρόδια των κυψελών καυσίμου. Μετρήσεις διαπερατότητας και προσδιορισμός πορώδους.
- Προσδιορισμοί δομών: Έρευνα για τη δομή (π.χ. δομή κρυστάλλου, προσανατολισμός, μορφολογία, κ.λπ.) των υλικών των κυψελών καυσίμου που χρησιμοποιούν ποικίλες τεχνικές μικροσκόπησης και διάθλασης. Χρήσιμη για τα νέα υλικά.
- **Χημικοί προσδιορισμοί:** Χημική σύνθεση και ανάλυση των υλικών των κυψελών καυσίμου.

6. ΚΥΨΕΛΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΤΥΠΟΥ ΡΕΜ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από 4 μέρη (σχήμα 6.1). Το τμήμα τροφοδοσίας, το οποίο αποτελείται από τις φιάλες των αερίων, τα ροόμετρα μάζας και τους 2 κορεστές, την κυψέλη καυσίμου, το βοηθητικό σύστημα θέρμανσης και επιβολής φορτίων και τέλος το σύστημα καταγραφής των ηλεκτρικών σημάτων (δυναμικό και ρεύμα) και ελέγχου διαφόρων αερίων εξόδου. Στην παρούσα μελέτη δεν υπήρξε ανάλυση των αερίων εξόδου λόγω χρήσης του H₂ ως καυσίμου και κατά συνέπεια του H₂O ως μόνου προϊόντος.



Σχήμα 6.1: Πειραματική διάταξη

6.1 ΦΙΑΛΕΣ ΚΑΙ ΡΟΟΜΕΤΡΑ ΜΑΖΑΣ

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων χρησιμοποιήσαμε φιάλες που περιείχαν υδρογόνο, αέρα, καθαρό οξυγόνο και ήλιο σε καθαρότητα 99,999% (Εικόνα 1). Η πίεση στη βαλβίδα ασφαλείας στις φιάλες, μέσω της οποίας απελευθερώνονταν τα αέρια ήταν 3,5 bar. Οι φιάλες συνδέονταν με αναλογικά ροόμετρα μάζας (Εικόνα 2), με τη βοήθεια των οποίων ήταν δυνατή η διαφοροποίηση της παροχής από 10 – 500 cc/min ανάλογα με το αέριο.



Εικόνα 1: Φιάλες



Εικόνα 2: Αναλογικά ροόμετρα μάζας

6.2 ΚΟΡΕΣΤΗΣ

Το αέριο της ανόδου προτού εισέλθει στην κυψέλη περνούσε από πλυντιρίδα H₂O με σκοπό τον κορεσμό του σε H₂O και τη μεταφορά υδρατμών στην κυψέλη. Ο ρόλος του κορεστή είναι πολύ σημαντικός για τη λειτουργία της κυψέλης καθώς η υγρασία είναι μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους λειτουργίας της κυψέλης. Η αυξημένη υγρασία εντός της κυψέλης είναι απαραίτητη για την καλή λειτουργία της πρωτονιακής μεμβράνης.



Εικόνα 3: Κυψέλη εργαστηρίου

6.3 ΚΥΨΕΛΗ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ (PEMFC)

Στα πειράματα της παρούσας διπλωματικής όπως αναφέρθηκε χρησιμοποιήθηκε κυψέλη με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC). Η μεμβράνη που χρησιμοποιήθηκε ήταν Nafion 117 με πάχος 185 μm. Η γεωμετρική επιφάνεια των ηλεκτροδίων ήταν ίση με 5,29 cm². Τα ηλεκτρόδια στην άνοδο και την κάθοδο αποτελούνται από πορώδες άνθρακα πάνω στον οποίο έχουν ψεκαστεί σωματίδια Pt. Τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο η φόρτιση σε Pt ήταν 1 mg Pt / cm².

Στα πειράματα που διενεργήθηκαν χρησιμοποιήσαμε 2 ηλεκτρονικά πολύμετρα προκειμένου να είναι δυνατή η συνεχόμενη καταγραφή του δυναμικού και του ρεύματος. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε ένα κουτί μεταβλητών αντιστάσεων για την επιβολή φορτίων στην κυψέλη.

Για την αύξηση της θερμοκρασίας του κορεστή (προκειμένου να αυξηθεί η περιεκτικότητα του καυσίμου σε H₂O) χρησιμοποιήθηκαν κατάλληλοι θερμαντικοί μανδύες ενώ για την αύξηση της θερμοκρασίας της κυψέλης χρησιμοποιήθηκαν δύο θερμαντικοί ράβδοι. Μέσω εξωτερικών

μετασχηματιστών τάσης δινόταν η εξωτερική ενέργεια που απαιτούσαν οι παραπάνω συσκευές θέρμανσης.



Εικόνα 4: Κουτί αντιστάσεων, ηλεκτρονικά πολύμετρα

6.4 Αποτελέσματα – Συζητήση

6.4.1 Επίδραση της παροχής αέρα στην απόδοση της κυψέλης

Το σύστημα μεμβράνης-ηλεκτροδίου (MEA) που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διάταξη είναι Pt/C / Nafion 117 (H⁺) / Pt/C με αέριο καύσιμο H₂ καθαρότητας 100% που τροφοδοτεί την άνοδο και αέρα ως το οξειδωτικό της καθόδου. Το πείραμα διεξήχθη σε συνθήκες περιβάλλοντος (T=298K και P=1atm).

Αρχικά, καθορίστηκε η ροή του H₂ στα 400 cc/min και η ροή αέρα στα 25 cc/min με τη βοήθεια του ροόμετρου. Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας ένα κουτί αντιστάσεων που έχουμε παρεμβάλλει στο εξωτερικό κύκλωμα μεταξύ ανόδου και καθόδου, μεταβάλλαμε την τιμή της αντίστασης από 0,01Ω έως 60Ω, ώστε να πάρουμε τελικά τις τιμές τάσης και έντασης (από 2 πολύμετρα) και να κατασκευάσουμε τις καμπύλες *i*-V. Κατόπιν, επαναλαμβάναμε την ίδια διαδικασία στα επόμενα 5 πειράματα, κρατώντας την παροχή της ανόδου σταθερή, δηλαδή την παροχή του υδρογόνου fanode = 400 cc/min και αυξάνοντας την παροχή της καθόδου, δηλαδή την παροχή του αέρα, f_{cathode} = 50 cc/min, 100 cc/min, 150 cc/min, 200 cc/min και 250 cc/min.

Από τις καμπύλες του σχήματος 6.2 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι σε όλες τις περιπτώσεις, καθώς η ένταση του παραγόμενου ηλεκτρικού ρεύματος αυξάνεται, το δυναμικό της κυψέλης βαίνει συνεχώς ελαττούμενο ξεκινώντας από τη μέγιστη τιμή του, που αντιστοιχεί στο αντιστρεπτό δυναμικό της κυψέλης.

Έτσι, σε χαμηλά ρεύματα παρατηρείται μία εκθετική μείωση της τάσης. Συνδέεται με την ευχέρεια που έχουν τα ηλεκτρόδια να επιτελούν αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου. Οι αντιδράσεις αυτές λαμβάνουν χώρα σε περισσότερα του ενός στάδια. Εάν έστω και ένα από αυτά τα στάδια είναι πιο αργό, τότε η μετακίνηση των φορτίων δια μέσου της διαφασικής περιοχής καθυστερεί, με αποτέλεσμα την συσσώρευση αυτών σε μία πλευρά της διαχωριστικής επιφάνειας και την εμφάνιση της υπερτάσεως. Η περιοχή αυτή, όπως έχει αναφερθεί στο Κεφάλαιο 4, ονομάζεται περιοχή Υπέρτασης Ενεργοποίησης.

Σε ενδιάμεσα ρεύματα η μείωση της τάσης της κυψέλης παίρνει γραμμική μορφή και οφείλεται στην αντίσταση του ηλεκτρολύτη κατά τη διέλευση των ιόντων μέσα από αυτόν. Η περιοχή αυτή του δυναμικού ονομάζεται περιοχή Ωμικής Υπέρταση και από την κλίση της καμπύλης μπορούμε να προσδιορίσουμε την εσωτερική ωμική αντίσταση του κελιού (Ri). Τέλος, σε υπερβολικά υψηλά ρεύματα, ο ρυθμός μεταφοράς ιόντων είναι τόσο γρήγορος με αποτέλεσμα να μην δύναται η αέρια φάση να τροφοδοτήσει επαρκώς τα ηλεκτρόδια με αντιδρώντα. Έχουμε δηλαδή την εμφάνιση φαινομένων μεταφοράς μάζας που καθορίζουν τη λειτουργία της κυψέλης. Η περιοχή αυτή ονομάζεται περιοχή Υπέρτασης Συγκέντρωσης και η πτώση τάσης μπορεί να είναι τόσο μεγάλη μέχρι μηδενισμού της.

Εφόσον το παραγόμενο νερό συμπυκνώνεται αστραπιαία και βρίσκεται σε υγρή μορφή, το θεωρητικό αντιστρεπτό δυναμικό ανοικτού κυκλώματος της κυψέλης υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$E_{th} = \frac{-\Delta \overline{g}_f}{2F} = \frac{237,19}{2 \times 96,485} = 1.23V$$

Το πραγματικό αντιστρεπτό δυναμικό (i=0), που περιμένουμε να αποδοθεί από την διάταξη του πειράματος, δίνεται από την εξίσωση 4.9 και είναι

$$E_{oc} = E_{th} + A \ln(i_o) = 1.23 + \ln(0.04) = 1.037 V$$

Η διαφορά μεταξύ του E_{oc} και του αντιστρεπτού θεωρητικού δυναμικού E_{th} οφείλεται στην υπέρταση ενεργοποίησης και κατ' επέκταση στη χαμηλή τιμή της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής, i_o , της καθόδου (i_o : πυκνότητα ρεύματος στην οποία η υπέρταση ξεκινά από την τιμή 0). Η πυκνότητα ρεύματος i_o στο ηλεκτρόδιο οξυγόνου (ή κάθοδος) είναι πολύ μικρότερη από αυτή του υδρογόνου στην άνοδο, με αποτέλεσμα η υπέρταση στην άνοδο να είναι αμελητέα σε σχέση με την αντίστοιχη της καθόδου.

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, το πραγματικό αντιστρεπτό δυναμικό (i=0) για όλες τις τιμές παροχής αέρα στην κάθοδο, δεν ξεπερνάει τα 0.95V στους 25 °C. Η διαφορά των πειραματικών μετρήσεων με το E_{oc} οφείλεται σε μια μικρή διάχυση υδρογόνου που δεν έχει προλάβει να αντιδράσει.



Σχήμα 6.2: *i*- Ε και ρ-Ε καμπύλες για διαφορετικές παροχές αέρα και σταθερή ροή καυσίμου (400 cc/min)

Τα διαγράμματα τάσης έντασης το σχήματος 6.2 συνοδεύονται και από ένα δεύτερο κατακόρυφο άξονα που δείχνει την πυκνότητα ισχύος (ρ) της κυψέλης. Στα διαγράμματα αυτά παρατηρούμε ότι για i<200mAcm², η παραγόμενη ισχύς είναι ανεξάρτητη της παροχής του αέρα. Αντιθέτως, για μεγάλες τιμές πυκνότητα ρεύματος παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται η παροχή του αέρα, τόσο αυξάνεται το ρεύμα φτάνοντας σε ένα σημείο, πέρα του οποίου περαιτέρω αύξηση της παροχής δεν δίνει σημαντικά διαφορετικά αποτελέσματα. Δηλαδή οι καμπύλες τάσης-έντασης που προκύπτουν για τις τιμές 150 cc/min, 200 cc/min και 250 cc/min σχεδόν συμπίπτουν. Η απότομη πτώση του δυναμικού σε μεγάλες τιμές πυκνότητας ρεύματος και για παροχή αέρα f_{air}=25 cc/min και f_{air}=50 cc/min οφείλεται στην αυξημένη εσωτερική αντίσταση του ηλεκτρολύτη, αλλά και σε απώλειες μεταφοράς μάζας.

Στο διάγραμμα του μέγιστου ρεύματος συναρτήσει της παροχής στην κάθοδο (Σχήμα 6.3α) παρατηρούμε ότι παρουσιάζεται μέγιστο στα 200 cc/min με το i_{max} να έχει τιμή 465 mA/cm². Αντίθετα στο διάγραμμα της μεγίστης ισχύος συναρτήσει της παροχής του αέρα (Σχήμα 6.3β) βλέπουμε ότι παρουσιάζεται μέγιστο στα 150 cc/min με την τιμή της ισχύος να είναι στα 142 mWatt/cm² και $i_p = 313,8$ mA/cm².



Σχήμα 6.3: α)*i*_{max} - f_{cath} και β) *p*_{max} - f_{cath} καμπύλη για σταθερή ροή καυσίμου (400 cc/min)

ΜΕΛΕΤΗ ΚΥΨΕΛΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΑΚΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ – ΚΥΨΕΛΗ ΥΔΡΟΓΟΝΥ ΡΕΜ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

6.4.2 Επίδραση της παροχής καθαρού υδρογόνου (100% H2) στην απόδοση της κυψέλης

Στο πείραμα αυτό, που διεξήχθη πάλι σε θερμοκρασία T=25°C και πίεση ατμοσφαιρική, επιλέξαμε να κρατήσουμε σταθερή την παροχή του αέρα στα 250 cc/min ενώ παράλληλα αυξάναμε την παροχή του υδρογόνου στην άνοδο ξεκινώντας από τα 20 cc/min, στα 100 cc/min, στα 200 cc/min, στα 300 cc/min και στα 400 cc/min. Στο διάγραμμα τάσης – έντασης, ισχύος – έντασης (Σχήμα 6.4) παρατηρούμε ότι δεν έχουμε καμιά μεταβολή στις καμπύλες οι οποίες σχεδόν συμπίπτουν. Μπορούμε να συμπεράνουμε λοιπόν ότι αν έχουμε καθαρό υδρογόνο δεν παίζει ρόλο η παροχή με την οποία εισάγεται το καύσιμο στην κυψέλη. Πιθανότατα παροχές πολύ μικρότερες των 20 cc/min να οδηγούσαν σε διαφοροποιημένες καμπύλες. Λόγω όμως των ροόμετρων μάζας δεν μπορέσαμε να πραγματοποιήσουμε πειράματα με fanode < 20 cc/min. Για το λόγο αυτό προκειμένου να δούμε τη συμπεριφορά του συστήματος σε χαμηλότερες μερικές πιέσεις υδρογόνου πραγματοποιήθηκαν πειράματα με χρήση αραιωμένου καυσίμου τα οποία παρουσιάζονται παρακάτω.



Σχήμα 6.4: *i*- Ε και *ρ*-Ε καμπύλες για διαφορετικές παροχές καυσίμου (100% Η₂) και σταθερή ροή του αέρα (250 cc/min)

Στο διάγραμμα του μέγιστου ρεύματος συναρτήσει της παροχής στην άνοδο (Σχήμα 6.5α) δεν παρατηρείται καμιά σημαντική επίδραση και όλα τα μέγιστα ρεύματα για κάθε τιμή της παροχής ανόδου κυμαίνονται γύρω στα 480 mA/cm², ενώ στο διάγραμμα της μεγίστης ισχύος συναρτήσει της παροχής του υδρογόνου (Σχήμα 6.5β) επίσης δεν παρατηρούνται σημαντικές αλλαγές και οι τιμές κινούνται από 145 έως 150 mWatt/cm².



Σχήμα 6.5: α)*i*_{max} – f_{anode} και β) *p*_{max} – f_{anode} καμπύλη για σταθερή ροή του αέρα (250 cc/min)

ΜΕΛΕΤΗ ΚΥΨΕΛΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΑΚΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ – ΚΥΨΕΛΗ ΥΔΡΟΓΟΝΥ ΡΕΜ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

6.4.3 Επίδραση της παροχής υδρογόνου (περιεκτικότητας: 3% H₂) στην απόδοση της κυψέλης

Στο συγκεκριμένο πείραμα, που διεξήχθη σε θερμοκρασία T=25°C και πίεση ατμοσφαιρική, κρατήσαμε σταθερή και πάλι την παροχή του αέρα στα 250 cc/min ενώ τροφοδοτήσαμε την άνοδο με υδρογόνο αραιωμένο με ήλιο, περιεκτικότητας 3% και μεταβάλαμε την παροχή από 20 cc/min, σε 100 cc/min, 200 cc/min και 300 cc/min. Παρατηρούμε ότι αύξηση της παροχής αραιωμένου καυσίμου οδηγεί σε αύξηση του ρεύματος. Αυτό συμβαίνει διότι λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας και της χαμηλής παροχής δεν εισέρχεται στην κυψέλη ικανή και σημαντική ποσότητα υδρογόνου ώστε να λειτουργήσει σωστά, με αποτέλεσμα η τιμή του ρεύματος υπό συνθήκες χαμηλής παροχής να είναι πολύ μικρή. Με την αύξηση της παροχής, όμως, μεγάλη ποσότητα καυσίμου (H₂) μπορεί να χημειορροφηθεί δίνοντας περισσότερο ατομικό υδρογόνο διαθέσιμο για αναγωγή του καθοδικού αερίου (O₂). Επομένως σε χαμηλές περιεκτικότητες καυσίμου σημαντικότερο ρόλο παίζει η παροχή στην άνοδο της κυψέλης. Παρατηρώντας τα διαγράμματα *i*-E (σχήματα 6.6 και 6.7), για την ίδια παροχή f_{anode} = 300 cc/min και f_{cathode} = 250 cc/min οι αντίστοιχες τιμές του ρεύματος για 3% H₂ είναι 166 mA/cm² ενώ για 100% H₂ είναι 477 mA/cm².



Σχήμα 6.6: *i*- Ε και *ρ*-Ε καμπύλες για διαφορετικές παροχές καυσίμου (3% H₂) και σταθερή ροή του αέρα (250 cc/min)

Το πειραματικό αντιστρεπτό δυναμικό (i=0) σ' αυτήν την περίπτωση είναι κοντά στο 1V για όλες τις παροχές. Η πειραματική αυτή τιμή είναι δεν διαφέρει από το πραγματικό αντιστρεπτό δυναμικό E_{oc} =1.037V, οπότε συμπεραίνουμε ότι δεν υπάρχει καθόλου διάχυση H₂, όπως αναμενόταν, εφόσον η περιεκτικότητα του καυσίμου σε υδρογόνο είναι πολύ χαμηλή (3%).

Από το διάγραμμα της ισχύος συναρτήσει του ρεύματος (Σχήμα 6.6) παρατηρούμε ότι για περιεκτικότητα καυσίμου 3% σε H₂ η ισχύς είναι ίση με 64 mWatt/cm², τιμή πολύ μικρότερη από την τιμή που λαμβάνουμε αν είχαμε περιεκτικότητα καυσίμου 100% σε H₂ (148 mWatt/cm²).

Από το διάγραμμα του μεγίστου ρεύματος συναρτήσει της παροχής υδρογόνου στην άνοδο (Σχήμα 6.7α), παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται η παροχή τόσο αυξάνεται το ρεύμα. Το ίδιο ισχύει και για το διάγραμμα της μεγίστης ισχύος συναρτήσει της παροχής του υδρογόνου (Σχήμα 6.7β). Και στις δύο περιπτώσεις η αύξηση μοιάζει να είναι γραμμική.



Σχήμα 6.7: α)*i*_{max} – f_{anode} και β) *p*_{max} – f_{anode} καμπύλη καυσίμου περιεκτικότητας σε H₂ 3% και σταθερή ροή αέρα (250 cc/min).

6.4.4 Επίδραση της μερικής πιέσεως του υδρογόνου στην απόδοση της κυψέλης

6.4.4.1 Διαγράμματα τάσης- έντασης και τάσης- ισχύος

Στο πείραμα αυτό, το οποίο έγινε σε θερμοκρασία T=25°C, μεταβάλαμε τη μερική πίεση του υδρογόνου, δηλαδή την περιεκτικότητα του καυσίμου σε υδρογόνο, κρατώντας σταθερές τις παροχές ανόδου και καθόδου (f_{cathode,air} = 250 cc/min, f_{anode,H2}-He = 300 cc/min). Το αδρανές αέριο που χρησιμοποιήθηκε για την αραίωση του υδρογόνου ήταν το ήλιο. Οι τιμές της μερικής πιέσεως υδρογόνου που χρησιμοποιήθηκαν για τη διενέργεια του πειράματος ήταν P_{H2} = 0,003 bar, 0,006 bar, 0,01 bar, 0,015 bar, 0,03 bar, 0,06 bar, 0,33 bar και 1 bar. Από το διάγραμμα τάσης – έντασης (Σχήμα 6.5) παρατηρούμε ότι για τις τιμές 0,003, 0,006 και 0,01 bar η ποσότητα του υδρογόνου που εισέρχεται στην κυψέλη είναι πολύ μικρή, με αποτέλεσμα πολύ λίγα πρωτόνια να διαπερνούν τη μεμβράνη και ταυτόχρονα πολύ λίγα ηλεκτρόνια να κινούνται στο εξωτερικό κύκλωμα για τη δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος. Στο ίδιο διάγραμμα βλέπουμε ότι για τις τιμές αυτές οι τρεις καμπύλες συμπίπτουν μεταξύ τους και η τιμή του ρεύματος δεν ξεπερνάει τα 25 mA/cm². Με την αύξηση όμως της μερικής πιέσεως, όλο και περισσότερο υδρογόνου τροφοδοτεί την άνοδο της κυψέλης, με αποτέλεσμα πολύ καταλύτη. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνουμε μια αξιόλογη ροή ρεύματος (Σχήμα 6.9). Για τις τιμές των 0,33 και 1 bar οι καμπύλες έχουν την ίδια κλίση και σχεδόν συμπίπτουν.

Από το διάγραμμα της ισχύος συναρτήσει του ρεύματος (Σχήμα 6.8) παρατηρούμε ότι η ισχύς για τις τιμές 0,003, 0,006 και 0,01 bar είναι πολύ μικρή, ενώ σε μεγαλύτερες τιμές μερικής πίεσης του υδρογόνου επιτυγχάνεται αυξημένη παραγωγή ισχύος (Σχήμα 6.9). Όπως αναμένεται η μέγιστη ισχύς παρουσιάζεται για τιμές της μερικής πιέσεως μεγαλύτερες από 0,33 bar.



Σχήμα 6.8: *i*- Ε και *ρ*-Ε καμπύλες για σταθερή ροή καυσίμου (300 cc/min) και αέρα (250 cc/min) και μερικές πιέσεις υδρογόνου 0.003, 0.006 και 0.01 bar



Σχήμα 6.9: *i*- Ε και *ρ*-Ε καμπύλες για σταθερή ροή καυσίμου (300 cc/min) και αέρα (250 cc/min) και μερικές πιέσεις υδρογόνου 0.015, 0.06, 0.33 και 1 bar

Από το διάγραμμα του μεγίστου ρεύματος συναρτήσει της μερικής πιέσεως του υδρογόνου στην άνοδο (Σχήμα 6.10α), παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται η μερική πίεση τόσο αυξάνεται το i_{max} , μέχρι την τιμή των 0,33 bar όπου παίρνει τη μεγαλύτερη τιμή ενώ για 1 bar η τιμή του i_{max} είναι κατάτι μικρότερη (εντός του πειραματικού σφάλματος).

Από το διάγραμμα της μεγίστης ισχύος συναρτήσει της μερικής πιέσεως του υδρογόνου (Σχήμα 6.10β) παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται η μερική πίεση τόσο αυξάνεται το p_{max} , και για τις τιμές των 0,33 και 1 bar το pmax έχει την ίδια τιμή (147 mWatt/cm2).



Σχήμα 6.10: α)*i*_{max} – *P*_{H₂} και β) *p*_{max} – *P*_{H₂} καμπύλη για σταθερή ροή καυσίμου (300 cc/min) και αέρα (250cc/min)

6.4.4.2 Εσωτερική αντίσταση (R_p) και αγωγιμότητα (σ) του ηλεκτρολύτη

Σύμφωνα με το μοντέλο που έχει αναπτυχθεί από τους Katsaounis et al, η εσωτερική ωμική αντίσταση της κυψέλης μπορεί να υπολογιστεί από την κλίση της καμπύλης i-E, ενώ η εσωτερική ωμική αντίσταση ειδικής επιφάνειας (area-specific cell polarization) προκύπτει από την κλίση της καμπύλης *i*-E. Έτσι, θεωρώντας μια συγκεκριμένη τιμή μερικής πίεσης του υδρογόνου, π.χ. 0.06 bar, κατασκευάζουμε τις κλίσεις της καμπύλης *i*-E για κάθε σημείο της καμπύλης (Σχήμα 6.11) και υπολογίζουμε την εσωτερική αντίσταση ειδικής επιφάνειας επιδικής επιφάνειας της καμπύλης επιφάνειας και της καμπύλης *i*-E για κάθε σημείο της καμπύλης (Σχήμα 6.11) και υπολογίζουμε την εσωτερική αντίσταση ειδικής επιφάνειας και ειδικής επιφάνειας και τον τύπο:

$$R_{p}^{'} = \tan \phi = \frac{E_{rev}^{'} - E}{i}$$

όπου το E_{rev} προσδιορίζεται από την τομή του γραμμικού τμήματος της καμπύλης με τον άξονα y.



Σχήμα 6.11: Κλίσεις καμπύλης *i*-Ε για μερική πίεση υδρογόνου P_{H2}=0.06 bar.

Αποτυπώνοντας γραφικά τις τιμές R_p και R_p για διάφορες συγκεντρώσεις υδρογόνου, κατασκευάζουμε το διάγραμμα του σχήματος 6.12, απ' όπου μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι η R_p είναι σταθερή και ίση με $R_{p,min}$ πάνω από μια κρίσιμη τιμή δυναμικού E_c , και κατόπιν αυξάνεται εκθετικά καθώς μειώνεται το δυναμικό, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$R_{p} = R_{\min} \exp\left[\frac{-(E - E_{c})}{\gamma}\right], \ E \le E_{c}$$
[6.1]

όπου η παράμετρος γ υπολογίζεται από την κλίση της καμπύλης $\ln R_p$ -E.



Σχήμα 6.12: Επίδραση του δυναμικού, Ε, στην εσωτερική αντίσταση και στην εσωτερική αντίσταση ειδικής επιφάνειας.

Η παραπάνω συμπεριφορά του ηλεκτρολύτη (Nafion) μας δείχνει ότι η συνολική αντίσταση του Nafion αποτελείται από δύο τύπους αντίστασης: μία ωμική αντίσταση ανεξάρτητη του δυναμικού, εξαιτίας της μετακίνησης των πρωτονίων διαμέσου της υδάτινης φάσης, και μία αντίσταση εξαρτημένη από το δυναμικό, που εμφανίζεται σε τιμές $E < E_c$ και οφείλεται στη μετακίνηση των πρωτονίων διαμέσου των στενών καναλιών της επιφάνειας των πόρων του Nafion (Σχήμα 6.13). Το κρίσιμο δυναμικό E_c είναι το δυναμικό όπου οι δύο αντιστάσεις γίνονται ίσες. Η παράμετρος γ αυξάνεται καθώς αυξάνεται η μερική πίεση του υδρογόνου.



Protons in solution

Σχήμα 6.13: Αναπαράσταση μετακίνησης πρωτονίων διαμέσου της υδάτινης φάσης και των σουλφονικών αλυσίδων του ηλεκτρολύτη και εντοπισμός των δύο τύπων αντίστασης, Rp και Rp,min μέσα στη μεμβράνη Nafion (Katsaounis et al)

Στο σχήμα 6.14 παρουσιάζεται η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη, σ , όπου μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι σε αντίθεση με την εσωτερική αντίσταση, η αγωγιμότητα παρουσιάζει εκθετική μείωση με την ελάττωση της P_{H_2} (περιοχή μετακίνησης πρωτονίων μέσω των στενών καναλιών μεταξύ των σουλφονικών ομάδων), ενώ για τιμές $E>E_c$ (περιοχή μετακίνησης πρωτονίων μέσω της υδάτινης μάζας της μεμβράνης) παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά με την εσωτερική αντίσταση $R_{p,min}$.



Σχήμα 6.14: Επίδραση του δυναμικού, Ε, στην αγωγιμότητα της μεμβράνης Nafion.

6.4.4.3 Προσαρμογή του γ-μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα

Τα πειραματικά αποτελέσματα μπορούνε να προσομοιωθούν αποτελεσματικά, χρησιμοποιώντας το μοντέλο (γ-μοντέλο) που προκύπτει εφαρμόζοντας το νόμο του Kirckhoff, για το κύκλωμα μιας κυψέλης καυσίμου:

$$E = E_{rev} - IR \qquad [6.2]$$

Ανάλογα με την περιοχή μετακίνησης των πρωτονίων μέσα στη μεμβράνη, η παραπάνω εξίσωση μετασχηματίζεται ως εξής:

$$E = E'_{rev} - IR_{p,\min}, \gamma \iota \alpha \to E \ge E_c \, \kappa \alpha \iota \ E = E'_{rev} - IR_{p,\min} \exp\left[\frac{-(E - E_c)}{\gamma}\right], \gamma \iota \alpha \to E \le E_c \, [\text{Katsaounis et al.}] \, [6.2]$$

Το παραπάνω μοντέλο εξασφαλίζει μια ικανοποιητική ποσοτική προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων και των καμπυλών *i*-Ε για όλες τις τιμές μερικής πίεσης υδρογόνου. Έτσι, εφαρμόζοντας, για παράδειγμα, την εξίσωση 6.2 στο πείραμα που διεξήχθη με $P_{H_2} = 0.03$ bar, κατασκευάζουμε το διάγραμμα του σχήματος 6.15, όπου μπορούμε να παρατηρήσουμε μια τέλεια προσαρμογή του μοντέλου μας με τα πειραματικά δεδομένα.



Σχήμα 6.15: Προσαρμογή του γ-μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα.



Σχήμα 6.16: Προσαρμογή γ-μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα.

Το μοντέλο της εξίσωσης 6.2 εφαρμόζεται και στα υπόλοιπα πειράματα ($P_{H2} = 0.006, 0.015, 0.03, 0.06$ και 1 bar) όπου λαμβάνονται τα διαγράμματα του σχήματος 6.16. ενώ οι τιμές της παραμέτρου γ και του κρίσιμου δυναμικού για κάθε πείραμα παρουσιάζονται στον πίνακα 6.1.

Πίνακας 6.1: Τιμές παραμέτρου γ και R_{p,min} για κάθε πείραμα. Κρίσιμο δυναμικό E_c και δυναμικό E_{rev}'.

P _{H2} bar	E _c Volt	γ Volt	R _{p,min} Ohm cm ²	E _{rev} ' Volt
0,015	0,548	0,69	4,39	0,83
0,030	0,500	0,73	2,55	0,83
0,060	0,464	0,95	1,31	0,79
1,000	0,459	1,80	1,19	0,84

Σύμφωνα με την εξίσωση 6.2, οποιαδήποτε αύξηση της παραμέτρου γ θα οδηγήσει σε μείωση του όρου

 $\exp\left[\frac{-(E-E_c)}{\gamma}\right],$ με αποτέλεσμα σε μεγάλες τιμές της γ ο όρος $\exp\left[\frac{-(E-E_c)}{\gamma}\right] \rightarrow 1.$ Αυτό σημαίνει ότι η καμπύλη i-E πλησιάζει τη γραμμική μορφή $E = E_{rev} - IR_{p,\min}$. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε από τον πίνακα 6.1 και το σχήμα 6.7α, η γ παρουσιάζει μια εξαρτημένη σχέση με τη μερική πίεση του υδρογόνου, όπου το γ αυξάνεται καθώς αυξάνεται η P_{H2}..



Σχήμα 6.17: Επίδραση της P_{H_2} α) στην τιμή γ και β) στην κρίσιμη τιμή δυναμικού.

Στο σχήμα 6.17β παρουσιάζεται γραφικά η επίδραση της μερικής πίεσης υδρογόνου στο κρίσιμο δυναμικό, όπου μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι το E_c μειώνεται ελαφρώς καθώς αυξάνεται η $(P_{H2})^{1/2}$.

Στο σχήμα 6.18 παρουσιάζεται η συμπεριφορά του σ_{max} με την $(P_{H2})^{1/2}$, όπου το σ_{max} αυξάνεται γραμμικά με την $(P_{H2})^{1/2}$ και φτάνει σε μια σταθερή τιμή για υψηλές $(P_{H2})^{1/2}$.



Σχήμα 6.18: Επίδραση της P_{H_2} στη μέγιστη αγωγιμότητα σ_{max} (σ_{max} ανεξάρτητο του δυναμικού)

Η παραπάνω συμπεριφορά μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπ' όψιν την ισορροπία:

$$H_2(g) \leftrightarrow 2H^+(d) + 2e^-$$

όπου $H^+(d)$ θεωρούνται τα πρωτόνια που έχουν διαλυθεί στην υδάτινη φάση της PEM. Η παραπάνω αντίδραση πραγματοποιείται στο ανοδικό ηλεκτρόδιο και η συγκέντρωση $[H^+d]$ υπολογίζεται ως εξής:

$$[\mathbf{H}_{d}^{+}] = k P_{H_{2}}^{1/2},$$

όπου το k είναι μια σταθερά. Η παρατηρούμενη γραμμική εξάρτηση της σ_{max} από την $(P_{H2})^{1/2}$ για χαμηλές τιμές P_{H2} καθρεφτίζει μια γραμμική εξάρτηση της σ_{max} με τα $[H_d^+]$.



Σχήμα 6.19: Επίδραση της P_{H_2} στη γ⁻¹.

Παριστάνοντας γραφικά το $1/\gamma$ συναρτήσει του $1/P_{H_2}^{1/2}$ (Σχήμα 6.19), δημιουργείται μία ευθεία γραμμή που περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\gamma_{\text{max}}} \left(1 + \frac{1}{k_H P_{H_2}^{1/2}} \right)$$
 [6.3]

όπου $\gamma_{max}=2,067V$ και k=3,69 bar. Κατόπιν, η εξίσωση 6.3 μετατρέπεται ως εξής:

$$\gamma = \gamma_{\max} \Theta_{H+}, \qquad \Theta_{H+} = \frac{k_H P_{H_2}^{1/2}}{1 + k_H P_{H_2}^{1/2}}$$
 [6.4]

όπου το Θ_{H+} αντιπροσωπεύει τα πρωτόνια των σουλφονικών ομάδων που βρίσκονται στην επιφάνεια των πόρων του Nafion και η k_H είναι η σταθερά ισορροπίας απορρόφησης τύπου Lagmuir της ισορροπίας:

 $H^+(d) + R-HSO_3^- \leftrightarrow R-HSO_3H$

Εκ ορισμού, όμως, η Θ_{H^+} είναι το κλάσμα των πρωτονιακών σουλφονικών ομάδων και θεωρώντας ισορροπία μεταξύ των διαλυμένων H⁺(d) και του αερίου H₂, η εξίσωση 6.4 μετατρέπεται ως εξής:

$$k_{H} P_{H_{2}}^{1/2} = \frac{\Theta_{H^{+}}}{1 - \Theta_{H^{+}}}$$

που είναι μία ισόθερμη Lagmuir απορρόφησης H₂.

Συμπερασματικά, τα πειραματικά αποτελέσματα σ έναντι του Ε και έναντι του $P_{H_2}^{1/2}$ μας δείχνουν ότι η αγωγιμότητα σ, που εξαρτάται από το δυναμικό: $\sigma = \sigma_{\max} \exp\left[\frac{E-E_c}{\gamma}\right]$, καθορίζεται από το κλάσμα Θ_{H+} των πρωτονιακών σουλφονικών ομάδων, όπου η επίδραση του δυναμικού στην αντίσταση του Nafion είναι πιο ισχυρή (χαμηλότερες τιμές γ και πιο απότομες καμπύλες i-E στις περιοχές $E \leq E_c$) σε χαμηλές τιμές Θ_{H+} και P_{H_2} (Katsaounis et al.). Η αγωγιμότητα, λοιπόν, αυτή οφείλεται στη μετακίνηση των πρωτονίων μεταξύ γειτονικών σουλφονικών ομάδων στους στενούς πόρους της μεμβράνης Nafion (Σχήμα 6.20).



Σχήμα 6.20: Σχηματική αναπαράσταση της μοριακής δομής του Nafion 117 που μας δείχνει τις ιδανικές συνθήκες για τη μετακίνηση των πρωτονίων (Katsaounis et al.).
6.4.5 Επίδραση της μερικής πιέσεως του οξυγόνου στην απόδοση της κυψέλης

Σε αυτό το πείραμα όπου επικρατούσαν οι ίδιες συνθήκες όπως παραπάνω, δηλαδή T=25°C, και με σταθερές τις παροχές ανόδου και καθόδου (f_{anode} = 300 cc/min, f_{cathode} = 250 cc/min) μεταβάλαμε τη μερική πίεση του οζυγόνου. Μεταβάλαμε δηλαδή την περιεκτικότητά του αραιώνοντας το με ήλιο. Οι τιμές της μερικής πιέσεως που επιλέχθηκαν για τη διενέργεια του πειράματος ήταν P_{O2} = 0,085 bar, 0,21 bar, 0,50 bar, 0,80 bar και 1 bar. Από το διάγραμμα τάσης – έντασης (Σχήμα 6.21) και τις καμπύλες που αξυγόνου, τόσο αυξάνεται το ηλεκτρικό ρεύμα που παράγεται από την κυψέλη. Επίσης, παρατηρούμε ότι με καθαρό υδρογόνο για καύσιμο στην άνοδο και μέγιστη τιμή μερικής πίεση του οξυγόνου (1 bar), το ηλεκτρικό ρεύμα φτάνει στο ζενίθ (600 mA/cm²), που ήταν και η μεγαλύτερη τιμή μέχρι το συγκεκριμένο πείραμα. Από το διάγραμμα της ισχύος συναρτήσει του ρεύματος (Σχήμα 6.21) παρατηρούμε ότι η ισχύς αυξάνεται όσο αυξάνεται η μερική πίεση του οξυγόνου και φτάνει στη μέγιστη τιμή της για P_{O2} = 1 bar.



Σχήμα 6.21: *i*- Ε και ρ-Ε καμπύλες για σταθερή ροή καυσίμου (300 cc/min) και αέρα (250 cc/min) και για διαφορετικές μερικές πιέσεις οξυγόνου.

Από το διάγραμμα του μεγίστου ρεύματος συναρτήσει της μερικής πιέσεως του οξυγόνου στην κάθοδο (Σχήμα 6.22α), παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται η μερική πίεση τόσο αυξάνεται το i_{max} , στην τιμή του 1 bar παίρνει τη μέγιστη τιμή, 600 mA/cm².

Από το διάγραμμα της μεγίστης ισχύος συναρτήσει της μερικής πιέσεως του οξυγόνου (Σχήμα 6.22β) παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται η μερική πίεση, τόσο αυξάνεται το p_{max} , και για την τιμή $P_{O2} = 1$ bar το p_{max} έχει μέγιστη τιμή ίση με 190 mWatt/cm².



Σχήμα 6.22: α)*i*_{max} – *P*_{O2} και β) *p*_{max} – *P*_{O2} καμπύλη για σταθερή ροή καυσίμου (300 cc/min) και αέρα (250cc/min).

6.4.6 Επίδραση της υγρασίας στην απόδοση της κυψέλης

Η υγρασία όπως αναφέρθηκε και στο κομμάτι της θεωρίας επηρεάζει σημαντικά τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου και ειδικότερα την απόδοση της μεμβράνης, αφού επιδρά καθοριστικά στο ρυθμό μεταφοράς των ιόντων υδρογόνου. Υπάρχουν περιορισμοί στη μεταφορά του νερού λόγω της πορώδους δομής της μεμβράνης μέσα στην κυψέλη καυσίμου. Το πάχος των ηλεκτροδίων έχει επίσης μια σημαντική επίδραση στο ποσοστό μεταφοράς μάζας και θερμότητας και ως εκ τούτου στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Ανεξέλεγκτη αύξηση της θερμοκρασίας και της θερμότητας που παράγεται κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της κυψέλης, αυξάνει το ποσοστό εξάτμισης του νερού με αποτέλεσμα η κυψέλη να βρεθεί σε υπερβολικά ξηρές συνθήκες, τόσο για τη μεμβράνη όσο και για τα ηλεκτρόδια, με αποτέλεσμα τη μειωμένη απόδοσή της. Κατά συνέπεια, η σωστή διαχείριση της υγρασίας είναι πολύ σημαντική για τη λειτουργία της κυψέλης. Ως γενική αρχή, ο ρυθμός εξάτμισης του νερού δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερος από το ρυθμό παραγωγής του λόγω φαινομένων ξηρότητας της μεμβράνης.

Στα σχήματα 6.23 και 6.24 φαίνονται τα αποτελέσματα της επίδρασης της υγρασίας στην απόδοση της κυψέλης κάτω από διάφορες θερμοκρασιακές συνθήκες. Η αύξηση της θερμοκρασίας του κορεστή συνδέεται άμεσα με την περιεκτικότητα του αερίου ρεύματος σε υδρατμούς Η θερμοκρασία της κυψέλης αρχικά αυξήθηκε λόγω της παροχής θερμού αερίου στην άνοδο (έως 50°C) και εν συνεχεία λόγω εξωτερικής παροχής θερμότητας (μέχρι 83°C). Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας της κυψέλης αντενδείκνυται λόγω της θερμικής αντοχής της μεμβράνης (Nafion 117).

Όπως παρατηρούμε στο διάγραμμα του σχήματος 6.23, η απόδοση της κυψέλης αυξάνει με τη θερμοκρασία του κορεστή ή με άλλα λόγια με την αύξηση της μερικής πίεσης των υδρατμών που εισέρχονται στο ανοδικό ηλεκτρόδιο μαζί με το καύσιμο. Η συμπεριφορά είναι μονότονα αύξουσα αναδεικνύοντας τη θετική επίδραση της συγκέντρωσης του H₂O. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι λόγω της συνολικής ατμοσφαιρικής πίεσης που επικρατεί στην άνοδο, αύξηση της P_{H2O} συνοδεύεται και από μείωση της P_{H2} (έτσι ώστε P_{H2O} + P_{H2} = 1) και επομένως από ενδεχόμενη αρνητική συνεισφορά στην απόδοση, όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη παράγραφο. Δεδομένου όμως ότι ακόμα και στους 97°C η μερική πίεση του υδρογόνου παραμένει στο ανοδικό ρεύμα αρκετά υψηλή (11%) η αρνητική επίδραση που πιθανόν να έχει αναμένεται να είναι πολύ μικρή.

Στο δεξί κομμάτι του σχήματος 6.23 και καθώς η θερμοκρασία της κυψέλης αρχίζει να αυξάνει πλέον γραμμικά (από τους 50°C), υπό τη μέγιστη δυνατή υγρασία παρατηρούμε ότι η απόδοση περνά από το μέγιστο στους 70°C.

Ειδικότερα, στις χαμηλές θερμοκρασίες (T < 70°C), η δυνατότητα διαχείρισης των υδρατμών από τη μεμβράνη είναι μικρή (με συνέπεια η πραγματική σχετική υγρασία να είναι <<100%) και κατά συνέπεια αύξηση της θερμοκρασίας να οδηγεί σε καλύτερη διαχείριση άρα και αξιοποίηση της εισερχόμενης υγρασίας. Από την άλλη μεριά για υψηλές θερμοκρασίες (T>70°C), η αυξημένη δυνατότητα διαχείρισης συναγωνίζεται με τη μείωση της αγωγιμότητας της μεμβράνης λόγω της αυξημένης Τ που προκαλεί ξήρανση σε κατά τόπους τμήματα.



Σχήμα 6.23: Τ – imax καμπύλες για σταθερή ροή καυσίμου (300 cc/min-33%H2) και αέρα (250 cc/min), σταθερή θερμοκρασία κυψέλης αλλά για διαφορετικές θερμοκρασίες του κορεστή.

Στο διάγραμμα του σχήματος 6.24 φαίνεται η συμπεριφορά της κυψέλης συναρτήσει της θερμοκρασίας της σε 2 διαφορετικές μερικές πιέσεις H₂O (δύο διαφορετικές τροφοδοσίες υδρατμών: 3,1% και 57%). Όπως παρατηρούμε, η απόδοση της κυψέλης αυξάνει όσο αυξάνεται και η θερμοκρασίας της (επομένως και η δυνατότητά της για διαχείριση της εισερχόμενης υγρασίας), μέχρι κάποια χαρακτηριστική θερμοκρασία πέραν της οποίας παρατηρείται απότομη πτώση. Πιθανότατα, η μείωση αυτή να οφείλεται στην έντονη ξηρασία μετά από κάποια θερμοκρασία που επικρατεί στο εσωτερικό της κυψέλης που έχει ως αποτέλεσμα τη ραγδαία μείωση της αγωγιμότητας της μεμβράνης. Η κρίσιμη αυτή θερμοκρασία όπως είναι εμφανές στο σχήμα 6.24 μπορεί να αυξηθεί (δίνοντας τη δυνατότητα διεύρυνσης του παραθύρου μέσα στο οποίο η απόδοση αυξάνει γραμμικά) με αύξηση της εισερχόμενης υγρασίας. Χαρακτηριστικά η αύξηση της υγρασίας από 3,1% σε 57% είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης κατά 16% και τη μέγιστη επιτρεπόμενη λειτουργία της κυψέλης από 52 σε 70°C.



Σχήμα 6.24: Τ - imax καμπύλες για σταθερή ροή καυσίμου (200 cc/min-100%H2) και αέρα (250 cc/min).

6.4.7 Γενικά Συμπεράσματα

Συμπερασματικά και βάσει των αποτελεσμάτων των πειραμάτων που διενεργήθηκαν, μπορούμε να αποδείζουμε ότι η λειτουργία και η απόδοση της κυψέλης καυσίμου επηρεάζονται από μια σειρά παραγόντων, όπως σύσταση αερίων, θερμοκρασία, παροχές εισόδου κ.τ.λ. Πιο συγκεκριμένα, μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι ένας σημαντικός παράγοντας για την απόδοση της κυψέλης είναι η παροχή του καυσίμου, όταν αυτό τροφοδοτείται αραιωμένο και όχι σε περιεκτικότητα 100%. Από την άλλη μεριά, αξιοσημείωτη βελτίωση παρατηρήθηκε με τη χρήση καθαρού O_2 αντί αέρα, πρακτική που αυξάνει το κόστος λειτουργίας. Επίσης, τη λειτουργία της κυψέλης επηρεάζουν σημαντικά η μερική πίεση του υδρογόνου, η οποία βρέθηκε ότι θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 20% προκειμένου να επιτυγχάνεται η βέλτιστη απόδοση. Τέλος, ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της κυψέλης είναι η υγρασία, η οποία συνδέεται άμεσα με τη λειτουργία του στερεού ηλεκτρολύτη, εφόσον επηρεάζει καθοριστικά την ιοντική του αγωγιμότητα.

Τα παραπάνω αποτελέσματα συγκρίθηκαν με δημοσιεύσεις που αφορούσαν τη λειτουργία παρόμοιας κυψέλης καυσίμου (Πίνακας 6.2). Οι διαφορές που προκύπτουν μεταξύ των πειραματικών αποτελεσμάτων και των αποτελεσμάτων των δημοσιεύσεων μπορούμε να πούμε ότι οφείλονται είτε στη χρησιμοποίηση διμεταλλικών καταλυτών (π.χ. PtRu/C), οι οποίοι εμφανίζουν αυξημένη ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα, είτε στην επίτευξη μεγαλύτερων ποσοστών υγρασίας, με κατάλληλο συνδυασμό θερμοκρασιών της κυψέλης και των ρευμάτων εισόδου, είτε στη διαφορετική φόρτιση του καταλύτη πάνω στο καθοδικό και ανοδικό ηλεκτρόδιο, είτε στην αυξημένη πίεση λειτουργίας της κυψέλης.

a/a	Fuel	Flow of fuel (cc/min)	RH (%) or T(humidity)	Oxidant	Flow oxidant (cc/min)	RH (%) or T(humidity)	Catalyst (anode)	Load of anode Catalyst (mg/cm2)	Electrol. (Nafion)	Catalyst (cathode)	Load of cathode catalyst (mg/cm2)	MEA active area (cm2)	т (°С)	P (atm)	lmax (mA/cm2)	Pmax (mW/cm2)	[Ref.]
1	H2	100	100	air	1000	100	20% PtRu/C	0.5	112	20% Pt/C	0.5	4.4	80	3	2750	900	[28]
2	H2	750	0	air	1000	0	20% Pt/Ru/C	0.5	112	40% Pt/C	0.5	4.4	80	3	1020	250	[36]
3	H2	-	100 (80°C)	air	-	75 (73°C)	35% Pt/C	0.5	117	46.5 % Pt/C	0.5	25	80	1	1400	-	[29]
4	H2	-	70 (90°C)	air	-	70 (90°C)	35% Pt/C	0.5	117	46.5 % Pt/C	0.5	26	100	1	1430	-	[29]
5	H2	-	35	air	-	35	35% Pt/C	0.5	117	46.5 % Pt/C	0.5	27	120	1	1200	-	[29]
6	H2	-	(75°C)	air	-	(70°C)	Pt/C	0.1	112	Pt/C	0.1	5	70	1	1600	640	[3]
7	H2	-	100 (80°C)	air	-	100 (80°C)	47% Pt/C	0.05	112	47% Pt/C	0.2	50	80	1.5	1200	-	[8]
8	H2	60	(80°C)	O2	60	(80°C)	Pt/C	-	117	20% Pt/C	-	5	65	-	680	130	[13]
9	H2	60	(80oC)	O2	60	(80oC)	CoMoC- 873/KC	-	117	20% Pt/C	-	5	65	-	80	25	[13]
10	H2	600	-	O2	600	-	Pt40/V	0.35	113.5	Pt40/V+PTFE	0.35	25	75	5.9	2500	1000	[10]
11	H2	600	-	air	3000	-	Pt40/V	0.35	113.5	Pt40/V+PTFE	0.35	25	75	5.9	2000	750	[10]
12	H2	-	-	O2	-	-	Pt- NPGL	0.03	113.5	Pt-NPGL	0.03	3.8	75	3.5	500	250	[35]
13	H2	1200	(70oC)	air	2200	(70oC)	Pt/C	0.40	115	Pt/C	0.4	51.84	80	3	1680	-	[31]
14	H2	-	(80oC)	O2	-	(80oC)	20% Pt/C	0.4	117	20% Pt/C	0.4	5	80	2	780	-	[1]
15	H2	-	100	air	-	50	20% Pt/C	0.4	117	20% Pt/C	0.4	25	80	1	910	-	[32]
16	H2	-	100	air	-	50	20% Pt/C	0.4	117	20% Pt/C	0.4	25	80	4	1150	-	[32]
17	H2	300	(97oC)	air	250	-	30% Pt/C	1.0	117	20% Pt/C	1.0	5.29	70	1	690	-	Exp. results
18	H2	300	-	O2	250	-	30% Pt/C	1.0	117	20% Pt/C	1.0	5.29	25	1	600	190	Exp. results

Πίνακας 6.2: Πειραματικά αποτελέσματα και δημοσιεύσεις για κυψέλες καυσίμου τύπου ΡΕΜ

7. KYΨEAH KAYΣIMOY AΠΕΥΘΕΙΑΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΤΗΣ ΜΕΘΑΝΟΑΗΣ (DIRECT METHANOL FUEL CELLS – DMFC)

7.1 Γενικά Χαρακτηριστικά

Η κατασκευή μιας κυψέλης που θα μπορούσε να αναμορφώνει στην άνοδο ένα υδρογονάνθρακα για την παραγωγή H₂ και CO, αέρια τα οποία θα αποτελούσαν αυτομάτως και τα απαραίτητα καύσιμα για την λειτουργία της κυψέλης, θα ήταν η ιδανικότερη λύση. Η ένωση που θα μπορούσε να αντιπροσωπεύει το καύσιμο για μια τέτοια προοπτική φαίνεται να είναι η μεθανόλη. Υπό το πρίσμα αυτής της ιδέας αναπτύχθηκε η τάση για την κατασκευή κυψελών καυσίμου που θα τροφοδοτούνται απευθείας με μεθανόλη: τις κυψέλες καυσίμου απευθείας μετατροπής της μεθανόλης (DMFC). Αυτές θα παράγουν ηλεκτρική ενέργεια με την απευθείας αναμόρφωση της μεθανόλης στην άνοδο.

Το κυριότερο πλεονέκτημα των DMFC, συγκρινόμενα με τις κυψέλες καυσίμου που τροφοδοτούνται με H_2 είναι η μη-ύπαρξη μιας εξωτερικής μονάδας αναμόρφωσης, που θα σήμαινε ανάγκη σημαντικού χώρου, βάρους και μείωση της τελικής απόδοσης της κυψέλης. Έτσι, οι DMFC θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στις μεταφορές, καθόσον δεν θα είναι πλέον απαραίτητη η παραγωγή H_2 σε ένα ξεχωριστό αναμορφωτή, αλλά και η μεταφορά της υγρής μεθανόλης είναι ασφαλέστερη και ευκολότερη από την μεταφορά και την αποθήκευση του H_2 . Επιπλέον, η μεθανόλη είναι ένα καύσιμο που έχει θερμογόνο δύναμη παρόμοια με αυτή του πετρελαίου (πίνακας 7.1).

Storage method	Energy density	Storage	Net energy
	of fuel	efficiency (%)	density
H ₂ at 300 bar pressure in	119.9 MJ kg ⁻¹	0.6	0.72 MJ kg ⁻¹ 0.20 kWh kg ⁻¹
H ₂ in metal hydride cylinders	119.9 MJ kg ⁻¹ 33.3 kWh kg ⁻¹	0.65	0.78 MJ kg ⁻¹ 0.22 kWh kg ⁻¹
H ₂ from methanol – indirect	119.9 MJ kg ⁻¹	6.9	8.27 MJ kg ⁻¹
methanol	33.3 kWh kg ⁻¹		2.3 kWh kg ⁻¹
Methanol in strong plastic	19.9 MJ kg ⁻¹	95	18.9 MJ kg ⁻¹
tanks for direct use as fuel	5.54 kWh kg ⁻¹		5.26 kWh kg ⁻¹

Πίνακας 7.1: Θερμογόνος δύναμη της μεθανόλης και άλλων σημαντικών τεχνολογιών αποθήκευσης υδρογόνου



Σχήμα 7.1: Σχηματική αναπαράσταση κυψέλης καυσίμου απευθείας μετατροπής της μεθανόλης (DMFC).

Στο παραπάνω σχήμα αναπαρίσταται μία DMFC. Η άνοδος τροφοδοτείται απευθείας με μεθανόλη και νερό, τα οποία αντιδρούν ηλεκτροχημικά, παράγοντας CO₂, πρωτόνια και ηλεκτρόνια:

$$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e$$

Σημειώστε ότι η παραπάνω αντίδραση συμβαίνει σε περισσότερα του ενός στάδια συμπεριλαμβανομένων και καθαρώς χημικών σταδίων.

Η DMFC θα πρέπει να περιέχει έναν οξικό (παρά αλκαλικό) ηλεκτρολύτη, που θα βοηθά στην απόρριψη του CO₂, γιατί σε αλκαλικά διαλύματα το CO₂ σχηματίζει αδιάλυτα ανθρακικά άλατα.. Τα παραγόμενα πρωτόνια διέρχονται μέσω του ηλεκτρολύτη (πολυμερικός στερεός ηλεκτρολύτης πρωτονίων) κατευθυνόμενα στην κάθοδο, όπου αντιδρούν με το οξυγόνο (προερχόμενο από τροφοδοσία αέρα) για να παράγουν νερό:

$$1/2O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O,$$

Η συνολική αντίδραση που επιτελείται μακροσκοπικά είναι:

$$CH_3OH + 1/2O_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + 3H_2O,$$
 [7.1]

Η μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs γι αυτή την αντίδραση είναι -698.2 kJ mol⁻¹. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε από την συνολική αντίδραση, έχουμε μια μεταφορά 6 ηλεκτρονίων για κάθε μόριο μεθανόλης, οπότε το αντιστρεπτό δυναμικό της κυψέλης υπολογίζεται ως εξής:

$$E = -\frac{\Delta \overline{g}_f}{zF} = \frac{698.2}{6.96.485} = 1.21 \text{ V}$$

Η παραπάνω τιμή δυναμικού είναι η μέγιστη δυνατή (αντιστρεπτό δυναμικό) που θα οδηγούσε στην μέγιστη απόδοση της κυψέλης. Η τιμή, όμως, αυτή δεν είναι εφικτή σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας της κυψέλης.

Παρά τα τεράστια πλεονεκτήματα που διαφαίνονται, η εμπορευματοποίηση των DMFCs έχει καθυστερήσει εξαιτίας της φτωχής τους μέχρι τώρα απόδοσής τους, συγκρινόμενα με τις κλασσικές κυψέλες υδρογόνου. Όπως μπορούμε να δούμε στο σχήμα 7.2, το σχήμα των γραφημάτων είναι το ίδιο, ωστόσο τα δυναμικά της κυψέλης DMFC σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας είναι αξιοσημείωτα μικρότερα από τα αντίστοιχα άλλων κυψελών που τροφοδοτούνται με υδρογόνο. Οι κύριοι περιορισμοί στη λειτουργικότητά τους προέρχονται από την δυσχέρεια της ανόδου στην επιτέλεση της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου, της οποίας η κινητική είναι σημαντικά αργή, όπως επίσης και στην πολύ σημαντική πτώση τάσης στην κάθοδο, που παρατηρείται σε όλους τους τύπους κυψελών καυσίμου. Άλλοι σημαντικοί περιορισμοί προέρχονται από τη διάχυση του καυσίμου (fuel crossover), όπου η μεθανόλη αναμιγνύεται επαρκώς με το νερό και φτάνει στην κάθοδο. [Larminie, J. and A. Dicks]



Σχήμα 7.2: Διάγραμμα δυναμικού/πυκνότητα ρεύματος για κυψέλη καυσίμου PEM, υπό κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

Όσον αφορά τη θερμοκρασία λειτουργίας των DMFCs, οι περισσότερες ερευνητικές ομάδες καταλήγουν σε μια θερμοκρασία του επιπέδου των 90°C και χρησιμοποιούν υψηλές φορτίσεις ευγενών μετάλλων (μέχρι και 4mg/cm²) για να επιτύχουν ένα ικανοποιητικό ρυθμό. Οι φορτίσεις αυτές κρίνονται αντιοικονομικές για χρήση στις μεταφορές. Μια μείωση κατά τουλάχιστον 10 φορές (~0,5mg/cm²) είναι αναγκαία για την εμπορευματοποίηση αυτών των κυψελών.

Τέλος, εκτιμάται ότι DMFCs με αποδόσεις πυκνότητας ισχύος της τάξης του 200-300mW/cm² ή και μικρότερες σε ένα δυναμικό κυψέλης περίπου 0,5V, μπορούν να ανταγωνιστούν σοβαρά τις κυψέλες καυσίμου που χρησιμοποιούν ως καύσιμο το H₂. [Larminie, J. and A. Dicks]

7.2 ΑΝΟΔΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

7.2.1 Ανοδικές Αντιδράσεις σε Αλκαλική DMFC

Το καύσιμο μεθανόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κυψέλη με αλκαλικό ηλεκτρολύτη, αλλά και στις κυψέλες καυσίμου PEM. Ωστόσο, η αντίδραση μεταξύ του παραγόμενου διοξειδίου του άνθρακα και του αλκαλικού ηλεκτρολύτη στην πρώτη περίπτωση, δημιουργεί ανεπίλυτα προβλήματα. Η ανοδική αντίδραση σε μια αλκαλική DMFC είναι:

$$CH_3OH + 6OH \rightarrow CO_2 + 5H_2O + 6e^{-2}$$

Από την παραπάνω αντίδραση παρατηρούμε ότι παράγονται 6 ηλεκτρόνια για κάθε μόριο μεθανόλης, από το οποίο καταλαβαίνουμε γιατί η μεθανόλη είναι τόσο ελκυστικό καύσιμο. Ωστόσο, για να πραγματοποιηθεί αυτή η αντίδραση, θα πρέπει να έρθουν σε επαφή τα αντιδρώντα με τον αλκαλικό ηλεκτρολύτη, οπότε το διοξείδιο του άνθρακα αναπόφευκτα θα αντιδράσει με το υδροξείδιο, σχηματίζοντας άλας ανθρακικού οξέος:

$$2OH^{-} + CO_2 \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$

Ο ηλεκτρολύτης έτσι αναπόφευκτα και σταθερά χάνει την αλκαλικότητά του και έχει περιορισμένο χρόνο ζωής. Στις αλκαλικές DMFCs, είναι απίθανο να συναντήσουμε κάποια παραγόμενη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα, αφού αυτό αντιδρά όλο σύμφωνα με την εξίσωση. Γι αυτό το λόγο η αλκαλική DMFC δεν είναι καθόλου πρακτική, παρόλο που θα μπορούσε να έχει σημαντικά πλεονεκτήματα όσον αφορά το κόστος και την απόδοση, σε σύγκριση με τα συστήματα που βασίζονται στην πολυμερική όξινη μεμβράνη PEM. [Larminie, J. and A. Dicks]

7.2.2 Ανοδικές Αντιδράσεις σε DMFC τύπου PEM

Στην περίπτωση των κυψελών καυσίμων που χρησιμοποιούν για ηλεκτρολύτη μια πολυμερική μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEM), η συνολική ανοδική αντίδραση είναι:

$$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$$
[7.2]

Η αντίδραση αυτή, όμως, διεξάγεται σε περισσότερα από ένα στάδια, όπου ο μηχανισμός της ηλεκτροοξείδωσης της μεθανόλης έχει μελετηθεί από πολλούς επιστήμονες και υπάρχει πλούσια βιβλιογραφία στο θέμα αυτό.

Τα στάδια ηλεκτρο-οξείδωσης της μεθανόλης που προτείνονται από τους Persons και Vandernoot [R. Persons and T. Vandernoot, J. Electroanlytical Chemistry, 257 (1998) 9] είναι τα ακόλουθα:

α) Ρόφηση της μεθανόλης επί του ηλεκτροδίου λευκόχρυσου που οδηγεί στον σχηματισμό πολλών ενδιάμεσων. Κάθε βήμα σ' αυτή τη διεργασία διασπαστικής ρόφησης της μεθανόλης συνοδεύεται και από την ελευθέρωση ενός πρωτονίου και ενός ηλεκτρονίου, μέχρι της τελικής δημιουργίας του γραμμικά συνδεδεμένου με την επιφάνεια μονοξειδίου του άνθρακα (Pt-C=O).

β) Προσθήκη οξυγόνου (από το H2O) στο ροφημένο CO και στα άλλα ενδιάμεσα για παραγωγή CO2:

$$Pt + H_2O \rightarrow Pt-OH(ads) + H^+ + e^-$$

$$Pt-OH(ads) + Pt-CO(ads) \rightarrow Pt + CO_2 + H^+ + e^-$$

Ο Hammet (1997) προτείνει έναν άλλο μηχανισμό που περιγράφεται στο διάγραμμα του σχήματος 7.3.



Σχήμα 7.3: Στάδια οξείδωσης της μεθανόλης στην άνοδο μιας DMFC

Στην κορυφή αριστερά του σχήματος έχουμε μεθανόλη και στη βάση δεξιά διοξείδιο του άνθρακα. Καθώς μετακινούμαστε οριζόντια από αριστερά προς τα δεξιά, έχουμε απομάκρυνση ενός ατόμου υδρογόνου και τη δημιουργία ενός ζεύγους πρωτονίου (H⁺) και ηλεκτρονίου (e⁻). Η κατακόρυφη προς τα κάτω κίνηση περιλαμβάνει ομοίως την απομάκρυνση ενός ατόμου υδρογόνου και την παραγωγή ενός ζεύγους πρωτονίου και ηλεκτρονίου, αλλά παράλληλα έχουμε και την καταστροφή μιας ομάδας OH.

Οποιαδήποτε άλλη διαδρομή από πάνω αριστερά προς τα κάτω δεξιά είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί και θα έχουμε το ίδιο αποτέλεσμα – τρία βήματα δεξιά, τρία βήματα προς τα κάτω, όπου παράγονται διοξείδιο του άνθρακα και έξι ζεύγη πρωτονίου – ηλεκτρονίου, όπως φαίνεται στην εξίσωση 7.2. Ωστόσο, οι ενώσεις κατά μήκος της διαγωνίου (υποτείνουσα) είναι οι μόνες σταθερές ενώσεις, και γι' αυτό η διαδρομή αυτή μπορεί να θεωρηθεί ως η τέλεια διαδρομή. Μπορούμε να τη χωρίσουμε σε τρία σταδία τα οποία περιγράφονται παρακάτω.

Πρώτα η μεθανόλη οξειδώνεται σε μεθανάλη (φορμαλδεΰδη), με ένα βήμα δεξιά και ένα προς τα κάτω:

$$CH_3OH \to CH_2O + 2H^+ + 2e^-$$

$$[7.3]$$

Η μεθανάλη στη συνέχεια μετατρέπεται σε μυρμηκικό (φορμικό) οξύ, με την ίδια πάλι διαδικασία:

$$CH_2O + H_2O \rightarrow HCOOH + 2H^+ + 2e^-$$

$$[7.4]$$

Τέλος, με δύο ακόμη βήματα, προς τα δεξιά και κατόπιν προς τα κάτω, το μυρμηκικό οξύ οξειδώνεται σε διοξείδιο του άνθρακα, σύμφωνα με την αντίδραση:

$$HCOOH \to CO_2 + 2H^+ + 2e^-$$
[7.5]

Το σύνολο των αντιδράσεων 7.3 έως 7.5 μας δίνει την εξίσωση 7.2. Επίσης, μπορούμε να παρατηρήσουμε από το σχήμα 7.3, ότι είναι πιθανή και η δημιουργία μονοξειδίου του άνθρακα, γεγονός που επηρεάζει την επιλογή του κατάλληλου καταλύτη.

7.2.3 Τροφοδοσία Καυσίμου Μεθανόλης

Οι αντιδράσεις που περιγράφονται από τις εξισώσεις 7.2 και 7.4 δείχνουν πως το νερό είναι απαραίτητο μαζί με τη μεθανόλη για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση της οξείδωσης. Αυτό έχει σημαντική επίδραση όσον αφορά τη μέθοδο τροφοδοσίας του καυσίμου στην άνοδο. Δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί καθαρή μεθανόλη, αλλά μίγμα με νερό. Για να διατηρηθεί, όμως, σταθερή η

θερμογόνος δύναμη του καυσίμου, θα πρέπει η μεθανόλη να είναι καθαρή και κατόπιν να αραιωθεί με νερό, το οποίο είναι αποθηκευμένο στη διάταξη της κυψέλης καυσίμου (σχήμα 7.4)



Σχήμα 7.4: Τα κύρια συστατικά μιας DMFC.

Η ανάμιξη της μεθανόλης με νερό στην τροφοδοσία του συστήματος προσδίδει πολυπλοκότητα στο σύστημα. Ωστόσο, ένα αραιό διάλυμα μεθανόλης στην άνοδο έχει σαν συνέπεια την αντιμετώπιση και επίλυση άλλων προβλημάτων. Αρχικά, η μειωμένη συγκέντρωση μεθανόλης βελτιώνει τη συμπεριφορά της κυψέλης όσον αφορά τη μη διαπέραση του καυσίμου μέσω του ηλεκτρολύτη στην κάθοδο, που συναντάται πολλές φορές στις κυψέλες καυσίμου απευθείας μετατροπής της μεθανόλης. Δεύτερον, το γεγονός ότι το νερό έρχεται σε επαφή με την κυψέλη σημαίνει ότι έχουμε καλή ενυδάτωση της πολυμερικής μεμβράνης. [Larminie, J. and A. Dicks]

Η συγκέντρωση της μεθανόλης πρέπει να είναι περίπου 1M (~3% κ.β.) σύμφωνα με τις περισσότερες δημοσιοποιημένες μελέτες (Shukla et al., 1998, Scott et al., 1999 and Dohle et al., 2002), για να προλαμβάνεται η διάχυση του καυσίμου από την άνοδο στην κάθοδο.

Η συνολική αντίδραση στην DMFC, που δίνεται από την εξίσωση 7.1, μας υποδεικνύει ότι το νερό παράγεται μέσα στην κυψέλη καυσίμου. Το νερό αυτό θα υποστεί εξάτμιση όταν αέρας περάσει πάνω από την κάθοδο, όπου πολύ πιθανόν ο ρυθμός εξάτμισης του νερού να υπερβεί το ρυθμό παραγωγής, με αποτέλεσμα την ανάγκη αναπλήρωσης του νερού. Η αναπλήρωση του νερού θα μπορούσε να επιτευχθεί με την προσθήκη στη ροή εξόδου του αέρα ενός συμπυκνωτή/διαχωριστή νερού, συλλέγοντας το εξατμιζόμενο νερό και τροφοδοτώντας το στην άνοδο. Αυτό μπορεί να φαίνεται πολύπλοκο και μερικές φορές να μην χρειάζεται, αλλά θα πρέπει να σημειωθεί ότι το σύστημα διαχείρισης του νερού είναι λιγότερο πολύπλοκο από τις περισσότερες κυψελίδες καυσίμου PEM και ότι η πολυμερική μεμβράνη είναι λίγο ή πολύ παντού τέλεια ενυδατωμένη.

Στο σχήμα 7.4, το διοξείδιο του άνθρακα φαίνεται σε μορφή φυσαλίδων, όπου παράγεται στην άνοδο και απομακρύνεται από το σύστημα. Πολλές φορές αυτό δεν μπορεί να είναι τόσο απλό, ειδικά όταν η κυψέλη καυσίμου βρίσκεται υπό κλίση. Οι Shukla et al. (2002) απέδειξαν ότι η προσθήκη αέρα στο μίγμα μεθανόλης/νερού στην άνοδο βελτιώνει σημαντικά την απόδοση της κυψέλης. Σε αυτή τη μελέτη διαπιστώνεται ότι οι φυσαλίδες αέρα αυξάνουν το σημείο κορεσμού του υγρού στο στρώμα διάχυσης αερίου στην άνοδο και απομακρύνουν ταχύτερα το διοξείδιο του άνθρακα.

7.2.4 Καταλύτες Ανόδου

Οι κύριοι περιορισμοί στην λειτουργικότητά των κυψελών προέρχονται από την δυσχέρεια της ανόδου στην επιτέλεση της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου, της οποίας η κινητική είναι σημαντικά αργή. Δεν έχουν ακόμα επιλυθεί τα προβλήματα της ανόδου που σχετίζονται με την αποτελεσματική κατάλυση της ανοδικής αντίδρασης. Αν και η έρευνα αναζήτησης τέτοιων καταλυτών είναι έντονη, φαίνεται ότι το μόνο φως προέρχεται από την χρήση ηλεκτροκαταλυτών βασισμένων στο λευκόχρυσο. Ο λευκόχρυσος επιδεικνύει μια ανεκτή καταλυτική ενεργότητα, αλλά και την αναγκαία σταθερότητα κάτω από τις συνθήκες που επικρατούν στην κυψέλη.

Σε δυναμικά μικρότερα των 450mV η επιφάνεια του Pt δηλητηριάζεται από ένα στρώμα ισχυρά ροφημένου CO, έτσι ώστε η περαιτέρω ρόφηση μεθανόλης να παρεμποδίζεται. Γίνονται επισταμένες προσπάθειες για ανεύρεση ανοδικών υλικών που θα επιτρέπουν την οξείδωση της μεθανόλης σε χαμηλά

δυναμικά. Οι πλέον δραστικοί ηλεκτροκαταλύτες που έχουν εντοπιστεί είναι κράματα Pt-Ru, σε αναλογία συνήθως 50:50.

Το γεγονός ότι η οξείδωση της μεθανόλης περιλαμβάνει μια σταδιακή αντίδραση, με δύο διαφορετικούς τύπους βημάτων (προς τα "δεξιά" και "κάτω" του σχήματος 7.3), δίνει μια καλή ένδειξη ότι οι "διμεταλλικοί" καταλύτες είναι οι κατάλληλοι για την επιτέλεση της αντίδρασης, όπου ο καθένας προωθεί τους διαφορετικούς τύπους της αντίδρασης.

Η φόρτιση του καταλύτη τείνει να είναι 10 φορές μεγαλύτερη από ότι με τις κυψέλες υδρογόνου PEM, 2 mg cm⁻² ή περισσότερο (Havranek et al., 2001 και Dohle et al., 2002), συγκρινόμενη με 0.2 mg cm⁻² για τυπικές κυψέλες υδρογόνου PEM. Υπάρχουν τρεις λόγοι γι αυτό:

- > για να μειωθούν οι απώλειες ενεργοποίησης σε λογικά επίπεδα,
- > οι DMFC είναι ανταγωνιστικές στην αγορά όπου υψηλότερα κόστη μπορούν να γίνουν αποδεκτά,
- για να μειωθεί το πρόβλημα της διάχυσης του καυσίμου, εφόσον ο ανοδικός καταλύτης θα γίνει πιο ενεργός.

Ο καταλύτης είναι υποστηριγμένος σε άνθρακα όπως ακριβώς σε μια κανονική κυψέλη καυσίμου ΡΕΜ. Ωστόσο, το ηλεκτρόδιο και το στρώμα διάχυσης θα συμπεριφέρονται αρκετά διαφορετικά, εφόσον είναι απαραίτητη η διαβροχή του ηλεκτροδίου από το μίγμα μεθανόλης/νερό και το αέριο (προϊόν διοξείδιο του άνθρακα) πρέπει να απομακρυνθεί όσο το δυνατόν πιο γρήγορα, σε αντίθεση με την περίπτωση μιας κυψέλης υδρογόνου PEM. [Larminie, J. and A. Dicks]

7.3 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗΣ ΚΑΙ ΔΙΑΧΥΣΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

7.3.1 Διάχυση Καυσίμου

Το πρόβλημα με τις κυψέλες PEM, που χρησιμοποιούν ως καύσιμο υγρή μεθανόλη, είναι η διάχυση και η διασταύρωση του καυσίμου με τον αέρα στην κάθοδο. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι ότι υπάρχει μια πολύ καλή ανάμιξη με το νερό, το οποίο διαχέεται στον ηλεκτρολύτη, παρασύροντας ορισμένη ποσότητα μεθανόλης. Έτσι, εκτός από την σπατάλη του καυσίμου, η μεθανόλη φτάνει στην κάθοδο, μπλοκάροντας τους πόρους του καθοδικού ηλεκτροδίου και προκαλεί μία επιπλέον πτώση τάσης.

Η απώλεια της μεθανόλης συχνά μεταφράζεται ως ένα "διασταυρωμένο ρεύμα" (crossover current) – το ισοδύναμο ρεύμα όπου θα μπορούσε να είχε παραχθεί από την μεθανόλη εάν αυτή είχε αντιδράσει

σωστά στην άνοδο. Αυτό το ρεύμα, *i*_c, μπορεί να συνδυαστεί μαζί με το εξωτερικό παραγόμενο ρεύμα, *i*, και να δώσουν μία χρήσιμη παράμετρο για μια DMFC, που είναι ο συντελεστής ωφέλιμης κατανάλωσης καυσίμου, *n*_f. Ο συντελεστής αυτός δίνει το κλάσμα του καυσίμου που αντέδρασε ωφέλιμα και χρηστικά στην άνοδο προς τη συνολική τροφοδοσία καυσίμου:

$$n_f = \frac{i}{i + i_c}$$

7.3.2 Τεχνικές Μείωσης της Διάχυσης του Καυσίμου

Για να μειωθεί η διάχυση του καυσίμου, χρησιμοποιούνται τέσσερις βασικές μέθοδοι και πολλές άλλες βρίσκονται σε πειραματικό στάδιο:

- Αύξηση της ενεργότητας του ανοδικού καταλύτη, σε λογικά επίπεδα κόστους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να αντιδράσει η μεθανόλη πιο αποτελεσματικά στην άνοδο και να μην είναι διαθέσιμη προς διάχυση.
- 2. Ρύθμιση της τροφοδοσίας του καυσίμου στην άνοδο, ώστε σε χαμηλό ρεύμα να μην έχουμε υπερβολική διοχέτευση μεθανόλης. Φυσικά, όσο μικρότερη είναι η συγκέντρωση της μεθανόλης στην άνοδο, τόσο μικρότερη θα είναι στον ηλεκτρολύτη και κατόπιν στην κάθοδο, όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε στο σχήμα 7.5. Η επίδραση της συγκέντρωσης της μεθανόλης στην απόδοση μιας DMFC, έχει μελετηθεί διεξοδικά από τους επιστήμονες και έχει επισημανθεί από πολλούς ότι η ιδανική τιμή συγκέντρωσης βρίσκεται περίπου ίση με 1Μ.
- 3. Αύξηση του πάχους των ηλεκτρολυτών PEM. Αυτό θα μειώσει τη διάχυση καυσίμου, αν και θα αυξήσει επίσης την αντίσταση της κυψέλης. Το πάχος της μεμβράνης που χρησιμοποιείται σε DMFC είναι μεταξύ 0.15 και 0.20 mm, ενώ για κυψελίδες υδρογόνου PEM βρίσκεται μεταξύ 0.05 και 0.10 mm.
- Αλλαγή της σύνθεσης του ηλεκτρολύτη. Έχει δειχθεί από τους Ren, Springer και Gottesfeld (2000) ότι η διάχυση και η απορρόφηση νερού μιας μεμβράνης 1100 EW Nafion είναι περίπου μισές σε σχέση με τις αντίστοιχες της μεμβράνης 1200 EW Nafion.

Θα πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι η διάχυση καυσίμου μειώνεται καθώς αυξάνεται το ρεύμα της κυψέλης. Το καύσιμο αντιδρά σωστά στην άνοδο και δεν είναι διαθέσιμο για διάχυση. Οι Ren, Zelanay et al., 2000 απέδειξαν πως μειώνεται το ισοδύναμο ρεύμα διάχυσης με τη μεταβολή της συγκέντρωσης της μεθανόλης και την αύξηση του ρεύματος. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται στο σχήμα 7.5.

Το συμπέρασμα από αυτή την έρευνα είναι ότι είναι χρήσιμο μία DMFC να λειτουργεί κοντά στη μέγιστη ισχύς της. [Larminie, J. and A. Dicks]



Σχήμα 7.5: Διάγραμμα που δείχνει πως η διάχυση της μεθανόλης στην κάθοδο μιας DMFC μεταβάλλεται με τη συγκέντρωση του καυσίμου στην άνοδο και με τη φόρτιση ρεύματος. (Ren, X., T. E. Springer, et al.)

7.3.3 Αναπτυσσόμενες Τεχνικές Μείωσης της Διάχυσης Καυσίμου

Επιπρόσθετα με τις παγκοσμίως εφαρμοσμένες τεχνολογίες, που υπογραμμίστηκαν παραπάνω, υπάρχουν και άλλες ιδέες που βρίσκονται σε πειραματικό στάδιο ή στα πρώτα βήματα ανάπτυξης. Μερικές από αυτές είναι οι ακόλουθες:

 Η χρήση επιλεκτικών καταλυτών (όχι πλατίνα) στην κάθοδο. Έτσι θα εμποδιστεί η αντίδραση του καυσίμου στην κάθοδο και θα μειωθεί η πτώση τάσης. Ωστόσο συναντώνται διάφορα προβλήματα με την προοπτική αυτή. Το πρώτο είναι ότι όλοι οι καταλύτες που δεν προωθούν την αντίδραση του καυσίμου στην κάθοδο, παρουσιάζουν μικρή ενεργότητα στην αντίδραση του οξυγόνου με τα ιόντα Η⁺. Έτσι οι απώλειες ενεργοποίησης στην κάθοδο μπορεί να είναι μεγαλύτερες από την πτώση τάσης που θα εμφανιζόταν αν το καύσιμο αντιδρούσε στην κάθοδο. Ένα άλλο θέμα είναι ότι παρόλο που θα αντιμετωπιζόταν η πτώση τάσης λόγω διάχυσης καυσίμου, εντούτοις θα χανόταν κάποια ποσότητα μεθανόλης στην κάθοδο λόγω εξάτμισης, οπότε η προσέγγιση αυτή δεν φαίνεται να δίνει μία συνολική λύση.

- 2. Η χρήση ενός στρώματος ηλεκτρολύτη που να ήταν πορώδη στα πρωτόνια και λιγότερο στη μεθανόλη. Εάν μπορούσε να βρεθεί ένα τέτοιο υλικό, τότε προφανώς θα είχαμε μια συνολική απάντηση στο πρόβλημα. Κάποιες από τις έρευνες που πραγματοποιούνται στην περιοχή αυτή είναι η τροποποίηση της μεμβράνης Nafion (Choi et al., 2001 και Yoon et al., 2002), η χρήση μιας μεμβράνης με δύο στρώσεις, όπου η κάθε μία είναι λιγότερη περατή στη μεθανόλη, και η πιθανή χρήση πρόσθετων στη PEM, όπου θα αποθαρρυνόταν η διάχυση της μεθανόλης, αλλά την ίδια στιγμή θα μειωνόταν και η πρωτονιακή αγωγιμότητα.
- 3. Η ανάπτυξη πιο αγώγιμων μεμβρανών ανταλλαγής πρωτονίων, οι οποίες θα είχαν μεγαλύτερο πάχος, μειώνοντας έτσι τη διάχυση καυσίμου. Κάποιοι εξετάζουν διαφορετικά πολυμερή (Gieger et al., 2001) και κάποιοι άλλοι πειραματίζονται με διάφορα πρόσθετα σε υλικά τύπου PTFE (Dimitrova et al.).

7.4 ΚΑΘΟΔΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Η καθοδική αντίδραση στην DMFC είναι ίδια με την κυψέλη υδρογόνου με όξινο ηλεκτρολύτη.

$$1/2O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$$

Εφόσον η αντίδραση είναι η ίδια, θα χρησιμοποιηθεί ίδιος καταλύτης. Η χρησιμοποίηση του πιο ακριβού διμεταλλικού καταλύτη Pt/Ru δεν προσφέρει κανένα πλεονέκτημα.

Ουσιαστικά, υπάρχει πολύ μικρή διαφορά μεταξύ της λειτουργίας της καθόδου μιας κυψέλης PEM απευθείας μετατροπής της μεθανόλης και της καθόδου κυψέλης υδρογόνου PEM. Η μόνη διαφορά είναι ότι δεν χρειάζεται να προσθέσουμε νερό στην τροφοδοσία της καθόδου της DMFC. [Larminie, J. and A. Dicks]

8. ΠΑΡΑΓΟΝΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ – FACTORIAL DESIGN

8.1 ΠΑΡΑΓΟΝΤΙΚΟΣ ΣΧΕΛΙΑΣΜΟΣ

Τα παραγοντικά σχέδια επιτρέπουν την ταυτόχρονη μελέτη των αποτελεσμάτων διαφόρων παραμέτρων που εμφανίζονται σε μια διαδικασία. Κατά την εκτέλεση ενός πειράματος, η ταυτόχρονη διαφοροποίηση και μεταβολή πολλών παραμέτρων είναι πολύ πιο αποδοτική από τη μεταβολή ενός μόνο παράγοντα σε συγκεκριμένο χρόνο. Το είδος της μελέτης αυτής είναι πιο αποδοτικό από άποψη χρόνου και κόστους και επιτρέπει ταυτόχρονα τη μελέτη των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των παραμέτρων. Πολλές φορές οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι η κατευθυντήρια δύναμη σε πολλές διαδικασίες. Χωρίς τη χρήση των παραγοντικών πειραμάτων, οι σημαντικές αλληλεπιδράσεις μπορούν να μην ανιχνευθούν και έτσι να μην υπάρχει σωστή κατανόηση και επεξήγηση των φαινόμενων που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια του πειράματος.

Σε πολλές εφαρμογές ανάπτυξης και κατασκευής ενός Παραγοντικού Σχεδιασμού (Factorial Design), ο αριθμός των μεταβλητών (παράμετροι) είναι μεγάλος και γι' αυτό γίνεται μια επιλογή (χαρακτηρισμός διαδικασίας) για να μειωθεί ο αριθμός των μεταβλητών εισόδου. Η μείωση των μεταβλητών επιτρέπει τη βελτίωση της διαδικασίας και καταλήγει σε πιο αξιόπιστα αποτελέσματα. Ο μειωμένος παραγοντικός σχεδιασμός είναι γνωστός και ως Fractional Factorial Design, δηλαδή κλασματικός παραγοντικός σχεδιασμός. Στη βιομηχανία, το δύο-επιπέδων Fractional Factorial Design και το Plackett-Burman είναι αυτά που χρησιμοποιούνται συχνά για τη μείωση του αριθμού των μεταβλητών. Αυτά τα σχέδια είναι χρήσιμα για τα πρώτης τάξης πρότυπα (που ανιχνεύουν γραμμικό αποτέλεσμα), και μπορεί να παρέχει τις πληροφορίες για την ύπαρξη των δευτέρας τάξης αποτελεσμάτων (κυρτότητα), όταν το σχέδιο περιλαμβάνει τα κεντρικά σημεία. Επιπλέον, τα γενικά πλήρη παραγοντικά σχέδια (σχέδια με περισσότερο από τα δύο-επίπεδα) μπορούν να χρησιμοποιηθούν με μικρά πειράματα διαλογής.

8.2 ΠΛΗΡΗ ΠΑΡΑΓΟΝΤΙΚΑ ΣΧΕΛΙΑ

Σε ένα πλήρες παραγοντικό πείραμα, οι αποκρίσεις μετριούνται σε όλους τους συνδυασμούς των τιμών των μεταβλητών. Οι συνδυασμοί αυτοί αντιπροσωπεύουν τις συνθήκες στις οποίες οι αποκρίσεις μετρώνται. Κάθε πειραματική συνθήκη καλείται «τρέξιμο» (run) και η μέτρηση της απόκρισης

παρατήρηση. Το σύνολο των «τρεξιμάτων» είναι το σχέδιο. Συχνά συναντώνται δυο ειδών πλήρεις παραγοντικοί σχεδιασμοί:

8.2.1 Γενικά Πλήρη Παραγοντικά Σχέδια

Σε ένα γενικό πλήρες παραγοντικό σχέδιο, οι παράγοντες μπορούν να έχουν περισσότερες από δύο τιμές και ο καθένας διαφορετικό αριθμό κάθε φορά. Για παράδειγμα, ο παράγοντας Α μπορεί να έχει δύο επίπεδα (ή τιμές), ο παράγοντας Β μπορεί να έχει τρία επίπεδα, και ο παράγοντας Γ μπορεί να έχει πέντε επίπεδα. Τα πειραματικά τρεξίματα περιλαμβάνουν όλους τους συνδυασμούς αυτών των τιμών των παραμέτρων. Τα παραγοντικά σχέδια μπορούν να χρησιμοποιηθούν με μικρά πειράματα διαλογής, ή σε πειράματα βελτιστοποίησης.

Οι αποκρίσεις των πειραμάτων του παραγοντικού σχεδιασμού υπόκεινται σε στατιστική επεξεργασία του λογισμικού MiniTab και με τη βοήθεια διαγραμμάτων φαίνεται η συμβολή της κάθε παραμέτρου στην διαδικασία ή το προϊόν που μελετάται. Πριν τον παραγοντικό σχεδιασμό θα πρέπει να οριστούν τα εξής:

- > ο αριθμός των σημαντικών παραμέτρων
- > ο αριθμός των πειραμάτων που θα εκτελεστούν
- ο αντίκτυπος που έχουν άλλες παράμετροι, όπως το κόστος, ο χρόνος και η διαθεσιμότητα της εγκατάστασης στην επιλογή του συγκεκριμένου σχεδίου.

8.2.2 Πλήρης Παραγοντικός Σχεδιασμός Δύο-Επιπέδων

Σε έναν δύο-επιπέδων πλήρη παραγοντικό σχεδιασμό, κάθε παράμετρος έχει μόνο δύο τιμές. Παρόλο που οι δύο-επιπέδων παραγοντικοί σχεδιασμοί δεν μπορούν να ερευνήσουν πλήρως μια ευρεία περιοχή των τιμών των παραμέτρων, παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες για σχετικά λίγα «τρεξίματα» ανά παράμετρο.

8.3 KAASMATIKOS Π APAFONTIKOS Σ XEAIASMOS-FRACTIONAL FACTORIAL DESIGN

Σε ένα πλήρες παραγοντικό πείραμα, οι αποκρίσεις μετριούνται σε όλους τους συνδυασμούς των τιμών των παραγόντων. Όπως προαναφέρθηκε αυτό μπορεί να απαιτεί έναν τεράστιο αριθμό πειραμάτων. Για παράδειγμα, ένας δύο-επιπέδων πλήρης παραγοντικός σχεδιασμός με 6 παραμέτρους απαιτεί 2^6 =64 πειράματα, με 9 παραμέτρους απαιτεί 2^9 =512 πειράματα κ.ο.κ. Για να ελαχιστοποιηθεί ο χρόνος και το κόστος της όλης διαδικασίας, χρησιμοποιείται ο Κλασματικός Παραγοντικός Σχεδιασμός (Fractional Factorial Design), στον οποίο αποκλείονται κάποιοι συνδυασμοί των μεταβλητών. Ένα αξιόπιστο μοντέλο που χρησιμοποιείται είναι το 2^{n-1} , με το οποίο πραγματοποιούνται τα μισά πειράματα από τα αρχικά. Για παράδειγμα, σε έναν κλασματικό παραγοντικό σχεδιασμό με πέντε μεταβλητές, θα πραγματοποιηθούν 16 πειράματα (2^{5-1}) αντί για 32 (2^5). Η επιλογή του καλύτερου κλασματικού παραγοντικό σχεδιασμού συχνά απαιτεί την εξειδικευμένη γνώση του προϊόντος ή της βιομηχανικής διαδικασίας. (B.E.P. Box, W.G. Hunter and J.S. Hunter)

9. ΚΥΨΕΛΗ ΡΕΜ ΑΠΕΥΘΕΙΑΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΤΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ (DMFC) – ΠΑΡΑΓΟΝΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

9.1 ΕιΣΑΓΩΓΗ

Κατά τη διάρκεια της δεύτερης φάσης της παρούσας εργασίας μελετήθηκε μία κυψέλη πρωτονιακής μεμβράνης που τροφοδοτούταν με υγρή μεθανόλη. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η συμπεριφορά της κυψέλης στις διάφορες μεταβολές στην παροχή του καυσίμου, στην παροχή του οξυγόνου, στη συγκέντρωση του καυσίμου, στη συγκέντρωση (ή μερική πίεση) του οξυγόνου και στη θερμοκρασία της κυψέλης, έτσι ώστε να διερευνηθεί η αποδοτικότητα της κυψέλης.

Ο αριθμός των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στηρίζεται στον παραγοντικό σχεδιασμό δύο επιπέδων (Factorial Design) με πέντε μεταβλητές και ισούται με 2⁵=32. Ο στόχος των πειραμάτων του παραγοντικού σχεδιασμού ήταν να βρεθεί ο συντελεστής με τον οποίο επηρεάζει η κάθε μεταβλητή το κινητικό μοντέλο της παραγωγής μέγιστης πυκνότητα ισχύος και να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας της κυψέλης για να παραχθεί η μέγιστη πυκνότητα ισχύος.

9.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΑΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε ήταν ίδια με τη διάταξη των πειραμάτων με το υδρογόνο, εκτός από το σύστημα τροφοδοσίας καυσίμου στην άνοδο, όπου παρεχόταν υγρή μεθανόλη μέσω μίας μικροαντλίας. Επίσης, το αέριο της καθόδου προτού εισέλθει στην κυψέλη περνούσε από πλυντιρίδα H₂O με σκοπό τον κορεσμό του σε H₂O και τη μεταφορά υδρατμών στην κυψέλη.

Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 7.2.3, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί καθαρή μεθανόλη, αλλά μίγμα μεθανόλης με νερό, επειδή για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση της οξείδωσης της μεθανόλης απαιτείται η προσθήκη νερού με αναλογία τουλάχιστον 1:1 (εξίσωση 7.1). Επιπρόσθετα, το νερό έρχεται σε επαφή με την κυψέλη, με αποτέλεσμα να έχουμε καλή ενυδάτωση της πολυμερικής μεμβράνης, Συνοπτικά, το σύστημα της πειραματικής διάταξης αποτελούταν από:

- το τμήμα τροφοδοσίας, το οποίο αποτελείται από τις φιάλες των οξειδωτικών μέσων (αέρα και οξυγόνο), με το αντίστοιχο αναλογικό ροόμετρο μάζας, και την τροφοδοσία του μίγματος μεθανόλης/νερό, μέσω μίας μικροαντλίας,
- την κυψέλη καυσίμου, η οποία ήταν τύπου Nafion 117 με πάχος 185 μm. Η γεωμετρική επιφάνεια των ηλεκτροδίων ήταν ίση με 5,29 cm² όπου το καθένα ηλεκτρόδιο στην άνοδο και την κάθοδο αποτελείται από πορώδες άνθρακα πάνω στον οποίο έχουν ψεκαστεί σωματίδια Pt με συνολική φόρτιση 4 mg Pt / cm².
- το βοηθητικό σύστημα θέρμανσης (δύο θερμαντικοί ράβδοι για την αύξηση της θερμοκρασίας της κυψέλης) και επιβολής φορτίων (ένα κουτί μεταβλητών αντιστάσεων για την επιβολή φορτίων στην κυψέλη) και
- το σύστημα καταγραφής των ηλεκτρικών σημάτων (δύο ηλεκτρονικά πολύμετρα) και ελέγχου διαφόρων αερίων εξόδου (CO₂ και CH₄).

9.3 Επιλογή Τίμων Μεταβλητών & Παραγοντικός Σχελιάσμος πειραμάτων

Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 32 πειράματα του «Παραγοντικού Σχεδιασμού», όπου οι μεταβλητές οι τιμές των οποίων μεταβαλλόταν κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων είναι η παροχή του καυσίμου, η παροχή του οξυγόνου, η συγκέντρωση της μεθανόλης, η μερική πίεση του οξυγόνου και η θερμοκρασία της κυψέλης.

Τα πειράματα, τα οποία διεξήχθησαν και των οποίων τα αποτελέσματα θα αναλυθούν παρακάτω φαίνονται στον Πίνακα 9.2. Οι ανεξάρτητες μεταβλητές του πειραματικού σχεδιασμού παρουσιάζονται στον πίνακα 9.1, όπου οι τιμές -1 και +1 δηλώνουν την ελάχιστη και μέγιστη τιμή αντίστοιχα που παίρνει η κάθε μεταβλητή στα συγκεκριμένα πειράματα.

	f _a ,	f _c ,	X(CH3OH),	Τ,	P(O ₂),
Επίπεδο τιμής	ml/min	cc/min	М	°C	bar
-1	2	135	0,5	34	0,21
+1	10	270	2	70	1

Πίνακας 9.1: Ανεξάρτητες μεταβλητές για τον 2⁵ παραγοντικό σχεδιασμό

Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 7.3.2, οι Ren, Zelanay et al., 2000 απέδειξαν ότι το ισοδύναμο ρεύμα διάχυσης μειώνεται με τη μεταβολή της συγκέντρωσης της μεθανόλης και την αύξηση του ρεύματος. Το συμπέρασμα από αυτή την έρευνα είναι ότι θα πρέπει μία DMFC να λειτουργεί κοντά στη μέγιστη ισχύς της. Γι αυτό το λόγο ο παραγοντικός σχεδιασμός των πειραμάτων που εκτελέστηκαν στην παρούσα εργασία είχε ως εξαρτημένη μεταβλητή τη μέγιστη πυκνότητα ισχύος.

Η επίδραση της συγκέντρωσης της μεθανόλης στην απόδοση μιας DMFC, έχει μελετηθεί διεξοδικά από τους επιστήμονες και έχει επισημανθεί από πολλούς ότι η ιδανική τιμή συγκέντρωσης βρίσκεται περίπου ίση με 1M, ενώ το εύρος των τιμών συγκέντρωσης μεθανόλης, που έχουν χρησιμοποιηθεί από πολλές επιστημονικές ομάδες, κυμαίνεται μεταξύ 0,5 και 2M. Οι δύο αυτές ακραίες τιμές αντιπροσωπεύουν την ελάχιστη (-1) και μέγιστη (+) συγκέντρωση μεθανόλης (ανεξάρτητη μεταβλητή) κατά τον σχεδιασμό των πειραμάτων.

Η επίδραση της μερικής πίεσης του οξυγόνου στην απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου έχει μελετηθεί διεξοδικά στα προηγούμενα κεφάλαια και αφορά κυρίως την πτώση του δυναμικού λόγω φαινομένων μεταφοράς μάζας. Στα μισά πειράματα που διεξήχθησαν χρησιμοποιήθηκε μία φιάλη αέρα, ενώ για τα υπόλοιπα χρησιμοποιήθηκε φιάλη οξυγόνου με περιεκτικότητα 99,99% σε O₂. Έτσι οι ακραίες τιμές της ανεξάρτητης μεταβλητής της μερικής πίεσης του οξυγόνου ήταν 0,21 bar (φιάλη αέρα) και 1 bar (φιάλη οξυγόνου).

Η ελάχιστη τιμή της θερμοκρασίας των πειραμάτων είναι 34°C (θερμοκρασία εργαστηρίου) και η μέγιστη 70°C η οποία περιορίζεται από το σύστημα. Πέραν από τους 70°C παρατηρείται εξάτμιση σημαντικών ποσοτήτων νερού, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται προβλήματα στη λειτουργία της πολυμερικής μεμβράνης του ηλεκτρολύτη και κατά συνέπεια στην απόδοση της κυψέλης.

Όσον αφορά τις τιμές της ροής οξειδωτικού μέσου, επιλέχθηκε ως μέγιστη τιμή τα 270 mm/min, που είναι η μέγιστη τιμή που μπορεί να καταγραφεί στο αναλογικό ροόμετρο, ενώ ως ελάχιστη τιμή επιλέχθηκε το μισό της μέγιστης τιμής.

Τέλος, για τη ροή του αναγωγικού μέσου επιλέχθηκαν τα 2 και 10 ml/min ως ελάχιστη και μέγιστη τιμή αντίστοιχα.

Ο αριθμός των πειραμάτων, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, είναι 32 και ο χρόνος αποπεράτωσης αυτών ήταν 4 ημέρες (8 πειράματα ανά ημέρα, 30 λεπτά/πείραμα). Η σειρά με την οποία πραγματοποιήθηκαν

τα πειράματα δεν ήταν τυχαία, αλλά ακολουθήθηκε συγκεκριμένη τακτική, ώστε να εξοικονομηθεί πολύτιμος χρόνος.

Υπό το παραπάνω πρίσμα επιλέχθηκε η τροφοδοσία της καθόδου να διατηρηθεί σταθερή τις δύο πρώτες ημέρες (16 πειράματα) με παροχή αέρα (P₀₂=0,21), ενώ τις επόμενες δύο ημέρες το σύστημα τροφοδοτήθηκε με καθαρό οξυγόνο (P₀₂=1). Ο αμέσως επόμενος σταθερός παράγοντας επιλέχθηκε η θερμοκρασία, εφόσον είναι χρονοβόρα η διαδικασία ανύψωσης (ή ελάττωσης) και σταθεροποίησης αυτής.

ΣΕΙΡΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ									
Αριθμ.Πειρ	fa	fc	X(CH ₃ OH)	Т	P(O ₂)				
1	-	-	-	-	-				
2	+	-	-	-	-				
3	-	+	-	-	-				
4	+	+	-	-	-				
5	-	-	+	-	-				
6	+	-	+	-	-				
7	-	+	+	-	-				
8	+	+	+	-	-				
9	-	-	-	+	-				
10	+	-	-	+	-				
11	-	+	-	+	-				
12	+	+	-	+	-				
13	-	-	+	+	-				
14	+	-	+	+	-				
15	-	+	+	+	-				
16	+	+	+	+	-				
17	-	-	-	-	+				
18	+	-	-	-	+				
19	-	+	-	-	+				
20	+	+	-	-	+				
21	-	-	+	-	+				
22	+	-	+	-	+				
23	-	+	+	-	+				
24	+	+	+	-	+				
25	-	-	-	+	+				
26	+	-	-	+	+				
27	-	+	-	+	+				
28	+	+	-	+	+				
29	-	-	+	+	+				
30	+	-	+	+	+				
31	-	+	+	+	+				
32	+	+	+	+	+				

Πίνακας 9.2: Πειράματα παραγοντικού σχεδιασμού

9.4 Αποτελέσματα Πειραμάτων & Διαγραμματά Παραγοντικού Σχελιασμού

9.4.1 Αποτελέσματα Πειραμάτων

Στον Πίνακα 9.3 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των πειραμάτων του παραγοντικού σχεδιασμού. Ένα πρώτο συμπέρασμα συγκρίνοντας τα αποτελέσματα είναι ότι οι μεγαλύτερες τιμές μέγιστης πυκνότητα ισχύος παρατηρούνται στους συνδυασμούς όπου η θερμοκρασία έχει πάρει τη μέγιστη τιμή της.

	Επίπεδο τιμής για κάθε μεταβλητή των πειραμάτων							
Αριθμός						$p_{\rm max}$ /		
πειράματος	f_a	f_c	$X(CH_3OH)$	Т	$P(O_2)$	mWatt cm ⁻²		
1	-	-	-	-	-	0,57		
2	+	-	-	-	-	0,57		
3	-	+	-	-	-	0,58		
4	+	+	-	-	-	0,56		
5	-	-	+	-	-	0,47		
6	+	-	+	-	-	0,46		
7	-	+	+	-	-	0,47		
8	+	+	+	-	-	0,46		
9	-	-	-	+	-	1,16		
10	+	-	-	+	-	1,03		
11	-	+	-	+	-	1,15		
12	+	+	-	+	-	1,06		
13	-	-	+	+	-	0,66		
14	+	-	+	+	-	0,80		
15	-	+	+	+	-	0,84		
16	+	+	+	+	-	0,75		
17	-	-	-	-	+	0,65		
18	+	-	-	-	+	0,67		
19	-	+	-	-	+	0,68		
20	+	+	-	-	+	0,66		
21	-	-	+	-	+	0,57		
22	+	-	+	-	+	0,58		
23	-	+	+	-	+	0,59		
24	+	+	+	-	+	0,59		
25	-	-	-	+	+	1,29		
26	+	-	-	+	+	1,32		
27	-	+	-	+	+	1,39		
28	+	+	-	+	+	1,35		
29	-	-	+	+	+	1,19		
30	+	-	+	+	+	1,16		
31	-	+	+	+	+	1,24		
32	+	+	+	+	+	1,18		

Πίνακας 9.3: Πίνακας τιμών 2⁵ παραγοντικού σχεδιασμού και αποτελέσματα πειραμάτων (σε μέγιστη πυκνότητα ισχύος - *p*_{max}).

9.4.2 Κύριες Επιδράσεις, Αλληλεπιδράσεις και Τυπικό Σφάλμα

Αρχικά, προτού κατασκευαστούν τα διαγράμματα, θα πρέπει να υπολογιστούν οι επιδράσεις των μεταβλητών και οι αλληλεπιδράσεις. Οι επιδράσεις των μεταβλητών ισούνται με το άθροισμα του γινομένου των τιμών της κάθε μεταβλητής με την αντίστοιχη τιμή της εξαρτημένης μεταβλητής y, δια το μισό του αριθμού των πειραμάτων.

Π.χ. για την κύρια επίδραση 5 (P_{O_2}), έχουμε:

Effect5 = (-0.57 - 0.58 - 0.56 - 0.47 - 0.46 - 0.47 - 0.46 - 0.66 - 0.8 - 0.84 - 0.75 - 1.16 - 1.03 - 1.15 - 1.06 + 0.65 + 0.67 + 0.68 + 0.66 + 0.57 + 0.58 + 0.59 + 0.59 + 1.29 + 1.32 + 1.39 + 1.35 + 1.19 + 1.16 + 1.24 + 1.18) / 16 = 3.52/16 = 0.22

Οι τιμές των παραμέτρων b_i είναι: $b_i = \frac{effect}{2}$, οπότε η παράμετρος 5 θα έχει τιμή αντίστοιχα

$$b_5 = \frac{0.22}{2} = 0.11$$

Η μέση επίδραση είναι: average effect = $\frac{\sum y_i}{N}$

οπότε έχουμε: μέση επίδραση = (0.57+0.58+0.56+...+1.18) / 32 = 0.834

Οι τιμές των επιδράσεων των μεταβλητών, των αλληλοεπιδράσεων καθώς και οι τιμές των παραμέτρων φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

μεταβλητή	επίδρα	χση	μέγιστη επιδραση	ελάχιστη επιδραση	παράμετρος	
fa	-0,019±	0,017	-0,002	-0,036	-0,0094	
fc	0,025±	0,017	0,042	0,008	0,0125	
X(CH3OH)	-0,168±	0,017	-0,151	-0,184	-0,0838	
Т	0,5275±	0,017	0,544	0,511	0,2638	
P(02)	0,22±	0,017	0,237	0,203	0,1100	
fa*fc	-0,023±	0,017	-0,006	-0,039	-0,0113	
fa*X(CH3OH)	0,0125±	0,017	0,029	-0,004	0,0063	
fa*T	-0,015±	0,017	0,002	-0,032	-0,0075	
fa*P(02)	0,0075±	0,017	0,024	-0,009	0,0038	
fc*X(CH3OH)	0,0038±	0,017	0,021	-0,013	0,0019	
fc*T	0,0188±	0,017	0,036	0,002	0,0094	
fc*P(02)	0,0063±	0,017	0,023	-0,011	0,0031	
Х(СНЗОН)*Т	-0,074±	0,017	-0,057	-0,091	-0,0369	
Х(СНЗОН)*Р(О2)	0,0538±	0,017	0,071	0,037	0,0269	
T*P(02)	0,1138±	0,017	0,131	0,097	0,0569	
fa*fc*X(CH3OH)	-0,011±	0,017	0,006	-0,028	-0,0056	
fa*fc*T	-0,014±	0,017	0,003	-0,031	-0,0069	
fa*fc*P(O2)	0,0038±	0,017	0,021	-0,013	0,0019	
fa*X(CH3OH)*T	0,0113±	0,017	0,028	-0,006	0,0056	
fa*X(CH3OH)*P(O2)	-0,021±	0,017	-0,004	-0,038	-0,0106	
fa*T*P(O2)	0,0013±	0,017	0,018	-0,016	0,0006	
fc*X(CH3OH)*T	0,0025±	0,017	0,019	-0,014	0,0013	
fc*X(CH3OH)*P(O2)	-0,01±	0,017	0,007	-0,027	-0,0050	
fc*T*P(02)	0 ±	0,017	0,017	-0,017	0,0000	
X(CH3OH)*T*P(O2)	0,0425±	0,017	0,059	0,026	0,0213	
fa*fc*X(CH3OH)*T	-0,018±	0,017	-0,001	-0,034	-0,0088	
fa*fc*X(CH3OH)*P(O2)	0,02±	0,017	0,037	0,003	0,0100	
fa*fc*T*P(O2)	0,0075±	0,017	0,024	-0,009	0,0038	
fa*X(CH3OH)*T*P(O2)	-0,023±	0,017	-0,006	-0,039	-0,0113	
fc*X(CH3OH)*T*P(O2)	-0,011±	0,017	0,006	-0,028	-0,0056	
fa*fc*X(CH3OH)*T*P(O2)	0.0188±	0.017	0.036	0,002	0.0094	

Πίνακας 9.4: Υπολογισμός επιδράσεων και παραμέτρων του 2⁵ παραγοντικού σχεδιασμού για την παραγωγή μέγιστης πυκνότητα ισχύος.

Για να προσδιοριστεί το τυπικό σφάλμα των επιδράσεων, πάνω στο οποίο θα στηριχθεί η επιλογή των σημαντικότερων επιδράσεων, έγινε χρήση των όρων τρίτης τάξης και πάνω, όπου η διασπορά της κάθε επίδρασης υπολογίζεται ως εξής:

Διασπορά των επιδράσεων=
$$\frac{\Sigma (επιδράσεων όρων τρίτης τάξης και πάνω)^2}{Αριθμός επιδράσεων όρων τρίτης τάξης και πάνω} = 0,000286$$

Έτσι το τυπικό σφάλμα είναι η τετραγωνική ρίζα της διασποράς και ισούται:

Standard Error: SE = $\sqrt{V(effect)}$ =0,017

9.4.3 Υπολογισμός Σημαντικότερων Επιδράσεων και Διαγράμματα Παραγοντικού Σχεδιασμού

Τα διαγράμματα που προκύπτουν από την επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων με τη χρήση του λογισμικού Minitab είναι το διάγραμμα πιθανότητας, το διάγραμμα Pareto και το διάγραμμα επίδρασης των μεταβλητών. Το πρώτο μας δείχνει ποιες είναι οι μεταβλητές που παίζουν το σημαντικότερο ρόλο. Το διάγραμμα Pareto δείχνει το πόσο σημαντική είναι κάθε μεταβλητή (είτε επηρεάζει αρνητικά είτε θετικά), αν είναι πάνω ή κάτω από το όριο. Τέλος, στο διάγραμμα επίδρασης των μεταβλητών, φαίνεται η κλίση της ευθείας της κάθε μεταβλητής που δείχνει πόσο σημαντική είναι αυτή, κινούμενη από την ελάχιστη (-1) προς τη μέγιστη τιμή της (1).

Για να δημιουργήσουμε το διάγραμμα πιθανότητας, πρέπει πρώτα να παραστήσουμε τις επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις των μεταβλητών. Έτσι τοποθετούμε τις επιδράσεις κατά αύξουσα σειρά και στη συνέχεια υπολογίζουμε την πιθανότητα

$$P_i = \frac{100(i-1/2)}{m}$$

ώπου $i=\eta$ τιμή του αύξοντα αριθμού στην αύξουσα σειρά

m= ο αριθμός των effects (16-1).

Κατόπιν κατασκευάζουμε το διάγραμμα πιθανότητας, το οποίο παρουσιάζεται στο σχήμα 9.1. Όλες οι επιδράσεις (effects) που είναι αμελητέες παρουσιάζονται ως "λευκός θόρυβος", ακολουθώντας μία κανονική κατανομή γύρω από την τιμή 0. Στο διάγραμμα πιθανότητας οι επιδράσεις αυτές εμφανίζονται ως μια ευθεία γραμμή. Οποιεσδήποτε επιδράσεις με σημαντική συνεισφορά θα βρίσκονται μακριά από τη γραμμή πιθανότητας. Στο σχήμα 9.1 (διάγραμμα πιθανότητας) φαίνεται πως η σημαντικότερη μεταβλητή για την παραγωγή της μέγιστης πυκνότητα ισχύος είναι η θερμοκρασία (D).



Σχήμα 9.1: Διάγραμμα πιθανότητας για την παραγωγή μέγιστης πυκνότητα ισχύος



Σχήμα 9.2: Διάγραμμα Pareto για την παραγωγή μέγιστης πυκνότητα ισχύος

Στο σχήμα 9.2 (διάγραμμα "Pareto") φαίνεται η σειρά σπουδαιότητας των επιδράσεων είναι κατά αύξουσα σειρά η θερμοκρασία (D), η μερική πίεση του οξυγόνου, η συγκέντρωση της μεθανόλης, η αλληλεπίδραση της θερμοκρασίας με τη μερική πίεση του οξυγόνου, η αλληλεπίδραση της θερμοκρασίας με τη μερική πίεση του οξυγόνου, η αλληλεπίδραση της θερμοκρασίας με τη συγκέντρωση της μεθανόλης και η αλληλεπίδραση της μερικής πίεσης του οξυγόνου με τη συγκέντρωση της μεθανόλης. Όλες οι παραπάνω επιδράσεις βρίσκονται δεξιά από την κατακόρυφη κόκκινη γραμμή, που αντιπροσωπεύει το όριο σπουδαιότητας της κάθε μεταβλητής (Lenth's pseudo-standard error). Επίσης, αξίζει να αναφερθεί πως οι ροές του οξειδωτικού και αναγωγικού μέσου δείχνουν να μην επηρεάζουν σημαντικά την παραγωγή μέγιστης πυκνότητα ισχύος.

Τέλος, από το σχήμα 9.3 επιβεβαιώνεται ότι για την παραγωγή μέγιστης πυκνότητα ισχύος, η θερμοκρασία έχει τη μεγαλύτερη θετική κλήση, πράγμα που σημαίνει πως έχει τον μεγαλύτερο ρόλο στην παραγωγή ισχύος, καθώς αυτή αυξάνεται. Επίσης, η ευθεία της μερικής πίεσης του οξυγόνου έχει θετική κλίση όσο αυξάνεται η τιμή της, ενώ η ευθεία της συγκέντρωσης της μεθανόλης έχει θετική κλίση όσο μειώνεται η τιμή της. Η παροχή μίγματος μεθανόλης/νερό έχει αρνητική κλίση, που σημαίνει ότι η αύξηση της τιμής του είναι αντιστρόφως ανάλογη με την παραγωγή μέγιστης πυκνότητα ισχύος.



Σχήμα 9.3: Διάγραμμα επίδρασης των μεταβλητών όσο αφορά την παραγωγή μέγιστης πυκνότητα ισχύος

Βασιζόμενοι στις κύριες επιδράσεις των μεταβλητών και τις αλληλεπιδράσεις που είναι σημαντικές (Πίνακας 9.4), μπορούμε να κατασκευάσουμε ένα μοντέλο (εξίσωση) σε ανηγμένη μορφή που να περιγράφει τη μέγιστη πυκνότητα ισχύος, ως ακολούθως:

 $p_{\max} = 0,834 - 0,0838C_{CH_{3}OH} + 0,264T + 0,11P_{O_{2}} - 0,0369C_{CH_{3}OH}T + 0,0269C_{CH_{3}OH}P_{O_{2}} + 0,0569TP_{O_{2}}$ [9.1]

Αν θέλουμε να χρησιμοποιήσουμε τις πραγματικές τιμές των παραμέτρων του μοντέλου, τότε η εξίσωση 9.1 παίρνει τη μορφή:

 $p_{\max} = 0,186 - 0,024C_{CH_{3}OH} + 0,013T + 0,251P_{O_{2}} - 0,0027C_{CH_{3}OH}T + 0,0907C_{CH_{3}OH}P_{O_{2}} + 0,008TP_{O_{2}}$ [9.2] Για να ελέγξουμε αν το μοντέλο έχει ικανοποιητική προσαρμογή σχεδιάζουμε τα residuals (y-y^) σαν συνάρτηση των τιμών y (p_{max}).



Σχήμα 9.4: Διάγραμμα Residuals συναρτήσει της *p*_{max}

Τα residuals μπορούμε να πούμε ότι κατανέμονται τυχαία γύρω από το μηδέν. Επομένως μπορούμε να θεωρήσουμε ότι το μοντέλο έχει καλή προσαρμογή. Εξάλλου, στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε

μελετώντας το διάγραμμα πιθανότητας για το μοντέλο 9.2, όπου μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι τα περισσότερα σημεία του διαγράμματος βρίσκονται πολύ κοντά στην ευθεία γραμμή (διάστημα εμπιστοσύνης = 95%), το οποίο σημαίνει ότι τα residuals είναι λευκός θόρυβος, δηλαδή έχουν μέση τιμή 0 και παρουσιάζουν κανονική κατανομή γύρω από την ευθεία.



Σχήμα 9.5: Διάγραμμα πιθανότητας των residuals.

Τέλος, στο σχήμα 9.6 παρουσιάζεται η συσχέτιση των τιμών p_{max} που λαμβάνονται από το μοντέλο με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές, όπου μπορούμε να διαπιστώσουμε την ακρίβεια του μοντέλου, αφού τα σημεία του διαγράμματος κατανέμονται τυχαία στη διεύθυνση της διαγώνιας γραμμής (ευθεία y = x) και πολύ κοντά στην ευθεία αυτή.



Σχήμα 9.6: Συσχέτιση τιμών μοντέλου και πειραματικών τιμών για την παραγωγή της *p*_{max}.

9.5 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΙΣΧΥΟΣ-ΈΝΤΑΣΗΣ

Στα ίδια συμπεράσματα για τις επιδράσεις των ανεξάρτητων μεταβλητών στην παραγωγή μέγιστης πυκνότητα ισχύος, μπορούμε να καταλήξουμε μελετώντας τα διαγράμματα Τάσης-Έντασης και Ισχύος-Έντασης (*i*-E και *i-p* καμπύλες: σχήματα 9.5 – 9.13).



Σχήμα 9.5: *i*-E καμπύλες dmfc για τιμή μερικής πίεσης οξυγόνου $P_{O_2} = 0,21$ bar (φιάλη αέρα).


Σχήμα 9.6: *i-p* καμπύλες dmfc για τιμή μερικής πίεσης οξυγόνου $P_{O_2} = 0,21$ bar (φιάλη αέρα).

Στα σχήματα 9.5 και 9.6 παρουσιάζονται οι καμπύλες των πειραμάτων που διεξήχθησαν με αέριο τροφοδοσίας καθόδου, τον αέρα ($P_{o_2} = 0, 21$ bar), όπου μπορούμε εύκολα να διαπιστώσουμε ό,τι η κυψέλη απευθείας μετατροπής της μεθανόλης έχει καλύτερη συμπεριφορά σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ενώ οι βέλτιστες επιδόσεις παρατηρούνται στα πειράματα 13 έως 16. Στα πειράματα αυτά, όπως μπορούμε να ανατρέξουμε στον πίνακα 9.2, η θερμοκρασία έχει πάρει τη μέγιστη τιμή της και η συγκέντρωση της μεθανόλης την ελάχιστη. Αυτό έρχεται ως συνέπεια των παρατηρήσεων που σημειώθηκαν στην παράγραφο 9.4.3 σχετικά με τις κλίσεις των ευθειών των επιδράσεων των 136

μεταβλητών (Σχήμα 9.3), όπου η θερμοκρασία εμφανίζει την πιο μεγάλη θετική κλίση, ενώ η συγκέντρωση της μεθανόλης παρουσιάζει τη μεγαλύτερη αρνητική κλίση. Εξάλλου, στα ίδια συμπεράσματα καταλήγουμε μελετώντας το διάγραμμα τάσης-έντασης και ισχύος-έντασης των πειραμάτων όπου χρησιμοποιήθηκε καθαρό οξυγόνο ($P_{o_2} = 1$ bar) ως οξειδωτικό μέσο (Σχήματα 9.7 και 9.8).



Σχήμα 9.7: *i*-E καμπύλες dmfc για τιμή μερικής πίεσης οξυγόνου $P_{O_2} = 1$ bar (φιάλη οξυγόνου).



Σχήμα 9.8: *i-p* καμπύλες dmfc για τιμή μερικής πίεσης οξυγόνου $P_{O_2} = 1$ bar (φιάλη οξυγόνου).



Σχήμα 9.9: *i*-E καμπύλες dmfc για T=34 °C.



Σχήμα 9.10: *i-p* καμπύλες dmfc για T=34 °C.

Στα σχήματα 9.9 και 9.10 παρουσιάζονται οι *i*-E και *i-p* καμπύλες των πειραμάτων που εφαρμόστηκε σταθερή θερμοκρασία ίση με 34 °C και διακρίνουμε την επίδραση που έχουν οι υπόλοιπες μεταβλητές πέραν της θερμοκρασίας, στην απόδοση της κυψέλης. Η σημαντικότερη επίδραση φαίνεται να είναι η

μερική πίεση του οξυγόνου, όπου τα σημεία με κόκκινο χρώμα αντιστοιχούν στις τιμές Ε και *p* των πειραμάτων με καθαρό οξυγόνο ως οξειδωτικό μέσο. Ομοίως, η ίδια συμπεριφορά παρουσιάζεται και στα αντίστοιχα διαγράμματα όπου οποίο αναπαρίστανται οι καμπύλες των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στους 70 °C (Σχήματα 9.11 και 9.12).



Σχήμα 9.11: *i*-E καμπύλες dmfc για T=70 °C.



Σχήμα 9.12: *i-p* καμπύλες dmfc για T=70 °C.

Αντίστοιχα με τα παραπάνω, παρατίθεται τα διαγράμματα τάσης-έντασης και ισχύος-έντασης με τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα όλων των πειραμάτων. Από το σχήμα 9.14 αμέσως διακρίνονται οι σημαντικότερες μεταβλητές που είναι η θερμοκρασία και η μερική πίεση του οξυγόνου, όπου οι βέλτιστες συνθήκες για την παραγωγή της μέγιστης πυκνότητα ισχύος εμφανίζονται στα πειράματα 25 έως 28 (οι Τ και P_{o_2} έχουν τιμή "+", ενώ η X(CH₃OH) έχει τιμή "-"). Εκτός από τη θερμοκρασία και τη μερική πίεση του οξυγόνου, οι υπόλοιποι παράγοντες είναι λιγότερο σημαντικού. Αξίζει να σημειωθεί

ότι οι παροχές του αναγωγικού και οξειδωτικού μέσου είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν με το μικρότερο ποσοστό την παραγωγή ισχύος. Όσον αφορά τη συγκέντρωση της μεθανόλης, αποδεικνύεται ότι η μικρότερη τιμή της (0,5M) έχει θετικότερη επίπτωση στην απόδοση της κυψέλης, σε σχέση με τη μεγαλύτερη τιμή της (2M), αυξάνοντας την παραγωγή ισχύος στο σύστημά μας.



Σχήμα 9.13: Συγκεντρωτική παρουσίαση *i*-E καμπυλών dmfc.



Σχήμα 9.14: Συγκεντρωτική παρουσίαση *i-p* καμπυλών dmfc.

9.6 Συζήτηση Αποτελέσματων – Προτάσεις

9.6.1 Γενικά Συμπεράσματα

Το παρόν κεφάλαιο βασίζεται στη μελέτη μιας κυψέλης πρωτονιακής μεμβράνης απευθείας μετατροπής της μεθανόλης. Το σύστημα μεμβράνης - ηλεκτροδίου (MEA) που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα αυτά είναι το ίδιο με αυτό των πειραμάτων με το υδρογόνο.

Ο αριθμός των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στηρίζεται στον παραγοντικό σχεδιασμό δύο επιπέδων με πέντε μεταβλητές και ισούται με 32. Ο στόχος των πειραμάτων του παραγοντικού σχεδιασμού ήταν να βρεθεί ο συντελεστής με τον οποίο επηρεάζει η κάθε μεταβλητή το κινητικό μοντέλο της παραγωγής μέγιστης πυκνότητα ισχύος και να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας της κυψέλης για να παραχθεί η μέγιστη πυκνότητα ισχύος.

Παραπάνω έγινε μια πλήρης εξέταση διαφόρων παραγόντων που επηρεάζουν την παραγωγή ισχύος, κατά τη λειτουργία της κυψέλης. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την παραπάνω μελέτη συνοψίζονται ως εξής:

- Η σημαντικότερη μεταβλητή που επηρεάζει την παραγωγή της μέγιστης πυκνότητα ισχύος είναι η θερμοκρασία.
- Η σειρά σπουδαιότητας των επιδράσεων που ακολουθούν κατά αύξουσα σειρά είναι η μερική πίεση του οξυγόνου, η συγκέντρωση της μεθανόλης, η αλληλεπίδραση της θερμοκρασίας με τη μερική πίεση του οξυγόνου, η αλληλεπίδραση της θερμοκρασίας με τη συγκέντρωση της μεθανόλης και η αλληλεπίδραση της μερικής πίεσης του οξυγόνου με τη συγκέντρωση της μεθανόλης.
- Βασιζόμενοι στις κύριες επιδράσεις των μεταβλητών και τις αλληλεπιδράσεις που είναι σημαντικές, κατασκευάστηκε ένα μοντέλο που περιγράφει τη μέγιστη πυκνότητα ισχύος και παρουσιάζει καλή προσαρμογή:

Οι βέλτιστες συνθήκες για την παραγωγή της μέγιστης πυκνότητα ισχύος εμφανίζονται στα πειράματα 25 έως 28 (οι Τ και P₀₂ έχουν τιμή "+", ενώ η X(CH₃OH) έχει τιμή "-").

- Οι παροχές του αναγωγικού και οξειδωτικού μέσου είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν με το μικρότερο ποσοστό την παραγωγή ισχύος.
- Όσον αφορά τη συγκέντρωση της μεθανόλης, αποδεικνύεται ότι η μικρότερη τιμή της (0,5M) έχει θετικότερη επίπτωση στην απόδοση της κυψέλης, σε σχέση με τη μεγαλύτερη τιμή της (2M), αυξάνοντας την παραγωγή ισχύος στο σύστημά μας.

Στη συνέχεια θα απομονωθούν τρεις μεταβλητές, η θερμοκρασία, η μερική πίεση του οξυγόνου και η συγκέντρωση της μεθανόλης, και θα εξηγηθεί ο μηχανισμός επιρροής της κάθε μεταβλητής στην απόδοση του συστήματος.

9.6.2 Επίδραση της Θερμοκρασίας στην απόδοση της Κυψέλης ΡΕΜ

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, η κυψέλη που εξετάστηκε παρουσίασε βελτιωμένη απόδοση σε υψηλότερη θερμοκρασία. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής *i*_o, που αποτελεί έναν κρίσιμο παράγοντα για τη μείωση της υπέρτασης ενεργοποίησης, κυρίως στην κάθοδο, όπως φαίνεται στον παρακάτω τύπο (εξίσωση Tafel):

$$\Delta V_{act} = A \ln \left(\frac{i}{i_o}\right)$$

Η σταθερά Α δίνεται από την εξίσωση 4.2,

$$A = \frac{RT}{2aF}$$

όπου μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της υπέρτασης. Στην πραγματικότητα, όμως, η επίδραση της αύξησης του ι₀ με τη θερμοκρασία είναι πολύ πιο μεγάλη από την αύξηση του Α, οπότε σε υψηλότερη τιμή θερμοκρασίας πετυχαίνουμε τη μείωση της πτώσης του δυναμικού ενεργοποίησης.

Ωστόσο, η λειτουργία της κυψέλης περιορίζεται πέραν από τη θερμοκρασία των 70 °C, γιατί η τάση κορεσμένου ατμού μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία με τρόπο μη-γραμμικό. Η τάση P_{sat} αυξάνεται όλο και πιο ταχύτερα σε υψηλότερες θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα να μειωθεί υπέρμετρα η σχετική υγρασία της κυψέλης και να προκληθούν σημαντικά προβλήματα στην πολυμερική μεμβράνη του ηλεκτρολύτη.

9.6.3 Επίδραση της Μερικής Πίεσης του Οξυγόνου στην απόδοση της Κυψέλης ΡΕΜ

Αύξηση αντιστρεπτού δυναμικού

Σύμφωνα με τη θεωρία, το αντιστρεπτό δυναμικό ανοικτού κυκλώματος δίνεται από την εξίσωση Nernst:

$$E = E^{0} + \frac{RT}{4F} \ln \left(\beta\right) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{\alpha}{\delta}\right) + \frac{RT}{4F} \ln \left(P\right)$$

όπου $a = \frac{P_{H_2}}{P}$, $\beta = \frac{P_{O_2}}{P}$ και $\delta = \frac{P_{H_2O}}{P}$

Κατά την αλλαγή του αέρα από το οξυγόνο, αλλάζει αποτελεσματικά η σταθερά β στην παραπάνω εξίσωση από 0,21 έως 1,0. Για την αλλαγή στο β από 0,21 έως 1,0, με όλους τους άλλους παράγοντες να διατηρούνται σταθεροί, έχουμε:

$$\Delta E = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{1,0}{0,21}\right)$$
 [9.1]

Δηλαδή αυξάνεται το αντιστρεπτό δυναμικό σύμφωνα με την εξίσωση 9.1.

Στην πραγματικότητα το δυναμικό λειτουργίας αυξάνεται περαιτέρω με την αλλαγή του οξειδωτικού μέσου από αέρα σε οξυγόνο, όπως προκύπτει και από τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, εξαιτίας της μείωσης των απωλειών που οφείλονται σε φαινόμενα μεταφοράς και της μείωσης της υπέρτασης ενεργοποίησης.

Μείωση των απωλειών λόγω φαινομένων μεταφοράς μάζας

Εάν το οξυγόνο στην κάθοδο σε μια κυψέλη καυσίμου τροφοδοτείται υπό μορφή αέρα, τότε είναι αυτονόητο ότι κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου, θα υπάρξει μια μικρή μείωση της συγκέντρωσης του οξυγόνου στην περιοχή του ηλεκτροδίου, καθώς το οξυγόνο καταναλώνεται. Η έκταση αυτής της μεταβολής στη συγκέντρωση εξαρτάται από το ρεύμα που λαμβάνεται από την κυψέλη καυσίμου, αλλά και σε φυσικούς παράγοντες σχετικά με το πόσο καλά ο αέρας στην κάθοδο μπορεί να κυκλοφορήσει και πόσο γρήγορα το οξυγόνο μπορεί να αναπληρωθεί. Η μεταβολή στη συγκέντρωση του οξυγόνου, κατά τη λειτουργία της κυψέλης, προκαλεί μείωση της μερικής πίεσής του, που έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του δυναμικού. Προφανώς, όταν αντικατασταθεί ο αέρας στην

κάθοδο με καθαρό οξυγόνο, θα έχουμε αυξημένη συγκέντρωση οξυγόνου μειωμένη υπέρταση συγκέντρωσης.

Μείωση υπέρταση ενεργοποίησης

Όταν αυξάνεται η συγκέντρωση των αντιδρώντων, χρησιμοποιώντας για παράδειγμα καθαρό O₂ αντί του αέρα, τότε συντελείται μια σημαντική μείωση της υπέρταση ενεργοποίησης. Έτσι, τα ενεργά κέντρα των καταλυτών καταλαμβάνονται αποτελεσματικότερα από τα αντιδραστήρια, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής.

9.6.4 Επίδραση της Συγκέντρωσης της Μεθανόλης στην απόδοση της Κυψέλης ΡΕΜ

Το πρόβλημα με τις κυψέλες PEM, που χρησιμοποιούν ως καύσιμο υγρή μεθανόλη, είναι η διάχυση και η διασταύρωση του καυσίμου με τον αέρα στην κάθοδο. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι ότι υπάρχει μια πολύ καλή ανάμιξη με το νερό, το οποίο διαχέεται στον ηλεκτρολύτη, παρασύροντας ορισμένη ποσότητα μεθανόλης. Έτσι, εκτός από την σπατάλη του καυσίμου, η μεθανόλη φτάνει στην κάθοδο, μπλοκάροντας τους πόρους του καθοδικού ηλεκτροδίου και προκαλεί μία επιπλέον πτώση τάσης.

Όσο μικρότερη είναι η συγκέντρωση της μεθανόλης στην άνοδο, τόσο μικρότερη θα είναι στον ηλεκτρολύτη και κατόπιν στην κάθοδο. Η συγκέντρωση της μεθανόλης πρέπει να είναι περίπου 1M (~3% κ.β.) σύμφωνα με τις περισσότερες δημοσιοποιημένες μελέτες, για να προλαμβάνεται η διάχυση του καυσίμου από την άνοδο στην κάθοδο. Στα συγκεκριμένα πειράματα χρησιμοποιήθηκε ως ελάχιστη τιμή συγκέντρωσης μεθανόλης, η τιμή 0,5M ενώ η μέγιστη τιμή ήταν 2M. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε από το σχήμα 9.3, η συγκέντρωση της μεθανόλης επηρεάζει θετικά την παραγωγή ισχύος καθώς η τιμή της βαίνει από 2M σε 0,5M. Προφανώς η τιμή 0,5M βρίσκεται πιο κοντά στη βέλτιστη συγκέντρωση μεθανόλης που πρέπει να έχει ένα σύστημα DMFC και γι αυτό η επίδραση της μεταβλητής αυτής συμπεριφέρεται καθαυτό τον τρόπο.

9.6.5 Προτάσεις

Όλα τα παραπάνω συμπεράσματα που προέκυψαν από τη συγκεκριμένη μελέτη της κυψέλης απευθείας μετατροπής της μεθανόλης βασίζονται σε πειράματα πάνω σε ένα σύστημα μεμβράνης - ηλεκτροδίου (MEA) ίδιο με αυτό των πειραμάτων με το υδρογόνο. Το σύστημα αυτό περιορίζει τη λειτουργικότητα μιας DMFC, κυρίως από τη δυσχέρεια της ανόδου στην επιτέλεση της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου, αλλά και από τα προβλήματα που προκύπτουν από τη φύση και τα χαρακτηριστικά του ηλεκτρολύτη, που συντελεί και επαυξάνει την εμφάνιση προβλημάτων διάχυσης της μεθανόλης. Πράγματι, σύμφωνα με τα αποτελέσματα των πειραμάτων, το ρεύμα και η ισχύς που παράγεται από το σύστημα δεν μπορούν να συγκριθούν με την απόδοση της ίδιας κυψέλης που τροφοδοτήθηκε με αέριο καύσιμο υδρογόνο. Για

- Επιλογή ή κατασκευή ενός νέου συστήματος ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη ΜΕΑ του οποίου οι καταλύτες θα έχουν υψηλή ενεργότητα για την επιτέλεση της ανοδικής αντίδρασης. Συγκεκριμένα, προτείνεται στην άνοδο να χρησιμοποιηθούν "διμεταλλικοί" καταλύτες Ru-Pt σε αναλογία 50:50, όπου ο καθένας προωθεί τους διαφορετικούς τύπους της αντίδρασης, με αυξημένη φόρτιση των καταλυτών τουλάχιστον κατά 10 φορές μεγαλύτερη από ότι με τις κυψέλες υδρογόνου PEM. Έτσι, θα μειωθούν οι απώλειες ενεργοποίησης σε λογικά επίπεδα και θα μειωθεί το πρόβλημα της διάχυσης του καυσίμου, εφόσον ο ανοδικός καταλύτης θα γίνει πιο ενεργός. Επίσης, προτείνεται ο ηλεκτρολύτης να έχει αυξημένο πάχος σε σχέση με το πάχος των κυψελών υδρογόνου τύπου PEM. Με τον τρόπο αυτό, θα πετύχουμε περαιτέρω μείωση της διάχυσης της μεθανόλης.
- Ρύθμιση της τροφοδοσίας του καυσίμου στην άνοδο, ώστε σε χαμηλό ρεύμα να μην έχουμε υπερβολική διοχέτευση μεθανόλης.
- Επιλογή κατάλληλης συγκέντρωσης μεθανόλης στην άνοδο της κυψέλης. Όσο μικρότερη είναι η συγκέντρωση της μεθανόλης στην άνοδο, τόσο μικρότερη θα είναι στον ηλεκτρολύτη και κατόπιν στην κάθοδο. Η επίδραση της συγκέντρωσης της μεθανόλης στην απόδοση μιας DMFC, έχει μελετηθεί διεξοδικά από τους επιστήμονες και έχει επισημανθεί από πολλούς ότι η ιδανική τιμή συγκέντρωσης βρίσκεται περίπου ίση με 1Μ.
- Διεξαγωγή έρευνας για την εύρεση κατάλληλων υλικών ηλεκτρολύτη που θα ήταν πορώδη στα πρωτόνια και λιγότερο στη μεθανόλη. Έτσι θα είχαμε μια συνολική απάντηση στο πρόβλημα της διάχυσης της μεθανόλης.

Προσθήκη αέρα στο μίγμα μεθανόλης/νερού στην άνοδο. Με τον τρόπο αυτό οι φυσαλίδες αέρα αυξάνουν το σημείο κορεσμού του υγρού στο στρώμα διάχυσης αερίου στην άνοδο και απομακρύνουν ταχύτερα το διοξείδιο του άνθρακα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Α. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ:

Appleby, A. J. and F. F.R. (1993). A Fuel Cell Handbook, Kreiger Publishing Co.

Μουμτζής, Ι. Α. and Δ. Π. Σαζού (1997). Ηλεκτροχημεία, Εκδόσεις ΖΗΤΗ.

Larminie, J. and A. Dicks (2003). Fuel Cell Systems Explained.

Β. ΑΝΑΦΟΡΕΣ:

- Amirinejad, M., S. Rowshanzamir, et al. (2006). "Effects of operating parameters on performance of a proton exchange membrane fuel cell." Journal of Power Sources 161: 872-875.
- [2]. Box, B. E. P., W. G. Hunter, et al. "Statistic for Experimenters: Introduction to Design, Data Analysis and Model Buildings."
- [3]. Cho, Y.-H., S. J. Yoo, et al. (2008). "Enhanced performance and improved interfacial properties of polymer electrolyte membrane fuel cells fabricated using sputter-deposited Pt thin layers." Electrochimica Acta 53: 6111-6116.
- [4]. Choi, W. C., J. D. Kim, et al. (2001). "Modification of proton conducting membrane for reducing fuel crossover in a direct methanol fuel cell." Journal of Power Sources 96: 411-414.
- [5]. Deligiorgis, A., N. P. Xekoukoulotakis, et al. (2008). "Electrochemical oxidation of table olive processing wastewater over boron-doped diamond electrodes: Treatment optimization by factorial design." Water Research 42(4-5): 1229-1237.
- [6]. Dimitrova, P., K. Friedrich, et al. (2001). Recast Nafion-based membranes for methanol fuel cells. Proceeding of the First European PEMFC Forum, Lucerne.

- [7]. Dohle, H., H. Schmitz, et al. (2002). "Development of a compact 500W class direct methanol fuel cell stack." Journal of Power Sources 106: 313-322.
- [8]. Gasteiger, H. A., J. E. Panels, et al. (2004). "Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading." Journal of Power Sources 127(1-2): 162-171.
- [9]. Gieger, A. B., T. Rager, et al. (2001). Radiation grafted membranes for application in direct methanol fuel cells. Proceeding of the First European PEFC Forum, Lucerne.
- [10]. Grigoriev, S. A., E. K. Lyutikova, et al. (2007). "On the possibility of replacement of Pt by Pd in a hydrogen electrode of PEM fuel cells." International Journal of Hydrogen Energy 32(17): 4438 - 4442.
- [11]. Hamnett, A. (1997). "Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell." Catalysis Today 38: 445-447.
- [12]. Havranek, A., K. Klafki, et al. (2001). The influence of the catalyst loading and the ionomer content on the performance of DMFC anodes. Proceeding of the First European PEFC Forum, Lucerne.
- [13]. Izhar, S. and M. Nagai (2008). "Cobalt molybdenum carbides as anode electrocatalyst for proton exchange membrane fuel cell." Journal of Power Sources 182(1): 52-60.
- [14]. Katsaounis, A., S. Balomenou, et al. (2005). "Proton tunneling-induced bistability, oscillations and enhanced performance of PEM fuel cells." Applied Catalysis B: Environmental 56(3): 251-258.
- [15]. Katsaounis, A., S. P. Balomenou, et al. (2005). "The role of potential-dependent electrolyte resistance in the performance, steady-state multiplicities and oscillations of PEM fuel cells: Experimental investigation and macroscopic modelling." Electrochimica Acta 50(25-26): 5132-5143.
- [16]. Katsaounis, A., M. Tsampas, et al. (2006). "Potential-dependent electrolyte resistance and steady-state multiplicities of PEM fuel cells." Solid State Ionics 177(26-32): 2397-2401.

- [17]. Katsoni, A., Z. Frontistis, et al. (2008). "Wet air oxidation of table olive processing wastewater: Determination of key operating parameters by factorial design." Water Research 42(14): 3591-3600.
- [18]. Kiefer, J., H.-P. Brack, et al. (1999). Radiation grafting: a versatile membrane preparation tool for fuel cell applications. Proceedings of the European Fuel Cell Forum Portable Fuel Cells Conference, Lucerne.
- [19]. Kim, J., S.-M. Lee, et al. (1995). "Modeling of proton exchange membrane fuel cell performance with an empirical equation." Journal of the Electrochemistry Society 142(8): 2670-2674.
- [20]. Persons, R. and J. Vandernoot (1998). Electroanlytical Chemistry 257: 9.
- [21]. Prater, K. (1990). "The renaissance of the solid polymer fuel cell." Journal of Power Sources 29(239-250).
- [22]. Ren, X., T. E. Springer, et al. (2000). "Water and methanol uptakes in Nafion membranes and membrane effects on direct methanol performance." Journal of the Electrochemistry Society 147: 92-98.
- [23]. Ren, X., P. Zelanay, et al. (2000). "Recent advances in direct methanol fuel cells at Los Alamos National Laboratory." Journal of Power Sources 86: 111-116.
- [24]. Sakai, T. H. (1986). Journal of the Electrochemical Society 133: 88.
- [25]. Scott, K., W. M. Taama, et al. (1999). "The impact of mass transport and methanol crossover on the direct methanol fuel cell." Journal of Power Sources 83: 204-216.
- [26]. Shukla, A. K., P. A. Christensen, et al. (1998). "A liquid feed solid polymer electrolyte direct methanol fuel cell operating at near ambient conditions." Journal of Power Sources 76(54-59).
- [27]. Shukla, A. K., K. Jackson, et al. (2002). "A solid polymer electrolyte direct methanol fuel cell with a mixed reactant and air anode." Journal of Power Sources 111: 43-51.

- [28]. Song, C., Y. Tang, et al. (2007). "PEM fuel cell reaction kinetics in the temperature range of 23.120 oC." Electrochimica Acta 52: 2552-2561.
- [29]. Song, Y., H. Xu, et al. (2006). "Dependence of high-temperature PEM fuel cell performance on Nafion® content." Journal of Power Sources 154(1): 138-144.
- [30]. Tsampas, M., A. Pikos, et al. (2006). "The effect of membrane thickness on the conductivity of Nafion." Electrochimica Acta 51(13): 2743-2755.
- [31]. Wang, L., A. Husar, et al. (2003). "A parametric study of PEM fuel cell performances." International Journal of Hydrogen Energy 28: 1263 - 1272.
- [32]. Yan, Q., H. Toghiani, et al. (2006). "Steady state and dynamic performance of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) under various operating conditions and load changes." Journal of Power Sources 161: 492-502.
- [33]. Yoon, S. R., C. H. Hwang, et al. (2002). "Modification of polymer electrolyte membrane for DMFC using Pb films formed by sputtering." Journal of Power Sources 106: 215-223.
- [34]. Zawodzinski, T. A., C. Derouin, et al. (1993). "Water uptake by and transport through Nafion 117 membranes." Journal of the Electrochemistry Society 140(4): 1041-1047.
- [35]. Zeis, R., A. Mathur, et al. (2007). "Platinum-plated nanoporous gold: An efficient, low Pt loading electrocatalyst for PEM fuel cells." Journal of Power Sources 165(1): 65-72.
- [36]. Zhang, J., Y. Tang, et al. (2007). "PEM fuel cells operated at 0% relative humidity in the temperature range of 23.120 oC." Electrochimica Acta 52(15): 5095-5101.
- [36]. T.H. Sakai et al., Journal of the Electrochemical Society, 133 (1986) 88