The page features a decorative graphic consisting of three overlapping blue circles of varying sizes, arranged vertically. Two thin blue lines intersect at the top left and extend diagonally across the page, framing the circles. The circles are composed of concentric layers of different shades of blue, creating a 3D effect.

**ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ:  
ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ - ΜΕΛΕΤΗ  
ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ - ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ  
ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ  
ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΦΟΡΤΙΑ**

**Γεώργιος Χατζηαϊβάζης  
20/5/2014**



**Α.Τ.Ε.Ι. ΠΕΙΡΑΙΑ**  
**ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ**  
**ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΙΑΣ**

**“ΤΙΤΛΟΣ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ”**

**ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ: ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ -  
ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ - ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ  
ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΦΟΡΤΙΑ**

**Επιβλέπων Καθηγητής: Σοφία Καλογεροπούλου**

**Σπουδαστής: Γεώργιος Χατζηαϊβάζης**

**ΑΜ: 39824**

**Πειραιάς, Μάϊος 2014**

Copyright © Α. Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Πειραιά

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

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

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Α. Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ίδρυματος Πειραιά.

# ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ηλεκτροχημείας της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών Τ.Ε. της ΣΤΕΦ του Τ.Ε.Ι Πειραιά.

Θέλω να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα της εργασίας μου καθηγήτρια κ. Σοφία Καλογεροπούλου για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και την έμπρακτη βοήθειά της κατά τη διάρκεια της εκπόνησης αυτής της εργασίας.

Επίσης θέλω να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον κ. Ιωάννη Χρόνη για τη συνδρομή του κατά τη διαδικασία δοκιμών και μετρήσεων, στον καθηγητή κ. Γεώργιο Ιωαννίδη για την παραχώρηση εργαστηριακού εξοπλισμού απαραίτητου στη διαδικασία των μετρήσεων και στην εταιρεία HydroCut και συγκεκριμένα στον κ. Φάνη Καλλιτσιζή για τη συνδρομή του στην κατασκευή των πρωτοτύπων.

Τέλος ευχαριστώ την οικογένεια μου για την υπομονή τους καθ'όλη τη διάρκεια της εκπόνησης αυτής της εργασίας.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Ευχαριστίες .....	i
Περιεχόμενα .....	ii
Λίστασχημάτων .....	v
Λίστα πινάκων .....	viii
Summary .....	ix
Πρόλογος .....	1
<b>1<sup>ο</sup> Κεφάλαιο “κυψελος καυσιμου” .....</b>	<b>2</b>
1.1 Ιστορική αναδρομήστις έρευνες και την ανάπτυξη κυψελών καυσίμων .....	2
1.1.1 Εισαγωγή.....	2
1.1.2 Περίοδος πριν το 1894.....	4
1.1.3 Περίοδος από το 1894 έως το 1960.....	7
1.1.4 Περίοδος από το 1960 έως το 1990.....	10
1.1.4.1 Αλκαλικέςκυψέλες καυσίμου (AFC).....	11
1.1.4.2 Κυψέλες καυσίμουμεμβράνηςανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC).....	13
1.1.4.3 Κυψέλεςκαυσίμωντηγμένων ανθρακικών αλάτωνυψηλών θερμοκρασιών (MCFC) .....	14
1.1.4.4 Κυψέλες καυσίμωνστερεών οξειδίων υψηλών θερμοκρασιών(SOFC).....	15
1.1.4.5 Κυψέλες καυσίμων φωσφορικού οξέος μέσης θερμοκρασίας (PAFC).....	15
1.1.4.6 Κυψέλες καυσίμων που χρησιμοποιούν άλλες μορφές καυσίμων .....	15
1.1.5 Η περίοδος μετά το 1990.....	17
1.2 Είδη κυψελών καυσίμου.....	21
1.2.1 Κυψέλες Καυσίμου Στερεών Οξειδίων (Solid Oxide Fuel Cell – SOFC).....	22
1.2.2 Αλκαλικές Κυψέλες Καυσίμου (Alkaline Fuel Cell – AFC).....	24
1.2.3 Κυψέλες Καυσίμου Φωσφορικού Οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cell – PAFC).....	26
1.2.4 Κυψέλες Καυσίμου Τήγματος Ανθρακικών Αλάτων (Molten Carbonate FuelCell - MCFC) .....	26
1.2.5 Κυψέλες καυσίμου άμεσης μεθανόλης (Direct Methanol Fuel Cell DMFC).....	28
1.3 Σύνοψη των κύριων χαρακτηριστικών λειτουργίας και απόδοσης των διαφόρων τύπων κυψελών καυσίμων.....	31
<b>2<sup>ο</sup> Κεφάλαιο “ Κυψέλη καυσίμου ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ (PEMFC)” .....</b>	<b>34</b>
2.1 Εισαγωγή.....	34
2.2 Αρχές Λειτουργίας .....	35
2.3 Δομή .....	38
2.3.1 Ηλεκτρολύτης.....	40
2.3.2 Ηλεκτρόδια.....	41
2.3.2.1 Καταλύτης.....	41
2.3.2.2 Στρώμα Διάχυσης Αερίων.....	41
2.3.2.3 Διπολικές Πλάκες.....	42
2.3.3 Περιφερειακά συστήματα κυψέλης καυσίμου PEM .....	44
2.3.3.1 Σύστημα διαχείρισης του νερού.....	45
2.3.3.2 Σύστημα παροχής αέρα (οξυγόνου).....	46
2.3.3.3 Σύστημα θερμικής διαχείρισης.....	46
2.3.3.4 Αποθήκευση καυσίμου και επεξεργασία.....	46
2.3.3.5 Σύστημα μετατροπής της ισχύος.....	47

2.3.3.6 Διάφοροι ελεγκτές.....	48
2.4 Θερμοδυναμική ανάλυση λειτουργίας της κυψέλης .....	48
2.4.1 Εισαγωγή.....	48
2.4.2 Σχηματισμός του νερού .....	49
2.4.3 Απόδοση και δυναμικό κυψέλης καυσίμου.....	56
2.5 Επίδραση της πίεσης και της συγκέντρωσης αερίου.....	60
2.5.1 Η εξίσωση του Nernst .....	60
2.6 Πραγματικό δυναμικό κυψέλης καυσίμου κλειστού κυκλώματος.....	64
2.6.1 Απώλειες στο δυναμικό μιας κυψέλης καυσίμου .....	65
2.6.2 Απώλειες ενεργοποίησης.....	67
2.6.2.1 Η εξίσωση Tafel.....	67
2.6.2.2 Οι σταθερές στην εξίσωση Tafel .....	68
2.6.3 Διαρροή καυσίμου μέσω του ηλεκτρολύτη και εσωτερικό ρεύμα .....	73
2.6.4 Ωμικές απώλειες.....	77
2.6.5 Απώλειες συγκέντρωσης ή μεταφοράς μάζας .....	80
2.6.6 Συνδυασμός υπερτάσεων.....	82
2.7 Ηλεκτρική διπλοστοιβάδα .....	84
<b>3<sup>ο</sup> Κεφάλαιο “ΕΞΑΡΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΚΥΨΕΛΗΣ</b>	
<b>ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ PEMFC” .....</b>	<b>87</b>
3.1 Στρώμα Ηλεκτρολύτη.....	89
3.2 Στρώμα ηλεκτροδίων.....	92
3.3 Στρώμα διάχυσης αερίων .....	95
3.4 Διπολικές πλάκες.....	99
3.4.1 Μεταλλικές πλάκες με επίστρωση .....	101
3.4.2 Συνθετικές διπολικές πλάκες.....	103
3.4.3 Σχεδιασμός καναλιών ροής αντιδρώντων .....	104
3.5 Περιγραφή κατασκευής εργαστηριακής κυψέλης καυσίμου PEM.....	111
3.6 Ανάλωση υδρογόνου .....	115
3.7 Ανάλωση αέρα.....	119
3.8 Παραγωγή νερού .....	119
<b>4<sup>ο</sup> Κεφάλαιο “ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ – ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ”</b>	<b>122</b>
4.1 Εισαγωγή .....	122
4.2 Πειραματική διάταξη.....	122
4.2.1 Διάταξη ροής αντιδρώντων και προϊόντων .....	122
4.2.2 Ηλεκτρολογική διάταξη.....	125
4.2.2.1 Ηλεκτρικό κύκλωμα ισχύος.....	125
4.2.2.2 Ρύθμιση θερμοκρασίας κελιού καυσίμου .....	127
4.3 Πειραματικό κελί καυσίμου PEM .....	128
4.4 Διεξαγωγή μετρήσεων .....	129
4.4.1 Επίδραση της Θερμοκρασίας στην απόδοση του κελιού καυσίμου σε πίεση αντιδρώντος καυσίμου υδρογόνου 0,4 bar .....	130
4.4.2 Επίδραση της Θερμοκρασίας στην απόδοση του κελιού καυσίμου σε πίεση αντιδρώντος καυσίμου υδρογόνου 0,8bar .....	132
4.4.3 Επίδραση της Θερμοκρασίας στην απόδοση του κελιού καυσίμου σε πίεση αντιδρώντος καυσίμου υδρογόνου 1,2 bar .....	134
4.4.4 Επίδραση της πίεσης καυσίμου υδρογόνου στην απόδοση του κελιού καυσίμου σε θερμοκρασία λειτουργίας 40°C .....	137
4.4.5 Επίδραση της πίεσης καυσίμου υδρογόνου στην απόδοση του κελιού καυσίμου σε θερμοκρασία λειτουργίας 50°C .....	138
4.4.6 Επίδραση της πίεσης καυσίμου υδρογόνου στην απόδοση του κελιού καυσίμου σε θερμοκρασία λειτουργίας 60°C .....	140
4.4.7 Επίδραση της πίεσης καυσίμου υδρογόνου στην απόδοση του κελιού καυσίμου σε θερμοκρασία λειτουργίας 70°C .....	141

4.4.8 Επίδραση της πίεσης καυσίμου υδρογόνου στην απόδοση του κελιού καυσίμου σε θερμοκρασία λειτουργίας 80°C .....	143
4.5 Σχολιασμός αποτελεσμάτων.....	144
4.5.1 Επίδραση της θερμοκρασίας και της πίεσης στην απόδοσης του κελιού καυσίμου .....	145
4.5.1.1 Επίδραση της πίεσης στην απόδοσης του κελιού καυσίμου .....	145
4.5.1.2 Επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοσης του κελιού καυσίμου .....	146
4.5.2 Επίδραση της υγρασίας στην απόδοσης του κελιού καυσίμου.....	147
4.5.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων.....	147
4.6 Απολογισμός - Συμπεράσματα.....	148
<b>Βιβλιογραφία.....</b>	<b>150</b>

## ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1 Μπαταρία του Volta.....	5
Σχήμα 1.2 Grove’s Gas Voltaic Battery (1839) .....	6
Σχήμα 1.3 Coal Battery of Baur and Tobler (1937) .....	9
Σχήμα 1.4 Bacon’s battery of hydrogen – oxygen fuel cell (1960).....	10
Σχήμα 1.5 Thomas Grubb and Leonard Niedrach hydrocarbon-fed PEMFC (1963) .....	11
Σχήμα 1.6 PEMFC in the <i>Gemini 7</i> spacecraft, 1965.....	13
Σχήμα 1.7 Ιστορική εξέλιξη των κυψελών καυσίμου .....	20
Σχήμα 1.8 Σχηματικό διάγραμμα και χημικές αντιδράσεις κελιού καυσίμου SOFC.....	23
Σχήμα 1.9 Αντιδράσεις και ροή φορτίου σε κελί καυσίμου αλκαλικού ηλεκτρολύτη AFC. ...	25
Σχήμα 1.10 Σχηματικό διάγραμμα και χημικές αντιδράσεις κελιού καυσίμου MCFC. ....	27
Σχήμα 1.11 Σχηματικό διάγραμμα κυψέλης καυσίμου άμμεσης μεθανόλης (DMFC).....	29
Σχήμα 1.12 Διάγραμμα δυναμικού / πυκνότητα ρεύματος για κυψέλη καυσίμου PEM .....	31
υπό κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. ....	31
Σχήμα 1.13 Συνοπτική απόδοση των τύπων κυψελών καυσίμου και συμβατικών θερμικών μηχανών.....	33
Σχήμα 2.1 Τυπική δομή και λειτουργία κελιού καυσίμου PEM .....	37
Σχήμα 2.2 Στήλη κυψέλης καυσίμου αποτελούμενη από κελιά καυσίμου και διπολικές πλάκες .....	39
Σχήμα 2.3 Παράδειγμα διάταξης σωματιδίων καταλύτη – στρώματος διάχυσης αερίων – μεμβράνης.....	42
Σχήμα 2.4 Δυο διπολικές πλάκες απλά σχεδιασμένες με ευθείες οριζόντιες και κάθετες αυλακώσεις στην κάθε πλευρά αντίστοιχα.....	43
Σχήμα 2.5 Διασύνδεση κελιών καυσίμου μέσω διπολικών πλακών. ....	44
(a) Κελί καυσίμου με πλάκες στις δύο πλευρές του οι οποίες μπορούν να συλλέγουν το ρεύμα από ολόκληρη την πλευρική επιφάνεια των ηλεκτροδίων ενώ παράλληλα την τροφοδοτούν με αέριο. ....	44
(b) Συστοιχία τριών κελιών καυσίμου στην οποία φαίνεται η σύνδεση της ανόδου ενός κελιού με την κάθοδο του γειτονικού του.....	44
Σχήμα 2.6 Ολοκληρωμένο σύστημα παραγωγής ενέργειας με κυψέλη PEM.....	45
Σχήμα 2.7 Χαρακτηριστικές καμπύλες $\overline{\Delta h}_f = f(T)$ και $\overline{\Delta g}_f = f(T)$ .....	55
Σχήμα 2.8 Μέγιστη απόδοση κυψέλης H <sub>2</sub> σε ΚΣ, όσον αφορά την υψηλότερη θερμογόνο δύναμη (HHV) σε σύγκριση με την καμπύλη Carnot .....	59
Σχήμα 2.9 Τυπικό διάγραμμα καμπύλης τάσης – έντασης κατά τη λειτουργία κυψέλης PEM .....	65
Σχήμα 2.10 Καμπύλες <b>Tafel</b> για αργές και γρήγορες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.....	68
Σχήμα 2.11 Γραφική απεικόνιση του δυναμικού μιας κυψέλης καυσίμου σε συνάρτηση με την πυκνότητα ρεύματος, υποθέτοντας ότι οι απώλειες οφείλονται μόνο στην υπέρταση σε ένα ηλεκτρόδιο, για τιμές πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής <b>io</b> είναι <b>0.01</b> , <b>1.0</b> , και <b>100 mA cm<sup>-2</sup></b> .....	70
Σχήμα 2.12 Δυναμικό κυψέλης καυσίμου συναρτήσει πυκνότητας ρεύματος, λαμβάνοντας υπ’ όψιν μόνο τις απώλειες ενεργοποίησης και της διάχυσης καυσίμου .....	77



Σχήμα 2.13 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. και Δ. Π. Σαζού].....	85
Σχήμα 2.14 Η φορτισμένη διπλοστοιβάδα στην επιφάνεια της καθόδου μιας κυψέλης καυσίμου.....	86
Σχήμα 3.1 Χημικός τύπος μεμβράνης Nafion της Dupont.....	90
Σχήμα 3.2 Εικονική αναπαράσταση δομής μεμβράνης τύπου nafion της Dupont .....	90
Σχήμα 3.3 MEA (Membrane Electrode Assembly) κυψέλης καυσίμου PEM.....	91
Σχήμα 3.4 Στρώματα και υλικά ενός κυτάρου καυσίμου PEM.....	93
σχήμα 3.5 GasDiffusionLayer από ύφασμα άνθρακα και χαρτί άνθρακα .....	96
Σχήμα 3.7 διπολικές πλάκες με επίστρωση .....	103
Σχήμα 3.8 Οφιοειδές μοτίβο σχεδιασμού καναλιών ροής σε διπολική πλάκα.....	104
Σχήμα 3.8.1 συγκέντρωση οξυγόνου στο στρώμα διάχυσης αερίου καθόδου (GDL) ενός μονού οφιοειδή καναλιού ροής (σχηματική). κόκκινο: υψηλή συγκέντρωση οξυγόνου, μπλε: χαμηλή συγκέντρωση οξυγόνου.....	105
Σχήμα 3.9 μοτίβο πολλαπλών οφιοειδών καναλιών παροχής αντιδρόντων διπολικής πλάκας .....	106
Σχήμα 3.10 μοτίβο παράλληλης ροής αντιδρόντων διπολικής πλάκας.....	107
Σχήμα 3.10.1 συγκέντρωση οξυγόνου στο στρώμα διάχυσης αερίου καθόδου (GDL) του παράλληλου μοτίβου ροής (σχηματική), κόκκινο: υψηλή συγκέντρωση οξυγόνου, μπλε: χαμηλή συγκέντρωση οξυγόνου.....	107
Σχήμα 3.11 μοτίβο με ασυνεχείς παράλληλα κανάλια παροχής .....	109
Σχήμα 3.11.1 συγκέντρωση οξυγόνου στο στρώμα διάχυσης αερίου καθόδου (GDL) του μοτίβου με ασυνεχείς παράλληλα κανάλια ροής (σχηματική), κόκκινο: υψηλή συγκέντρωση οξυγόνου, μπλε: χαμηλή συγκέντρωση οξυγόνου.....	109
Σχήμα 3.12 μοτίβο παροχής αντιδραστηρίου από ακίδες .....	110
Σχήμα 3.12.1 συγκέντρωση οξυγόνου στο στρώμα διάχυσης αερίου καθόδου (GDL) ενός μοτίβου ροής τύπου ακίδας (σχηματική). Κόκκινο: υψηλή συγκέντρωση οξυγόνου, μπλε: χαμηλή συγκέντρωση οξυγόνου.....	110
Σχήμα 3.13 διπολικές πλάκες διαμορφωμένες σε καλούπι της εταιρείας Schunk.....	111
Σχήμα 3.14 σχέδιο διαμόρφωσης πλακών ανόδου και καθόδου κυτάρου καυσίμου.....	113
Σχήμα 3.15 σχέδιο ακραίων πλακών συλλογής ρεύματος .....	114
Σχήμα 3.16 καμπύλες συναρτήσεων $V = f(i)$ , $P = f(i)$ , $n = f(i)$ .....	118
Σχήμα 3.17 ταχύτητα ανάλωσης αντιδρόντων .....	121
Σχήμα 3.18 ταχύτητα παραγωγής προϊόντων.....	121
Σχήμα 4.1 Διάγραμμα ροής αντιδρόντων και προϊόντων εργαστηριακής διάταξης μετρήσεων .....	123
Εικόνα 4.2 Φιάλη αερίου χωρητικότητας 60Lt πίεσης 200bar .....	123
Εικόνα 4.3 Συμπιεστής ατμοσφαιρικού αέρα (χωρίς λάδι).....	123
Εικόνα 4.4 Ρυθμιστής πίεσης .....	124
Εικόνα 4.5 Ροόμετρα μάζας .....	124
Εικόνα 4.6 Ασφαλιστική βαβίδα 30psi .....	124
Εικόνα 4.6 Εργαστηριακή διάταξη διαχείρισης αντιδρόντων .....	125
Σχήμα 4.7 Ηλεκτρικό σχέδιο διασύνδεσης κελιού καυσίμου με το φορτίο και ελέγχου θερμοκρασίας .....	126
Εικόνα 4.8 Κελί καυσίμου PEM με θερμαντικό επίθεμα σιλικόνης.....	127
Εικόνα 4.9 Θερμοστάτης.....	127
Εικόνα 4.10 Membrane Electrode Assembly .....	128
Εικόνα 4.11 Στεγανοποιητικές φλάντζες από τεφλόν διαστάσεων 100x100x0,25mm.....	129
Εικόνα 4.12 Διάταξη κατά τη διαδικασία μέτρησης.....	130

Γράφημα 4.13 Καμπύλες V.I κελιού καυσίμου σε πίεση αντιδρώντος; Υδρογόνου 0,4 bar και θερμοκρασίες κελιού 40°C έως 80°C .....	131
Γράφημα 4.14 Καμπύλες P.I κελιού καυσίμου σε πίεση αντιδρώντος; Υδρογόνου 0,4 bar και θερμοκρασίες κελιού 40°C έως 80°C .....	132
Γράφημα 4.15 Καμπύλες V.I κελιού καυσίμου σε πίεση αντιδρώντος; Υδρογόνου 0,8 bar και θερμοκρασίες κελιού 40°C έως 80°C .....	133
Γράφημα 4.16 Καμπύλες P.I κελιού καυσίμου σε πίεση αντιδρώντος; Υδρογόνου 0,8 bar και θερμοκρασίες κελιού 40°C έως 80°C .....	134
Γράφημα 4.17 Καμπύλες V.I κελιού καυσίμου σε πίεση αντιδρώντος; Υδρογόνου 1,2 bar και θερμοκρασίες κελιού 40°C έως 80°C .....	136
Γράφημα 4.18 Καμπύλες P.I κελιού καυσίμου σε πίεση αντιδρώντος; Υδρογόνου 1,2 bar και θερμοκρασίες κελιού 40°C έως 80°C .....	136
Γράφημα 4.19 Καμπύλες V.I κελιού καυσίμου σε θερμοκρασία 40°C και πίεση αντιδρώντος Υδρογόνου από 0,4 bar έως 1,2 bar.....	137
Γράφημα 4.20 Καμπύλες P.I κελιού καυσίμου σε θερμοκρασία 40°C και πίεση αντιδρώντος Υδρογόνου από 0,4 bar έως 1,2 bar.....	138
Γράφημα 4.21 Καμπύλες V.I κελιού καυσίμου σε θερμοκρασία 50°C και πίεση αντιδρώντος Υδρογόνου από 0,4 bar έως 1,2 bar.....	139
Γράφημα 4.22 Καμπύλες P.I κελιού καυσίμου σε θερμοκρασία 50°C και πίεση αντιδρώντος Υδρογόνου από 0,4 bar έως 1,2 bar.....	139
Γράφημα 4.23 Καμπύλες V.I κελιού καυσίμου σε θερμοκρασία 60°C και πίεση αντιδρώντος Υδρογόνου από 0,4 bar έως 1,2 bar.....	140
Γράφημα 4.24 Καμπύλες P.I κελιού καυσίμου σε θερμοκρασία 60°C και πίεση αντιδρώντος Υδρογόνου από 0,4 bar έως 1,2 bar.....	141
Γράφημα 4.25 Καμπύλες V.I κελιού καυσίμου σε θερμοκρασία 70°C και πίεση αντιδρώντος Υδρογόνου από 0,4 bar έως 1,2 bar.....	142
Γράφημα 4.26 Καμπύλες P.I κελιού καυσίμου σε θερμοκρασία 70°C και πίεση αντιδρώντος Υδρογόνου από 0,4 bar έως 1,2 bar.....	142
Γράφημα 4.27 Καμπύλες V.I κελιού καυσίμου σε θερμοκρασία 80°C και πίεση αντιδρώντος Υδρογόνου από 0,4 bar έως 1,2 bar.....	143
Γράφημα 4.28 Καμπύλες P.I κελιού καυσίμου σε θερμοκρασία 80°C και πίεση αντιδρώντος Υδρογόνου από 0,4 bar έως 1,2 bar.....	144

## ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1 Τύποι των κυψελών καυσίμου με τα χαρακτηριστικά λειτουργίας τους.....	33
Πίνακας 2.1 Τιμές γραμμομοριακής ενθαλπίας και εντροπίας σχηματισμού των .....	52
Πίνακας 2.2 Τιμές των $\bar{c}_P$ , $\bar{h}_T$ και $\bar{s}_T$ του ( $H_2O_{(l)}$ ) .....	53
Πίνακας 2.3 Τιμές των $\bar{c}_P$ , $\bar{h}_T$ και $\bar{s}_T$ του ( $H_2$ ) .....	53
Πίνακας 2.4 Τιμές των $\bar{c}_P$ , $\bar{h}_T$ και $\bar{s}_T$ του ( $O_2$ ) .....	54
Πίνακας 2.5 Τιμές των $\bar{\Delta h}_f$ , $\bar{\Delta s}$ και $\bar{\Delta g}_f$ της αντίδραση σχηματισμού του νερού. ....	54
Πίνακας 2.6 $\bar{\Delta g}_f$ , μέγιστη ΗΕΔ (ή αντιστρεπτό δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος) και όριο απόδοσης .....	58
Πίνακας 3.1 Συνηθέστερα υλικά κατασκευής κυψελών καυσίμου .....	88
Πίνακας 3.2 Ιδιότητες εμπορικά διαθέσιμων χαρτιών άνθρακα χρησιμοποιούμενα στα στρώματα διάχυσης καυσίμου κυψελών PEMFCs .....	97
Πίνακας 1.3 υλικά επίστρωσης διπολικών πλακών [Borup & Vanderborgh και άλλοι].....	101
Πίνακας 1.4 Υλικά και μέθοδοι επίστρωσης μεταλλικών διπολικών πλακών.....	102
Πίνακας 1.5 χαρακτηριστικά γραφίτη πλακών παροχής αντιδρόντων.....	111
Πίνακας 1.6 χαρακτηριστικά μεμβράνης κυτάρου καυσίμου 5 στρωμάτων.....	114
Πίνακας 1.7 μετρήσεις V, P και $\eta$ κυψέλης με nafion212 & 0,4mgPt/cm <sup>2</sup> .....	117
Πίνακας 1.8 ποσότητες αντιδρόντων και προϊόντος.....	148
Πίνακας 4.1 Μετρήσεις κελιού καυσίμου σε πίεση 0,4 bar και θερμοκρασίες λειτουργίας 40°C έως 80°C .....	131
Πίνακας 4.2 Μετρήσεις κελιού καυσίμου σε πίεση 0,8 bar και θερμοκρασίες λειτουργίας 40°C έως 80°C .....	133
Πίνακας 4.3 Μετρήσεις κελιού καυσίμου σε πίεση 1,2 bar και θερμοκρασίες λειτουργίας 40°C έως 80°C .....	135
Πίνακας 4.4 Πειραματικά αποτελέσματα και δημοσιεύσεις για κυψέλες καυσίμου PEM .....	148

# SUMMARY

In this thesis, after a short throwback, the operating principles of the most widely used electrochemical technologies of fuel cells, for the conversion of chemical energy into electrical, are presented.

Focusing on hydrogen technology, a thermodynamic model explaining its function and performance is presented.

A prototype model of a Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cell is builded according to the operational principles in conjunction with its performance analysis.

In order to choose the most appropriate componets for the prototype construction, a wide variety of different materials is studied and the factors affecting the overall performance of the fuel cell are taken into consideration.

Experimental measurements during operation of the PEM Fuel Cell prototype display its operational curves which are analyzed and describe the fuel cell's behavior according to various parameters.

At the end the conclusions of this work on the functioning of the prototype cell are presented and marked points that need further investigation and improvement are suggested.

**Keywords:** λέξεις κλειδιά της πτυχιακής εργασίας, λέξεις που την κατατάσσουν σε θεματικές περιοχές και καθιστούν ευκολότερη την ηλεκτρονική της αναζήτηση (στα αγγλικά)

Fuel cell, PEMFC, electrochemical conversion, hydrogen fuel cell, alternative energy.

# ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το αντικείμενο της παρούσας πτυχιακής εργασίας αφορά την παρουσίαση των διαφόρων τεχνολογιών ηλεκτροχημικής μετατροπής χημικών καυσίμων σε ηλεκτρική ενέργεια (Κυψέλες Καυσίμου – Fuelcells), τη μελέτη και σχεδιασμό μιας κυψέλης καθαρού υδρογόνου (PEMFC) και την αξιολόγησή της σε διάφορα ηλεκτρικά φορτία.

Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζονται ιστορικά στοιχεία σχετικά με την πορεία της ανάπτυξης των κυψελών καυσίμου, οι σημαντικότερες εφαρμογές τους, η δομή τους και οι βασικές αρχές λειτουργίας τους, όπως επίσης και η τελική αξιολόγηση τους.

Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζεται αναλυτικά η λειτουργία κυψέλης υδρογόνου τεχνολογίας μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων, PEMFC (**P**roton **E**xchange **M**embrane **F**uel **C**ell). Προκειμένου να υλοποιηθεί στη συνέχεια η κατασκευή πρωτότυπης κυψέλης υδρογόνου, απαιτείται η αναλυτική μελέτη όλων των εμπλεκόμενων σταδίων μετατροπής μέσα στην κυψέλη για την καλύτερη κατανόηση τους. Έμφαση δίνεται στη θερμοδυναμική ανάλυση της λειτουργίας τους, στα ηλεκτροχημικά φαινόμενα που εμφανίζονται κατά τη λειτουργία και οδηγούν σε απώλειες τάσης, όπως επίσης και στα μαθηματικά μοντέλα που περιγράφουν την επίδραση των φαινομένων αυτών στη συνολική τάση της κυψέλης σε σταθερές και μεταβατικές συνθήκες.

Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφονται οι προδιαγραφές της υπό κατασκευής συστοιχίας, λαμβάνοντας υπ' όψη την μελέτη που προηγήθηκε, και γίνεται επιλογή των υλικών που πληρούν τις απαιτήσεις. Τέλος γίνεται η μελέτη και περιγράφεται η κατασκευή της κυψέλης. Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι μετρήσεις που ελήφθησαν προκειμένου να πιστοποιηθούν εργαστηριακά τα χαρακτηριστικά λειτουργίας της πρωτότυπης συστοιχίας αλλά και να μελετηθεί η συμπεριφορά της σε διάφορα μεγέθη ηλεκτρικών φορτίων.

Ο έλεγχος αυτός πραγματοποιήθηκε στο Τ.Ε.Ι Πειραιά / Σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών / Εργαστήριο Ηλεκτροχημείας, σε διάταξη η οποία μελετήθηκε και κατασκευάστηκε για το λόγο αυτό. Τα αποτελέσματα αξιολογούνται πάντα σε σχέση με τις προδιαγραφές που ορίστηκαν και τα μαθηματικά μοντέλα με τα οποία περιγράφηκε η λειτουργία της κυψέλης. Στο ίδιο κεφάλαιο συνοψίζονται τα αποτελέσματα της εργασίας και τα συμπεράσματα για τη λειτουργία της πρωτότυπης κυψέλης υδρογόνου που κατασκευάστηκε και προτείνονται πιθανές βελτιώσεις της.

**Λέξεις κλειδιά:** λέξεις που χαρακτηρίζουν το αντικείμενο της πτυχιακής εργασίας και κάνουν την ηλεκτρονική αναζήτησή της πιο εύκολη.

Κυψέλη καυσίμου, μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων, κυψέλη υδρογόνου, θερμοδυναμική

# 1<sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ

## “ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ”

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται ιστορικά στοιχεία σχετικά με τις κυψέλες καυσίμου, οι εφαρμογές τους και οι βασικές αρχές λειτουργίας τους, καθώς επίσης και τα μαθηματικά μοντέλα που τις περιγράφουν. Η ανάλυση επικεντρώνεται στην κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC: Proton Exchange Membrane Fuel Cells), η μελέτη κατασκευής της οποίας θα αποτελέσει και το αντικείμενο του επόμενου κεφαλαίου. Η αναλυτική περιγραφή των κυψελών καυσίμου κρίνεται αναγκαία διότι αποτελούν τη βασική μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, γύρω από την οποία αναπτύχθηκε το θεωρητικό και το εφαρμοσμένο μέρος της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Επειδή στην ελληνική βιβλιογραφία ο αγγλικός όρος “fuel cell” αποδίδεται εναλλακτικά με τους όρους “κελί καυσίμου”, “στοιχείο καυσίμου” ή “κυψέλη καυσίμου”, για λόγους μεγαλύτερης σαφήνειας στο παρόν κείμενο επιλέχθηκε να υπάρχει διάκριση μεταξύ τους. Με τον όρο “κελί καυσίμου” ή “στοιχείο καυσίμου” εννοείται η στοιχειώδης ηλεκτροχημική μονάδα παραγωγής ενέργειας, που αποτελείται από την άνοδο την κάθοδο και τον ηλεκτρολύτη, ενώ ο όρος “κυψέλη καυσίμου” χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη συσκευή που προκύπτει από τη συνένωση πολλών “κελιών” ή “στοιχείων” σε μία ενιαία στήλη. Η διαφορά μεταξύ των δύο όρων θα γίνει περισσότερο κατανοητή στη συνέχεια του κεφαλαίου όταν θα περιγραφεί αναλυτικά η δομή και η λειτουργία των κελιών καυσίμου.

### 1.1 Ιστορική αναδρομή στις έρευνες και την ανάπτυξη κυψελών καυσίμων

#### 1.1.1 Εισαγωγή

Η πρόοδος απαιτεί την κατανάλωση όλο και μεγαλύτερων ποσών ενέργειας. Μέχρι σήμερα, οι ενεργειακές ανάγκες είχαν καλυφθεί από την καύση κυρίως ορυκτών καυσίμων, κάτι που έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και την εκπομπή αερίων του θερμοκηπίου. Με σκοπό τη μείωση των συνεπειών του φαινομένου του θερμοκηπίου στη σύνοδο του Κιότο υπεγράφη, μετά από κοινή απόφαση των κρατών που συμμετείχαν, ένα πρωτόκολλο δράσεων για την ανάληψη ενεργειών. Το Πρωτόκολλο του Κιότο αποτελεί έναν “οδικό χάρτη”, στον οποίο περιλαμβάνονται τα απαραίτητα βήματα για τη μακροπρόθεσμη



αντιμετώπιση της αλλαγής του κλίματος που προκαλείται λόγω της αύξησης των ανθρωπογενών εκπομπών αερίων ρύπων του θερμοκηπίου. Σύμφωνα με αυτό, τα κράτη που το έχουν συνυπογράψει δεσμεύονται να ελαττώσουν τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου κατά ένα συγκεκριμένο ποσοστό – στόχο, σε σχέση με τις εκπομπές του 1990 (ή του 1995 για ορισμένα αέρια) κατά το διάστημα της πρώτης περιόδου ανάληψης υποχρεώσεων (2008-2012). Αυτό επιχειρείται να γίνει με τον πιο αποδοτικό οικονομικά τρόπο, ώστε να μην επιβαρυνθεί η παγκόσμια οικονομία. Έτσι, το Πρωτόκολλο του Κιότο περιλαμβάνει τρεις ευέλικτους μηχανισμούς:

- την εμπορία δικαιωμάτων εκπομπών,
- την κοινή εφαρμογή, και
- τον μηχανισμό καθαρής ανάπτυξης.

Ο πρώτος μηχανισμός προβλέπει την αγοραπωλησία δικαιωμάτων εκπομπών μεταξύ των ενδιαφερόμενων μερών (όπως για παράδειγμα κράτη και υπόχρεες εγκαταστάσεις) κατά τη θεωρία των property rights, ενώ οι άλλοι δύο βασίζονται σε προγράμματα έργων.

Κατά συνέπεια η προσπάθεια περιορισμού του φαινομένου του θερμοκηπίου θα μπορούσε να αποτελέσει μια συγκεκριμένη ευκαιρία για την προώθηση του σχεδιασμού μονάδων παραγωγής ενέργειας υψηλής απόδοσης, αλλά και για μianέα προσέγγιση για τα ενεργειακά συστήματα και την επακόλουθη διάδοση προηγμένων τεχνολογιών.

Μια από τις πιο ελπιδοφόρες τεχνολογίες μετατροπής χημικής ενέργειας είναι οι κυψέλες καυσίμου, διότι είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις στις οποίες ηχημική ενέργεια μετατρέπεται απευθείας σε ηλεκτρική, με χαμηλές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Η λειτουργία των κυψελών καυσίμου στηρίζεται στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω ηλεκτροχημικής οξείδωσης ενός καυσίμου. Η βασική δομή μιας κυψέλης καυσίμου αποτελείται από έναν ηλεκτρολύτη (υγρό ή στερεό), σε επαφή με δύο ηλεκτρόδια, τα οποία συνδέονται με ένα εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα. Στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων διοχετεύονται αέρια, έτσι ώστε να πραγματοποιείται αντίδραση οξείδωσης στο ανοδικό ηλεκτρόδιο και αναγωγής στο καθοδικό. Από τις αντιδράσεις αυτές παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα το οποίο καταναλώνεται στο εξωτερικό κύκλωμα. Το κύριο χαρακτηριστικό της διαδικασίας αυτής είναι ότι η χημική ενέργεια του καυσίμου μετατρέπεται απευθείας σε ηλεκτρική, επιτυγχάνοντας έτσι ιδιαίτερα υψηλό βαθμό απόδοσης, υψηλότερο από οποιοδήποτε συμβατικό θερμομηχανικό σύστημα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στις κυψέλες καυσίμου οι ηλεκτροχημικές διεργασίες γίνονται απουσία καύσης, με αποτέλεσμα να αποφεύγονται τα ενδιάμεσα στάδια παραγωγής θερμότητας και μηχανικού έργου των συμβατικών μεθόδων παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος. Έτσι η λειτουργία δεν περιορίζεται από τους θερμοδυναμικούς περιορισμούς των θερμικών

μηχανών. Επί πλέον η απουσία κινητών μερών στις κυψέλες καυσίμου, σε αντίθεση με τα κλασικά συστήματα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, αποτελεί ένα ακόμα πλεονέκτημα αυτών καθώς εξασφαλίζει την αθόρυβη λειτουργία τους. Σημαντικό επίσης χαρακτηριστικό τους είναι ότι η παραγωγή ενέργειας μπορεί να είναι συνεχής, αρκεί η κυψέλη να τροφοδοτείται αδιάλειπτα με καύσιμο και οξειδωτική ουσία. Αυτό αποτελεί και την βασική διαφορά τους από τις κλασικές μπαταρίες, οι οποίες λειτουργούν σαν αποθήκες ενέργειας, παράγοντας ενέργεια μέχρι να εξαντληθούν τα αντιδρώντα που είναι αποθηκευμένα σε αυτές. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρησιμοποίηση σαν καυσίμου του υδρογόνου, αφού η αντίδραση οξείδωσής του με το οξυγόνο καταλήγει στην παραγωγή μόνο καθαρού νερού και θερμότητας, με ουσιαστικά μηδενικές εκπομπές ρύπων. Το συνηθέστερο οξειδωτικό μέσο που χρησιμοποιείται είναι ο ατμοσφαιρικός αέρας. Τέλος οι κυψέλες εκτός από τη δυνατότητα παραγωγής ενέργειας, δίνουν και τη δυνατότητα συμπαραγωγής κατά τη λειτουργία τους και άλλων χρήσιμων παροχών, όπως π.χ. ζεστού νερού, αυξάνοντας έτσι την συνολική ενεργειακή απόδοσή τους .

Χάρη στα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η λειτουργία των κυψελών καυσίμων σε σχέση με τις μηχανές εσωτερικής καύσης και στη φιλικότητά τους προς το περιβάλλον, χρησιμοποιούνται σαν συσκευές παροχής ηλεκτρικής ενέργειας σε πολλούς τομείς της ανθρώπινης δραστηριότητας, από σταθμούς παραγωγής ενέργειας και αυτοκινούμενα οχήματα μέχρι φορητές συσκευές ισχύος και κινητά τηλέφωνα, έχοντας ταυτόχρονα πολλά περιθώρια επέκτασης των εφαρμογών τους στο μέλλον.

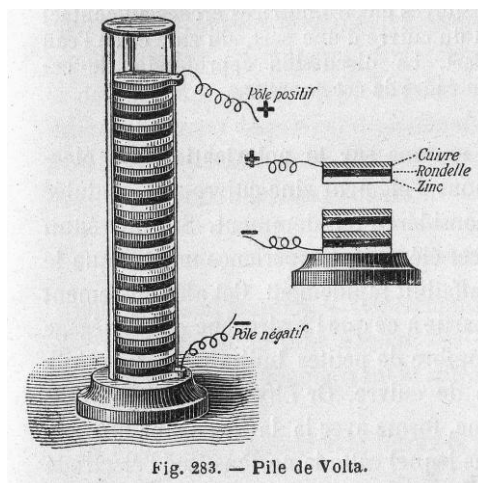
Παρακάτω περιγράφονται ορισμένα από τα σημαντικότερα σημεία στην ανάπτυξη των κυψελών καυσίμου, χωρίς να γίνεται λεπτομερής αναφορά για λόγους οικονομίας χώρου στη συνεισφορά πολλών ακόμα ερευνητών στον τομέα αυτό.

### **1.1.2 Περίοδος πριν το 1894**

Το 1791, ο Ιταλός φυσιοδίφης Luigi Galvani (1737-1798) απέδειξε με ένα αξιοσημείωτο πείραμα ότι όταν δύο διαφορετικά μέταλλα αγγίζουν το εκτεθειμένο νεύρο ενός βατράχου προκαλούν σύσπαση των μυών, παρόμοια με εκείνη που προκαλείται κατά την εκφόρτιση μιας φιάλης Leyden (συσκευής που αποτελεί μια αρχική μορφή ενός πυκνωτή και “αποθηκεύει” στατικό ηλεκτρισμό μεταξύ δύο ηλεκτροδίων που τοποθετούνται στο εσωτερικό και το εξωτερικό μιας γυάλινης φιάλης). Το φαινόμενο αυτό ερμηνεύτηκε εν μέρει σωστά το 1792 από τον Ιταλό φυσικό Alessandro Volta (1745-1827), ο οποίος έδειξε ότι το

γαλβανικό αυτό αποτέλεσμα προέρχεται από την επαφή μεταξύ αυτών των μετάλλων και μεταξύ των μετάλλων και του μυϊκού ιστού.

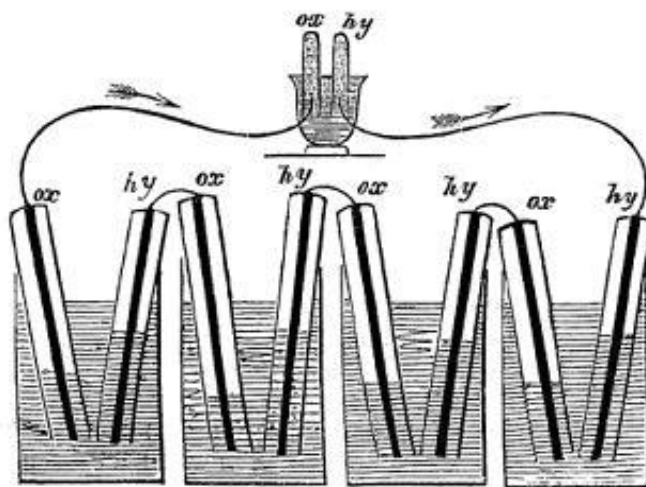
Τον Μάρτιο του 1800 ο Volta ανέφερε την κατασκευή μιας συσκευής που σχεδιάστηκε βάσει αυτού του φαινομένου, η οποία θα μπορούσε να παράγει “ανεξάντλητο ηλεκτρικό φορτίο”. Η συσκευή αυτή, σήμερα γνωστή σαν “μπαταρία του Volta” (VoltaPile), αποτελεί το πρώτο παράδειγμα μιας ηλεκτροχημικής διάταξης, μιας ηλεκτροχημικής πηγής ισχύος, δηλαδή μιας μπαταρίας. Αποτελείτο από δίσκους χαλκού και ψευδαργύρου (ηλεκτρόδια), τοποθετημένους εναλλάξ ο ένας πάνω στον άλλο ώστε να σχηματιστεί μια στήλη, οι οποίοι διαχωρίζονταν από χαρτί ή ύφασμα εμποτισμένο με αλατούχο νερό (ηλεκτρολύτης) για την αύξηση της αγωγιμότητας (σχήμα 1.1). Η εφεύρεση αυτή, αν και δεν αποτελεί μια “ανεξάντλητη” πηγή ηλεκτρικού ρεύματος, ήταν εξέχουσας σημασίας για τις εξελίξεις στην επιστήμη του ηλεκτρισμού και της ηλεκτροχημείας, δεδομένου ότι μέσω ενός νέου φαινομένου που μέχρι τότε δεν ήταν γνωστό, θα μπορούσε να παραχθεί συνεχές ηλεκτρικό ρεύμα.



Σχήμα 1.1 Μπαταρία του Volta.

Τον Μάιο του 1801 ο William Nicholson και ο Sir Anthony Carlisle στο Λονδίνο κατάφεραν να κάνουν ηλεκτρόλυση νερού και να παράγουν υδρογόνο και οξυγόνο. Στη δεκαετία του 1830 ο Βρετανός χημικός Sir William Robert Grove (1811-1896) πραγματοποίησε μια σειρά πειραμάτων πάνω στην ηλεκτρόλυση του νερού. Η συσκευή του αποτελείτο από δύο ηλεκτρόδια λευκοχρύσου εμβαπτισμένα σε διάλυμα νερού και θειικού οξέος (Σχήμα 1.2). Υπέθεσε ότι αν από τη διέλευση του ρεύματος το νερό μπορεί να αποσυντεθεί σε υδρογόνο και οξυγόνο, θα έπρεπε να υπάρχει η δυνατότητα να συμβεί και το αντίθετο φαινόμενο. Δηλαδή να παραχθεί ηλεκτρικό ρεύμα από την επανένωση του υδρογόνου με το οξυγόνο. Με τα πειράματά του έδειξε ότι πραγματικά μετά την ηλεκτρόλυση του νερού και την

αποσύνδεση των ηλεκτροδίων με τη βοήθεια των οποίων παράγονταν τα αέρια υδρογόνο και οξυγόνο, αναπτυσσόταν διαφορά δυναμικού μεταξύ τους και στη συνέχεια όταν αυτά συνδέονταν με ένα εξωτερικό κύκλωμα περνούσε ρεύμα μέσα από αυτό. Ο Grove απεκάλεσε την εφεύρεση αυτή, που στην πραγματικότητα αποτελεί μια κυψέλη καυσίμου, “μπαταρία αερίων” – Gas Voltaic Battery. Τα αποτελέσματά του δημοσιεύθηκαν τον Φεβρουάριο του 1839 στο περιοδικό *Philosophical Magazine* και ημερομηνία αυτή θεωρείται ως η ημερομηνία της δημιουργίας της πρώτης κυψέλης καυσίμου, αν και ο όρος αυτός χρησιμοποιήθηκε 50 χρόνια αργότερα για συστήματα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.



Σχήμα 1.2 Grove's Gas Voltaic Battery (1839)

Όμως ο ίδιος ο Grove δεν θεώρησε την μπαταρία αυτή σαν ένα πρακτικό μέσο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και αντ'αυτής ανέπτυξε άλλη αποτελούμενη από ηλεκτρόδια ψευδαργύρου και πλατίνας εμβαπτισμένα σε διαλύματα θεικού και νιτρικού οξέος, η οποία χρησιμοποιήθηκε στους πρώτους τηλεγραφικούς σταθμούς. Επεσήμανε ωστόσο ότι οι κυψέλες αυτές θα μπορούσαν να βελτιωθούν με την αύξηση της επιφάνειας επαφής μεταξύ των αερίων, των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη.

Πενήντα χρόνια αργότερα, οι Ludwig Mond και Carl Langer (1889) διεξήγαγαν σχετικά επιτυχή πειράματα που αφορούσαν την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος με πρωτότυπη κυψέλη υδρογόνου-οξυγόνου. Χρησιμοποίησαν ηλεκτρόδια επιπλατινωμένης πλατίνας, τα οποία έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια και δρούσαν σαν καταλύτης για την αντίδραση του υδρογόνου με το οξυγόνο. Για τον περιορισμό της πλήρωσης των πόρων του καταλύτη με ηλεκτρολύτη, που θα εμπόδιζε την πρόσβαση του αερίου προς τον καταλύτη, τοποθέτησαν το θεικό οξύ σε μια πορώδη κεραμική μήτρα, η οποία ονομαζόταν και διάφραγμα. Το διάφραγμα ήταν εμποτισμένο με το διάλυμα θεικού οξέος ή οποιονδήποτε άλλο ηλεκτρολύτη

και καλυπτόταν και από τις δύο του επιφάνειες με λεπτό διάτρητο φύλλο επιπλατινωμένης πλατίνας. Υπολόγισαν ότι η απόδοση της μπαταρίας ήταν περίπου 50% επί της αναμενόμενης τάσης των 1,47V. Οι κυψέλες τους έδωσαν ρεύματα 2-3A σε τάση 0,73V και τα ηλεκτρόδια είχαν εμβαδόν επιφάνειας 700m<sup>2</sup>. Η κυψέλη αυτή συζητήθηκε ευρέως στη γερμανική ηλεκτροχημική βιβλιογραφία αλλά οι πρακτικές εφαρμογές της ήταν σε μεγάλο βαθμό περιορισμένες, λόγω του υψηλού της κόστους, της έλλειψης επαναληψιμότητας των αποτελεσμάτων και της ταχείας μείωσης της απόδοσής της. Κανείς δεν ήξερε τη στιγμή εκείνη τι να κάνει με μια τέτοια εφεύρεση και για περισσότερο από έναν αιώνα δεν θα ήταν δυνατή η οποιαδήποτε πρακτική ή εμπορική εφαρμογή της.

Το 1894, ο Γερμανός φυσικοχημικός Wilhelm Ostwald παρουσίασε στο *Zeitschrift für Elektrochemie* πρόταση για την κατασκευή συσκευών άμεσης οξείδωσης φυσικών καυσίμων με οξυγόνο μέσω ηλεκτροχημικού μηχανισμού χωρίς παραγωγή θερμότητας, που ονομάζεται *ψυχρή καύση καυσίμων*. Έγραψε: “Στο μέλλον, η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας θα είναι ηλεκτροχημική και δεν θα υπόκειται στους περιορισμούς του δεύτερου νόμου της θερμοδυναμικής. Έτσι η απόδοση της μετατροπής θα είναι υψηλότερη από αυτήν στις θερμικές μηχανές”. Η δημοσίευση αυτή του Ostwald ήταν βασική και σηματοδότησε την έναρξη μιας τεράστιας έρευνας στον τομέα των κυψελών καυσίμου.

### 1.1.3 Περίοδος από το 1894 έως το 1960

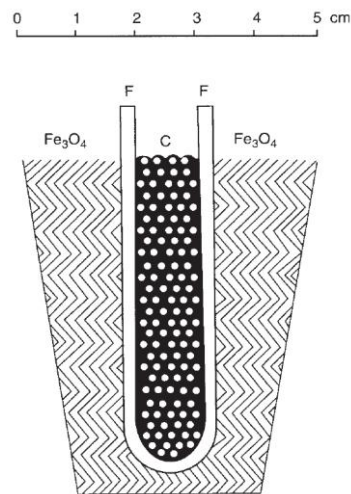
Ο Ostwald εξέτασε τα θερμοδυναμικά στοιχεία των κυψελών καυσίμου, αλλά αγνόησε εντελώς τις κινητικές πτυχές τους που σχετίζονταν άμεσα με την απόδοση και την πρακτική εφαρμογή τους. Ακόμα και οι πρώτες πειραματικές μελέτες που έγιναν μετά τη δημοσίευση του Ostwald έδειξαν ότι είναι πολύ δύσκολη κατασκευή συσκευών για την άμεση ηλεκτροχημική οξείδωση φυσικών καυσίμων.

Το 1896, ο William Jacques ισχυρίστηκε ότι ανέπτυξε μια “μπαταρία άνθρακα”, με την οποία θα μπορούσε να παράγει απ’ευθείας από ορυκτά καύσιμα ηλεκτρική ενέργεια. Αυτή αποτελείτο από ηλεκτρόδια άνθρακα (αρνητικός πόλος) και σιδήρου (θετικός πόλος) σε επαφή με τηγμένο αλκαλικό ηλεκτρολύτη (NaOH) σε θερμοκρασία μεταξύ 400 και 500°C μέσω του οποίου με τη βοήθεια αντλίας διοχετευόταν αέρας. Όμως παρόλο που ο ίδιος υποστήριζε ότι η απόδοση της μπαταρίας του ήταν 82%, γρήγορα αποδείχθηκε ότι η απόδοσή της ήταν μόνο 8%, γιατί δεν υπολόγισε την ενέργεια που καταναλωνόταν για την τήξη του ηλεκτρολύτη όπως και την απαιτούμενη ενέργεια για τη λειτουργία της αντλίας που διοχέτευε τον αέρα. Επί πλέον, περαιτέρω έρευνα έδειξε ότι το ρεύμα που παραγόταν από τη συσκευή

του ήταν περισσότερο αποτέλεσμα μιας θερμοηλεκτρικής παρά μιας ηλεκτροχημικής διαδικασίας. Ο Fritz Haber έδειξε ότι η ανοδική δράση στο κελί του Jacques δεν ήταν οξείδωση του άνθρακα αλλά οξείδωση υδρογόνου που παραγόταν κατά την επαφή του σιδήρου με νερό του ηλεκτρολύτη.

Κατά την περίοδο 1912-1939, στη Ζυρίχη της Ελβετίας και στο Brunswick της Γερμανίας, διεξήχθη μεγάλη έρευνα, από τον Ελβετό επιστήμονα Emil Baur (1873-1944) και τους συνεργάτες του, σχετικά με την ηλεκτροχημική οξείδωση ορυκτών καυσίμων άνθρακα και προϊόντων αεριοποίησής τους. Βασική υπόθεση των ερευνητών αυτών ήταν ότι η διαδικασία θα επετύγχανε μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες, στις οποίες ο άνθρακας οξειδώνεται αρκετά γρήγορα, οπότε και δεν απαιτείται η χρήση καταλυτών. Έτσι στις πρώτες μελέτες τους (Baur et al., 1910, 1912, 1921), χρησιμοποίησαν τηγμένους ηλεκτρολύτες σε υψηλές θερμοκρασίες, όπως μίγμα ανθρακικού νατρίου και καλίου ή τηγμένη καυστική σόδα. Σαν ανοδικά ηλεκτρόδια για την οξείδωση των αερίων χρησιμοποιήθηκαν νικέλιο, σίδηρος και μερικές φορές πλατίνα, ενώ σαν κάθοδος για την αναγωγή του οξυγόνου χρησιμοποιήθηκε τηγμένος άργυρος. Όμως η δυσκολία στον χειρισμό των τηγμένων ηλεκτρολυτών στις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας των συστημάτων αυτών, η έντονη διαβρωτικότητά τους καθώς και η αστάθεια των κυψελών αυτών, οδήγησαν τον Baur στη διερεύνηση της δυνατότητας χρήσης στερεών ηλεκτρολυτών (Baur και Tobler, 1933; Baur και Preis, 1937, 1938). Εάν ο ηλεκτρολύτης ήταν στερεός στις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, η κατασκευή και όλοι οι χειρισμοί θα ήταν πιο εύκολοι. Έτσι κατασκευάστηκαν και μελετήθηκαν κυψέλες καυσίμου με ηλεκτρολύτες σε στερεή κατάσταση, οι οποίοι αρχικά αποτελούντο από μίγμα οξειδίου του νατρίου και οξειδίου του ζirkονίου. Οι ηλεκτρολύτες όμως αυτοί παρουσίαζαν δύο μεγάλα μειονεκτήματα: είχαν μεγάλο κόστος και έχαναν σταδιακά την αγωγιμότητά τους. Πάντως μετά από πολυάριθμες μελέτες, η κατασκευή κυψέλης για την ηλεκτροχημική οξείδωση ορυκτών καυσίμων ήταν γεγονός (Σχήμα 1.3). Τον ρόλο του ηλεκτρολύτη έπαιζε ένα κυλινδρικό χωνευτήριο που αποτελείτο από μίγμα αργίλου, διοξειδίου του κέρου και τριοξειδίου του βολφραμίου. Το χωνευτήριο ήταν γεμάτο με κονιορτοποιημένο ορυκτό άνθρακα και τοποθετημένο σε ένα κεραμικό δοχείο από οξείδιο του σιδήρου ( $Fe_3O_4$ ). Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των  $1000^{\circ}C$  το κελί παρουσίαζε δυναμικό  $0,7V$  και ισχύ ανά μονάδα όγκου (πυκνότητα ισχύος)  $1,33W/dm^3$ . Ωστόσο, ακόμη και αυτή η κυψέλη είχε περιορισμένη διάρκεια ζωής, λόγω της βαθμιαίας απώλειας της αγωγιμότητας, της μηχανικής καταστροφής του ηλεκτρολύτη και της επίδρασης αλατούχων ακαθαρσιών του ορυκτού καυσίμου.

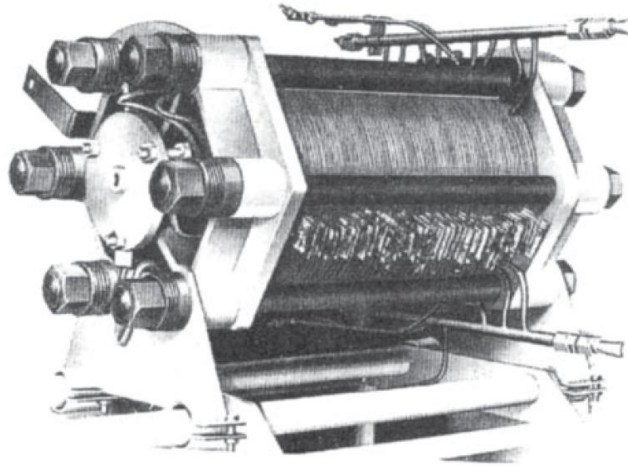
Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι ο Walter Schottky, ένας εξέχων επιστήμων στον τομέα των στερεών ηλεκτρολυτών, θεώρησε τις κυψέλες καυσίμων στερεών ηλεκτρολυτών σαν μη υποσχόμενα συστήματα εν αντιθέσει με αυτές των τηγμένων αλάτων (Schottky, 1936). Με στόχο την παραγωγή ενός ηλεκτρολύτη μηχανικά και χημικά σταθερού και με μεγάλη αγωγιμότητα, ο Αρμενικής καταγωγής επιστήμονας Oganés Davtyan, ο οποίος εργαζόταν κατά τη δεκαετία του 1930 στο Ινστιτούτο Ενέργειας G.M.Krzhizhanovsky της Ρωσικής Ακαδημίας Επιστημών της Μόσχας, χρησιμοποίησε ένα μίγμα άμμου από τα Ουράλια (που



Σχήμα 1.3 Coal Battery of Baur and Tobler (1937)

περιέχει 3-4 %  $\text{ThO}_2$  και 15-20% στοιχεία σπανίων γαιών), τριοξείδιο του βολφραμίου, οξείδιο του ασβεστίου, χαλαζία και άργιλο. Το κελί που ανέπτυξε χρησιμοποιήθηκε για την οξείδωση μονοξειδίου του άνθρακα (CO) με οξυγόνο του αέρα, σε θερμοκρασία  $700^\circ\text{C}$ , το οποίο σε μια τάση 0,79 V και πυκνότητα ρεύματος  $20 \text{ mA/cm}^2$  μπορούσε να λειτουργεί για αρκετές δεκάδες ώρες. Όμως σημαντικές μεταβολές της θερμοκρασίας προκαλούσαν συχνά την θραύση του ηλεκτρολύτη. Ο Davtyan εκτέλεσε επίσης πολυάριθμες μελέτες με κυψέλες υδρογόνου-οξυγόνου χαμηλής θερμοκρασίας. Τα αποτελέσματα της έρευνάς του παρουσιάστηκαν, μαζί με μια ανασκόπηση όλων των μέχρι τότε εργασιών, στο βιβλίο του *“The Problem of Direct Conversion of the Chemical Energy of Fuels into Electrical Energy”*, το οποίο δημοσιεύθηκε το 1947 και αποτελεί την πρώτη μονογραφία στον κόσμο αφιερωμένη στις κυψέλες καυσίμων. Το 1932, ο Francis Bacon Thomas (1904-1992), καθηγητής στο Πανεπιστήμιο του Cambridge στην Αγγλία, άρχισε να ερευνά την τροποποίηση της μπαταρίας των Mond - Langer. Αντί για τα εξαιρετικά διαβρωτικά όξινα ηλεκτρολυτικά διαλύματα, ο Bacon χρησιμοποίησε έναν αλκαλικό (KOH) ηλεκτρολύτη. Χρησιμοποίησε

επίσης πορώδη ηλεκτρόδια διάχυσης αερίων, που είχαν ήδη προταθεί από το 1923 από τον A. Schmid, ώστε να αυξηθεί το εμβαδόν της επιφάνειας στην οποία λαμβάνει χώρα η αντίδραση μεταξύ ηλεκτροδίων, ηλεκτρολύτη και καυσίμου. Τα ηλεκτρόδια κατασκευάστηκαν από σκόνη νικελίου κατεργασμένη με θερμό διάλυμα υδροξειδίου του λιθίου, για αύξηση της αντοχής τους στη διάβρωση. Η πρώτη αλκαλική κυψέλη καυσίμου υδρογόνου-οξυγόνου, με την ονομασία “*The Bacon Cell*”, κατοχυρώθηκε με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας το 1959. Το 1960, ο Bacon παρουσίασε σε δημόσια επίδειξη κυψέλη καυσίμου ισχύος της τάξης των 5 έως 6KW, με ηλεκτρολύτη διάλυμα 37-50% KOH. Προκειμένου να επιταχυνθούν οι ηλεκτροχημικές διαδικασίες και να επιτευχθούν ψηλές πυκνότητες ρεύματος (0,2 έως 0,4 A/cm<sup>2</sup>), ο Bacon χρησιμοποίησε ψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας (πάνω από 200°C) και ψηλές πιέσεις αερίων (μέχρι 40 atm), γεγονός που οδήγησε στην κατασκευή μιας ογκώδους και βαριάς κυψέλης (Σχήμα 1.4).



Σχήμα 1.4 Bacon's battery of hydrogen – oxygen fuel cell (1960)

#### 1.1.4 Περίοδος από το 1960 έως το 1990

Η επίδειξη της κυψέλης καυσίμου του Bacon προσέλκυσε την προσοχή της επιστημονικής και τεχνολογικής κοινότητας και σε πολλές χώρες ξεκίνησε η έρευνα στο πεδίο αυτό σε μεγάλη κλίμακα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον προκλήθηκε στους επιστημονικούς κύκλους από το έργο των (Grubb και Niedrach (1960)) και Grubb και Michalske (1964), οι οποίοι έδειξαν για πρώτη φορά ότι υδρογονάνθρακες, όπως το μεθάνιο, αιθάνιο και αιθυλένιο, μπορούν να οξειδωθούν σε θερμοκρασίες κάτω από 150°C, χρησιμοποιώντας ηλεκτροχημικά ηλεκτρόδια που είναι κατασκευασμένα από πλατίνα, (Σχήμα 1.5). Για λόγους σύγκρισης αναφέρεται ότι η αντίστοιχη χημική διαδικασία με ίδιους καταλύτες σε αέρια φάση παρουσιάζει αξιοσημείωτες αποδόσεις μόνο σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 250°C. Η εργασία αυτή έδειξε ότι παρά τα



απογοητευτικά αποτελέσματα κατά το πρώτο μισό του εικοστού αιώνα, υπήρχε η δυνατότητα εξεύρεσης λύσεων για την αποδοτική άμεση μετατροπή της χημικής ενέργειας φυσικών καυσίμων σε ηλεκτρική.

Το αυξανόμενο ενδιαφέρον για τις κυψέλες καυσίμου μπορεί να αποδοθεί σε μεγάλο βαθμό στην παγκόσμια πετρελαϊκή κρίση που άρχισε να γίνεται αισθητή στα τέλη του 1960 και κορυφώθηκε το 1973-1974. Μεγάλες ελπίδες αποδόθηκαν στις κυψέλες καυσίμου ως μέσου για την αύξηση της αποτελεσματικότητας της χρησιμοποίησης φυσικών καυσίμων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας που οδήγησε στην τόνωση της ανάπτυξης των κυψελών καυσίμου ήταν η διαστημική κούρσα μεταξύ Ηνωμένων Πολιτειών και ΕΣΣΔ, που ξεκίνησε στις αρχές της δεκαετίας του 1960 και η αρχή του Ψυχρού Πολέμου μεταξύ των χωρών αυτών. Σε αυτές τις δύο εξελίξεις, οι κυψέλες καυσίμου διαδραμάτισαν καθοριστικό ρόλο, που οδήγησε στην ανάπτυξη των εφαρμογών τους με στρατιωτικές δαπάνες, προς όφελος των μετέπειτα μη στρατιωτικών εφαρμογών τους. Κατά τη διάρκεια της περιόδου που εξετάζεται στην παρούσα ενότητα, αναπτύχθηκαν και εξελίχθηκαν σχεδόν όλοι οι βασικοί τύποι κυψελών καυσίμου που είναι σήμερα γνωστοί.



Σχήμα 1.5 Thomas Grubb and Leonard Niedrach hydrocarbon-fed PEMFC (1963)

#### **1.1.4.1 Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC)**

Στις αρχές της δεκαετίας του 1960, οι κατασκευαστές αεροσκαφών και κινητήρων Pratt & Whitney έλαβαν την άδεια να χρησιμοποιήσουν τις πατέντες του Bacon. Με στόχο την απλοποίηση του αρχικού σχεδιασμού και τη μείωση του βάρους της κυψέλης του Bacon, χρησιμοποίησαν πολύ υψηλές συγκεντρώσεις αλκαλίων (85% KOH), ώστε να μειωθεί

σημαντικά η πίεση των αερίων. Αυτές οι κυψέλες καυσίμου (P & W) χρησιμοποιήθηκαν στα τέλη της δεκαετίας του 1960 στις διαστημικές πτήσεις προς τη Σελήνη στο πρόγραμμα Apollo.

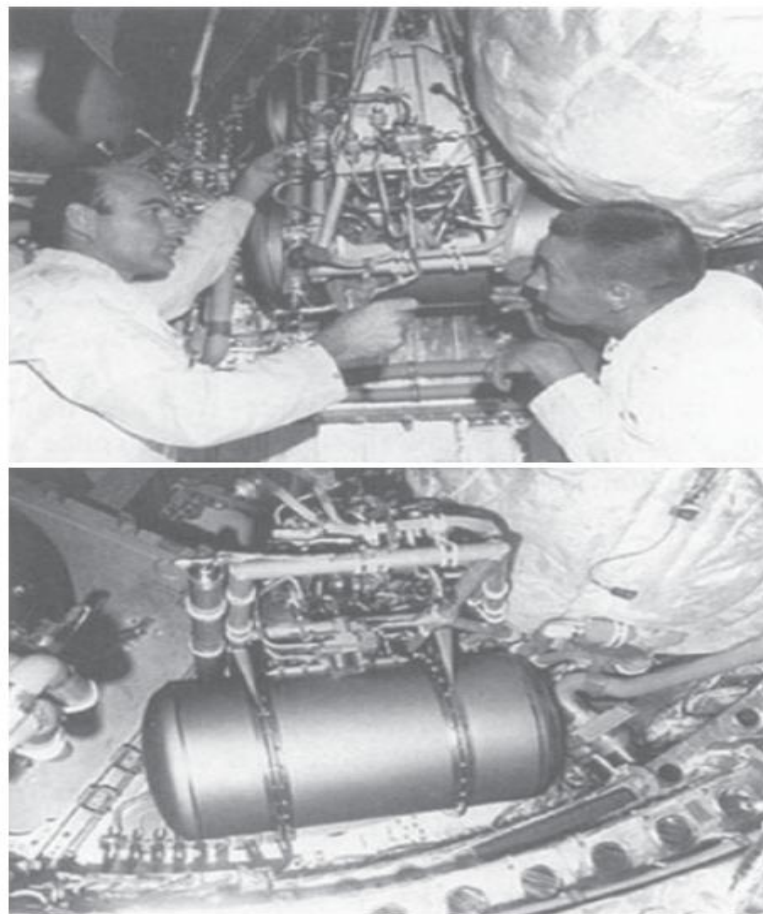
Στη συνέχεια οι έρευνες προχώρησαν προς τη σταδιακή χρήση λιγότερο πυκνών διαλυμάτων αλκαλίων (30 έως 40% KOH). Η United Technology Corporation (UTC Power) ανέπτυξε μια νέα μπαταρία αλκαλικών κυψελών καυσίμου (AFC), η οποία χρησιμοποιήθηκε σε προγράμματα διαστημικών πτήσεων της NASA, στην οποία ο ηλεκτρολύτης ήταν διάλυμα 35% KOH ενσωματωμένο σε μια μήτρα αμιάντου. Τα ηλεκτρόδια περιείχαν μια σχετικά μεγάλη ποσότητα λευκοχρύσου σαν καταλύτη, έτσι ώστε το σύστημα να είναι δυνατόν να λειτουργήσει σε πολύ μεγάλες πυκνότητες ρεύματος, μέχρι  $1 \text{ A/cm}^2$ , σε θερμοκρασία  $250^\circ\text{C}$ . Στα εργαστήρια του κατασκευαστή γεωργικών μηχανημάτων Allis - Chalmers, αναπτύχθηκε επίσης μια άλλη εκδοχή κυψέλης καυσίμου με ενσωματωμένο διάλυμα αλκαλικού ηλεκτρολύτη (Wynveen και Kirkland, 1962). Η εταιρεία εφοδίασε έναν γεωργικό ελκυστήρα με ηλεκτροκίνηση, χρησιμοποιώντας ηλεκτρικό κινητήρα που τροφοδοτείτο από τέσσερις μπαταρίες, αποτελούμενες από 252 αλκαλικά στοιχεία καυσίμου η καθεμία. Η ροπή ήταν αρκετά ισχυρή για ένα φορτίο των 3000lb. Το τρακτέρ αυτό εκτέθηκε σε διάφορες γεωργικές εκθέσεις στις Ηνωμένες Πολιτείες.

Ήδη από τη δεκαετία του 1950, ο Αυστριακός ειδικός στις μπαταρίες Karl Kordesch κατασκεύασε μια μάλλον αποδοτική μπαταρία ψευδαργύρου – αέρα, με έναν νέο τύπο ηλεκτροδίου άνθρακα - αέρα (Kordesch και Marko, 1951). Κατά την μετέπειτα εργασία του στην αμερικάνικη εταιρεία Union Carbide, ο Kordesch ανέπτυξε μια αλκαλική κυψέλη καυσίμου, χρησιμοποιώντας πολυστρωματικά ηλεκτρόδια άνθρακα, με μικρή ποσότητα λευκοχρύσου προς την πλευρά επαφής με το υδρογόνο και με οξείδιο του κοβαλτίου προς την πλευρά του οξυγόνου. Ο Kordesch τοποθέτησε μια τέτοια μπαταρία στο αυτοκίνητό του και ήταν ο πρώτος άνθρωπος που χρησιμοποίησε συστηματικά ένα ηλεκτρικό αυτοκίνητο, τροφοδοτούμενο με κυψέλες καυσίμου, στους δρόμους του Κλίβελαντ και Πάρμα στο Οχάιο (Kordesch, 1963).

Προς το τέλος της δεκαετίας του 1950 υπήρξε σημαντική η συνεισφορά στην ανάπτυξη των αλκαλικών κυψελών καυσίμου του γερμανού φυσικού Eduard Justi και των συνεργατών του (1954). Αυτοί κατασκεύασαν ηλεκτρόδια χωρίς καταλύτη πλατίνας, που αποτελούντο από σπογγώδες νικέλιο προς την πλευρά του υδρογόνου και άργυρο προς την πλευρά του οξυγόνου. Οι καταλύτες αυτοί ενσωματώθηκαν σε μήτρα καρβονυλίου του νικελίου. Τα ηλεκτρόδια αυτά ονομάστηκαν *ηλεκτρόδια διπλού σκελετού* “Doppel-Skelett elektrodes” (Justi και Winsel, 1962).

#### 1.1.4.2 Κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC)

Προς το τέλος της δεκαετίας του 1950, οι Thomas Grubb και Leonard Niedrach στη General Electric, ανέπτυξαν μια κυψέλη καυσίμου υδρογόνου-οξυγόνου με ηλεκτρολύτη μια αγωγίμη στερεή μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων (πρωτονίων). Η κυψέλη μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) άρχισε να χρησιμοποιείται εμπορικά και στις αρχές της δεκαετίας του 1960 χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας στο διαστημικό σκάφος Gemini (Σχήμα 1.6). Η εφαρμογή αυτή αποτέλεσε ένα ιστορικό γεγονός στην πρακτική εφαρμογή των κυψελών καυσίμου και οδήγησε στην περαιτέρω ανάπτυξη διαφόρων τύπων κυψελών. Μετά την ολοκλήρωση των πτήσεων του Gemini οι εργασίες πάνω στο είδος αυτό κυψέλης καυσίμου σταμάτησαν σχεδόν εξ ολοκλήρου. Για τις επόμενες διαστημικές πτήσεις, η NASA στηρίχθηκε στις αλκαλικές κυψέλες καυσίμου, οι οποίες θεωρούντο πιο αποδοτικές. Έρευνα στις κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) άρχισε και πάλι προς τα τέλη της δεκαετίας του 1980.



Σχήμα 1.6 PEMFC in the *Gemini 7* spacecraft, 1965

### ***1.1.4.3 Κυψέλες καυσίμων τηγμένων ανθρακικών αλάτων υψηλών θερμοκρασιών (MCFC)***

Ένα από τα πλεονεκτήματα των κυψελών καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιήσουν και άλλα καύσιμα εκτός του υδρογόνου, όπως το μονοξείδιο του άνθρακα, που αποτελεί προϊόν αεριοποίησης ορυκτών καυσίμων. Οι κυψέλες αυτές προορίζονται κυρίως για χρήση σε μεγάλους σταθμούς παραγωγής ενέργειας, της τάξης των μεγαβάτ. Είναι επίσης σημαντικό ότι η θερμότητα,  $Q_{exh}$ , που εκλύεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, έχει υψηλό δυναμικό θερμότητας, δηλαδή, η θερμότητα που απελευθερώνεται σε υψηλή θερμοκρασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή πρόσθετης ηλεκτρικής ενέργειας από θερμικές μηχανές. Με τον τρόπο αυτό η αρχική απόδοση των μονάδων που κυμαίνεται μεταξύ 40 και 50% μπορεί να αυξηθεί κατά 10 έως 20%.

Στις κυψέλες τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFC) χρησιμοποιείται σαν ηλεκτρολύτης ένα τηγμένο μίγμα ανθρακικών αλάτων του νατρίου, καλίου και λιθίου. Η θερμοκρασία λειτουργίας είναι περίπου 650°C. Ένας παρόμοιος ηλεκτρολύτης είχε χρησιμοποιηθεί από τον Emil Baur και τους συνεργάτες του πριν από το 1920.

Κατά την περίοδο 1958-1960, διεξήχθη ένα ευρύ ερευνητικό πρόγραμμα πάνω στις κυψέλες αυτές στο Πανεπιστήμιο του Άμστερνταμ στην Ολλανδία (Broers και Ketelaar, 1961). Λίγο αργότερα, παρόμοιες μελέτες ξεκίνησαν και στο Ινστιτούτο Ηλεκτροχημείας Υψηλών Θερμοκρασιών στο Ekaterinburg, Ρωσία (Stepanov, 1972, 1973, 1974). Από το 1960 άρχισαν να γίνονται προσπάθειες κατασκευής πραγματικών μοντέλων κυψελών τηγμένων αλάτων στο Ινστιτούτο Τεχνολογίας Αερίων στο Σικάγο και σε μια σειρά από άλλες εταιρείες στις Ηνωμένες Πολιτείες, την Ευρώπη και την Ιαπωνία. Το μεγάλο ενδιαφέρον για την ανάπτυξη των κυψελών τεχνολογίας MCFC οφείλετο στη διαπίστωση ότι εκτός από υδρογόνο μπορούσε να χρησιμοποιηθεί και μεθάνιο ή μονοξείδιο του άνθρακα σαν καύσιμο. Στις κυψέλες τα καύσιμα αυτά υφίστανται μια “εσωτερική μετατροπή” σε υδρογόνο, καθιστώντας περιτή την εκ των προτέρων αναμόρφωσή τους σε μια εξωτερική μονάδα (Baker και Dharja, 1980). Έτσι σε πολλές χώρες κατασκευάστηκαν δεκάδες σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που λειτουργούσαν με τέτοιες κυψέλες και είχαν μια ισχύ εξόδου από μερικές δεκάδες μέχρι εκατοντάδες κιλοβάτ. Οι μεγαλύτερες μονάδες ήταν μονάδες επίδειξης των 2 MW στην Σάντα Κλάρα της Καλιφόρνια και στην Ιαπωνία.

#### ***1.1.4.4 Κυψέλες καυσίμων στερεών οξειδίων υψηλών θερμοκρασιών (SOFC)***

Αμέσως μετά το έργο του Davtyan το οποίο αναφέρθηκε παραπάνω (1.1.3), άρχισαν σε πολλά μέρη έντονες μελέτες πάνω στις κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC), με ηλεκτρολύτες με βάση το διοξείδιο του ζirkονίου και προσμίξεις οξειδίων του νατρίου και άλλων μετάλλων και ιδιαίτερα στο Ινστιτούτο Ηλεκτροχημείας Υψηλών Θερμοκρασιών που έχει ήδη αναφερθεί (Pal'guev και Volchenkova, 1958; Chebotinetal, 1971). Η θερμοκρασία λειτουργίας σε αυτές τις κυψέλες είναι της τάξης των 800 με 1000°C. Το 1962 ξεκίνησαν σημαντικές εργασίες προς την κατεύθυνση αυτή στο Westinghouse (Weissbart, Ruka, 1962), όπως επίσης και σε πολλά άλλα ερευνητικά και κατασκευαστικά κέντρα στις Ηνωμένες Πολιτείες, την Ευρώπη και την Ιαπωνία και κατασκευάστηκαν λειτουργικά μοντέλα ισχύος της τάξης των μερικών δεκάδων κιλοβάτ.

#### ***1.1.4.5 Κυψέλες καυσίμων φωσφορικού οξέος μέσης θερμοκρασίας (PAFC)***

Οι πρώτες πληροφορίες για κυψέλες καυσίμων φωσφορικού οξέος μέσης θερμοκρασίας (PAFC) ήταν από τους Elmore και Tanner (1961). Στις κυψέλες αυτές χρησιμοποιείται σαν ηλεκτρολύτης εξαιρετικά πυκνό φωσφορικό οξύ (85 έως 95%). Η θερμοκρασία λειτουργίας τους είναι 180-200°C. Βάσει των κυψελών αυτών αναπτύχθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν πολλές μονάδες ισχύος έως 250 kW, για παροχή ενέργειας σε μεμονωμένες μονάδες, όπως ξενοδοχεία και νοσοκομεία. Επίσης, στις Ηνωμένες Πολιτείες, την Ιαπωνία και άλλες χώρες, κατασκευάστηκαν μονάδες ισχύος της τάξης των μεγαβάτ για παροχή ενέργειας σε ολόκληρες περιοχές πόλεων. Σε σύγκριση με της χαμηλής θερμοκρασίας κυψέλες καυσίμου υδρογόνου-οξυγόνου, οι κυψέλες φωσφορικού οξέος έχουν το πλεονέκτημα ότι μπορούν να λειτουργούν με χαμηλότερης καθαρότητας καύσιμο υδρογόνο.

#### ***1.1.4.6 Κυψέλες καυσίμων που χρησιμοποιούν άλλες μορφές καυσίμων***

Το υδρογόνο είναι ηλεκτροχημικά ένα πολύ δραστικό αναγωγικό μέσο (καύσιμο). Έτσι, στις κυψέλες καυσίμου υδρογόνου-οξυγόνου, επιτυγχάνονται σχετικά υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος και ισχύος ανά μονάδα βάρους, σε αποδεκτές τιμές εκφόρτισης και τάσης λειτουργίας. Ωστόσο, το υδρογόνο σαν καύσιμο παρουσιάζει δυσκολίες στο χειρισμό, την αποθήκευση και τη μεταφορά του. Το πρόβλημα αυτό γίνεται σημαντικό κυρίως για σχετικά μικρές και χαμηλής ισχύος μονάδες φορητού ή κινητού τύπου. Στις

μονάδες αυτές η χρήση υγρών καυσίμων είναι πολύ πιο ρεαλιστική.

Στη δεκαετία του 1960, κατασκευάστηκαν διάφορες εκδοχές αλκαλικών κυψελών καυσίμων (AFC) που χρησιμοποιούσαν σαν καύσιμο υγρή υδραζίνη. Η υδραζίνη είναι ηλεκτροχημικά πολύ δραστική και έτσι οι δείκτες απόδοσης των κυψελών καυσίμου είναι μεγάλοι. Ωστόσο, εκτός από το υψηλό κόστος της, έχει και ένα άλλο σημαντικό μειονέκτημα, ότι είναι εξαιρετικά τοξική. Ως εκ τούτου, η χρήση των κυψελών υδραζίνης περιορίστηκε σε ορισμένες μόνο ειδικές εφαρμογές (κυρίως στρατιωτικές). Η μεθανόλη παρουσιάζεται σαν ένα πιο ρεαλιστικό καύσιμο για τις κυψέλες καυσίμων. Η ειδική εμπεριεχόμενη ενέργεια της μεθανόλης, όταν οξειδώνεται πλήρως ηλεκτροχημικά προς CO<sub>2</sub>, είναι 0,84 Ah/g. Στις κυψέλες καυσίμου μεθανόλης πρέπει να χρησιμοποιούνται όξινα διαλύματα ηλεκτρολυτών. Τα αλκαλικά διαλύματα είναι ακατάλληλα, αφού τα αλκάλια ενώνονται με το CO<sub>2</sub> που παράγεται στο κελί και σχηματίζουν αδιάλυτα ανθρακικά άλατα. Τα πρώτα εργαστηριακά μοντέλα κυψελών μεθανόλης – αέρα κατασκευάστηκαν στις αρχές του 1960 (Grimes et al., 1961). Δεδομένου όμως ότι στις κυψέλες αυτές χρησιμοποιούντο μεγάλες ποσότητες ακριβών καταλυτών λευκοχρύσου, η έρευνα προς την κατεύθυνση αυτή σύντομα σταμάτησε και ξανάρχισε μετά από πολλά χρόνια.

Οι περισσότεροι τύποι και μοντέλα κυψελών καυσίμου που ήταν γνωστά μέχρι το 1960 έχουν συμπεριληφθεί σε μονογραφίες από τους E. Justi και A. Winsel (1962) και από τον W. Vielstich (1965), καθώς και σε εγχειρίδια για κυψέλες καυσίμου που εκδόθηκαν από τον G.J. Young (1960, 1963) και τον W. Mitchell (1963).

Κατά τη διάρκεια των επόμενων δύο δεκαετιών, σημειώθηκε κάποια κάμψη του ενδιαφέροντος προς τις κυψέλες καυσίμου και οι μελέτες στο πεδίο αυτό είναι πολύ λιγότερες. Έγιναν τεχνικές και σχεδιαστικές βελτιώσεις σε μοντέλα των AFC, MCFC, και SOFC και κατασκευάστηκαν μερικές μεγάλες μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Η βασική δομή πάντως των κυψελών (σύσταση ηλεκτροδίων και ηλεκτρολυτών), καθώς και τα ειδικά χαρακτηριστικά λειτουργίας και απόδοσής τους (ανά μονάδα επιφάνειας των ηλεκτροδίων) τροποποιήθηκαν ελάχιστα κατά την περίοδο αυτή.

Σε κάποιο βαθμό, η μείωση του ενδιαφέροντος προς τις κυψέλες καυσίμου οφειλόταν στις δυσκολίες της εμπορικής εκμετάλλευσης των μέχρι τότε επιτευγμάτων. Παρά το γεγονός ότι είχε αποδειχτεί ότι ήταν δυνατή η ηλεκτροχημική οξείδωση των υδρογονανθράκων σε χαμηλές θερμοκρασίες, οι ταχύτητες των αντιδράσεων στην

πράξη ήταν πολύ χαμηλές. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα να απαιτούνται μεγάλες ποσότητες πλατίνας σαν καταλύτη για επιτάχυνση των αντιδράσεων, γεγονός που καθιστούσε τις οικονομικές προοπτικές για την εκμετάλευση των κυψελών καυσίμων πολύ φτωχές. Αν και πολλές μελέτες είχαν δείξει ότι μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν και καταλύτες χωρίς πλατίνα στις περισσότερες κυψέλες καυσίμων που κατασκευάστηκαν είχε χρησιμοποιηθεί καταλύτης πλατίνας. Έτσι ο αριθμός των εν δυνάμει ενδιαφερομένων χρηστών μειώθηκε σταδιακά για οικονομικούς λόγους και μειώθηκε αντίστοιχα η χρηματοδότηση για την ανάπτυξη των κυψελών καυσίμων. Ερευνητικές εργασίες ακαδημαϊκού χαρακτήρα, με αντικείμενο τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στους διάφορους τύπους κυψελών καυσίμων, συνεχίστηκαν καθ' όλη την περίοδο αυτή. Στόχος των εργασιών αυτών ήταν να βρεθούν τρόποι αύξησης της ταχύτητας και της απόδοσης των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια των κυψελών καυσίμων, κυρίως με αύξηση της ενεργότητας των καταλυτών. Μελετήθηκαν οι αντιδράσεις τόσο στο ηλεκτρόδιο οξυγόνου (αέρα) όσο και στο ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Επίσης μελετήθηκαν τα χαρακτηριστικά της ηλεκτροχημικής οξείδωσης της μεθανόλης μεκαταλύτες πλατίνας. Όλες αυτές οι εργασίες, καθώς και αυτή των Grubb και Niedrach που αναφέρθηκε παραπάνω, σχετικά με τη δυνατότητα οξείδωσης υδρογονανθράκων σε χαμηλή θερμοκρασία, οδήγησαν στην ανάπτυξη ενός νέου κλάδου της ηλεκτροχημικής επιστήμης, την ηλεκτροκατάλυση.

### **1.1.5 Η περίοδος μετά το 1990**

Γύρω στα μέσα της δεκαετίας του 1980, εκτός από την εργασία προς την οικοδόμηση ισχυρών μονάδων για αποδοτικότερης παραγωγής ενέργειας στο δίκτυο, μια δεύτερη εφαρμογή κυψελών καυσίμου εμφανίστηκε διακρίνονται, η οικοδόμηση αυτόνομων πηγές ενέργειας μέσης ή μικρής δυναμικότητας. Αυτές οι πηγές που προορίζονται για εφαρμογές όπου η σύνδεση με το δίκτυο ενέργειας είναι απρόσιτη, όπως σε μέσα μεταφοράς, σε φορητές συσκευές, και σε απομακρυσμένους χρήστες. Η κυψέλη καυσίμου σαν όρος άρχισε να χάνει την αρχική της σημασία ως μια ηλεκτροχημική πηγή ενέργειας που λειτουργεί με φυσικό καύσιμο και απέκτησε τη σημασία μιας ηλεκτροχημικής πηγής ενέργειας που, σε αντίθεση με κοινές μπαταρίες λειτουργεί συνεχώς εφ' όσον τα αντιδραστήρια, ένα αναγωγικό μέσο (το καύσιμο), και ένα

οξειδωτικό παρέχονται. Η πρώτη εφαρμογή αυτού του είδους της εργασίας ήταν στις κυψέλες καυσίμου υδρογόνου-οξυγόνου που χρησιμοποιείται για να τροφοδοτήσει τον εξοπλισμό του επανδρωμένου διαστημόπλοιου Apollo και Gemini. Κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1960, η DuPont άρχισε την ανάπτυξη ενός νέου πολυμερικού ανταλλαγής ιόντων μεμβράνης στην αγορά ως Nafion®. Αυτό είχε μια δραματική επίδραση στην περαιτέρω ανάπτυξη των κυψελών καυσίμου, ιδιαίτερα για εφαρμογές του δεύτερου τύπου. Ήταν σύντομα προφανές ότι αυτή η μεμβράνη θα μπορούσε να βοηθήσει να ενισχύσει σε μεγάλο βαθμό τα χαρακτηριστικά και η διάρκεια ζωής των σχετικά μικρών κυψελών καυσίμου. Την ίδια στιγμή, επιτεύχθηκε η σημαντικά χαμηλότερη χρήση καταλύτη πλατίνας στα ηλεκτρόδια των κυψελών με αποτέλεσμα τη μείωση του κόστους κατασκευής των εν λόγω κυψελών καυσίμου. Οι εξελίξεις αυτές προκάλεσαν το ενδιαφέρον των δυνητικών χρηστών κυψελών καυσίμου. Ξεκινώντας στα μέσα της δεκαετίας του 1980, οι δημοσιευμένες εργασίες σε κυψέλες καυσίμου με μεμβράνες αυξήθηκαν γρήγορα. Αυτή η έξαρση οδηγείται από διάφορους παράγοντες, ένας από τους οποίους ήταν η ατμοσφαιρική ρύπανση που προκαλείται από την αύξηση του πληθυσμού των αυτοκινήτων σε μεγάλες πόλεις σε όλο τον κόσμο. Αυτή η κατάσταση που προκαλείται από τη νομοθεσία όπου σε ορισμένα σημεία, όπως στην Καλιφόρνια, που απαιτείται η εισαγωγή ενός ορισμένου αριθμού οχημάτων μηδενικής ρύπανσης. Μεγάλες αυτοκινητοβιομηχανίες σε όλο τον κόσμο άρχισαν σοβαρές προσπάθειες για την ανάπτυξη διαφορετικών εκδόσεων των ηλεκτρικών αυτοκινήτων και συναφών εγκαταστάσεων ενέργειας που βασίζονται σε μπαταρίες αποθήκευσης και κυψέλες καυσίμου. Ένας άλλος παράγοντας που συμβάλλει στο αυξανόμενο ενδιαφέρον σε κυψέλες καυσίμου ήταν μια μεγάλη αύξηση στον αριθμό των διαφορετικών τύπων φορητών ηλεκτρονικών συσκευών (π.χ. κινητά τηλέφωνα, φορητοί υπολογιστές). Μια ανάγκη που διαμορφώθηκε προκειμένου να αυξηθεί δραστικά ο χρόνος λειτουργίας αυτών των συσκευών και να αντικατασταθούν οι κοινές μπαταρίες από τις πηγές ηλεκτρικής ενέργειας υψηλής χωρητικότητας. Όλοι αυτοί οι παράγοντες οδήγησαν σε πολύ μεγάλη αύξηση στον αριθμό των μελετών που διεξήχθησαν στον τομέα αυτό, και μπορεί κανείς να μιλήσει με ασφάλεια από την έναρξη της δεύτερης έκρηξης στο κελί R & D καυσίμων. Η μεγαλύτερη πρόοδος σημειώθηκε στον τομέα της μεμβράνης. Κυψέλες καυσίμου με μεμβράνες σήμερα διαφέρουν πολύ από τα πρότυπα της 1960 όσον αφορά το σχεδιασμό και τα χαρακτηριστικά τους. Βελτιωμένες κυψέλες καυσίμου με μεμβράνη, μεσαίου μεγέθους ισχύος εξόδου χρησιμοποιούνται ευρέως και



παράγονται σε μεγάλη εμπορική κλίμακα. Η πρόοδος στον τομέα των κυψελών καυσίμου υδρογόνου-οξυγόνου με μεμβράνη οδήγησε στην ανάπτυξη των κυψελών καυσίμου ενός νέου τύπου, κυψέλες καυσίμου άμεσης μεθανόλης ( DMFCs ), στις οποίες μεθανόλη οξειδώνεται άμεσα . Αντικαθιστά σαν πιο βολικό υγρό καύσιμο το υδρογόνο, ένα καύσιμο το οποίο είναι ακατάλληλο για χρήση, την αποθήκευση και τη μεταφορά.

Επί του παρόντος, η μεθανόλη θεωρείται ως ένα πολλά υποσχόμενο καύσιμο για μελλοντικά ηλεκτρικά αυτοκίνητα. Δύο τρόποι χρήσης μεθανόλης υφίστανται αυτής της άμεσης οξείδωσης του σε DMFCs και πριν από τη μετατροπή του στην τεχνική υδρογόνου και τη χρήση αυτού του υδρογόνου σε PEMFCs υδρογόνου-οξυγόνου . Καθένα από αυτά έχει ελλείψει και προβλήματα. Τα στοιχεία απόδοσης της κυψέλης για DMFCs εξακολουθούν να είναι πολύ χαμηλά για τη χρήση της σε ένα ηλεκτρικό αυτοκίνητο. Εργαστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με την προηγούμενη μετατροπή χρειάζονται πολύπλοκο και ογκώδες πρόσθετο εξοπλισμού. Πρόσθετες δυσκολίες προκύπτουν, αφού η τεχνική υδρογόνου περιέχει πάντα ίχνη μονοξειδίου του άνθρακα, το οποίο επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τους καταλύτες πλατίνας που χρησιμοποιούνται σε PEMFCs. Η σημερινή εξέλιξη της DMFCs βασίζεται σε μεγάλο βαθμό στα αποτελέσματα που λαμβάνονται από την ανάπτυξη των PEMFCs . Παρόμοια προβλήματα πρέπει να επιλυθούν, ιδιαίτερα εκείνες που συνδέονται με τη μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων και με καταλύτες για τα ηλεκτρόδια. Επιπλέον, κάθε τύπος έχει τα δικά της προβλήματα . Εκτός από τον μεγάλο όγκο της έρευνας και του σχεδιασμού εργασίας για PEMFCs και DMFCs, πολλές μελέτες για τη βελτίωση της υψηλής θερμοκρασίας κυψελών καυσίμου, και κελιά καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη MCFCs, έχουν διεξαχθεί από το 1990. Μια έντονη αύξηση του αριθμού της δύναμης μονάδων με βάση MCFCs παρατηρήθηκε μεταξύ 2003 και 2005. Ο όγκος των εργασιών σχετικών με τις αλκαλικές κυψέλες καυσίμου έχει μειωθεί σημαντικά από τα τέλη της δεκαετίας του 1980. Όσον αφορά PAFCs, η πρόσφατη βιβλιογραφία έχει δείξει σχεδόν καμία ένδειξη για έρευνα σε αυτόν τον τομέα.

Στο παρακάτω σχήμα 1.7 παρουσιάζεται συνοπτικά η ιστορική εξέλιξη των κυψελών καυσίμων.



Σχήμα 1.7 Ιστορική εξέλιξη των κυψελών καυσίμου

## 1.2 Είδη κυψελών καυσίμου

Η βασική διάκριση των κυψελών καυσίμου γίνεται ανάλογα με το είδος του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν, μιας και αυτός καθορίζει πολλά από τα λειτουργικά χαρακτηριστικά τους, όπως τη θερμοκρασία λειτουργίας, τον απαιτούμενο καταλύτη, το καύσιμο που θα χρησιμοποιηθεί και τον απαιτούμενο βαθμό επεξεργασίας του καυσίμου. Τα χαρακτηριστικά αυτά καθορίζουν και τις εφαρμογές για τις οποίες μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο κάθε τύπος κυψέλης. Διακρίνονται έξι διαφορετικά είδη κυψελών καυσίμου:

- Κυψέλες μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (Proton Exchange Membrane Fuel Cells-PEMFCs)
- Αλκαλικές κυψέλες καυσίμων (Alkaline Fuel Cells- AFCs)
- Κυψέλες φωσφορικού οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cells-PAFCs)
- Κυψέλες τηγμένων ανθρακικών αλάτων (Molten Carbonates Fuel Cells-MCFCs)
- Κυψέλες στερεών οξειδίων (Solid Oxide Fuel Cells-SOFCs)
- Κυψέλες άμεσης μεθανόλης (Direct Methanol Fuel Cells- DMFCs)

Ένας άλλος διαχωρισμός των κυψελών καυσίμου γίνεται με βάση τη θερμοκρασία λειτουργίας τους,σε:

- Κυψέλες χαμηλής θερμοκρασίας, όπως οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC), οι κυψέλες μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) και οι κυψέλες άμεσης μεθανόλης (DMFCs).
- Κυψέλες μέσης θερμοκρασίας, όπως οι κυψέλες φωσφορικού οξέος (FAFCs)
- Κυψέλες υψηλής θερμοκρασίας, όπως οι κυψέλες στερεών οξειδίων (SOFCs) και οι κυψέλες τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFCs).

Οι κυψέλες χαμηλής και μέσης θερμοκρασίας με καύσιμο το υδρογόνο λειτουργούν γενικά σε θερμοκρασίες μέχρι περίπου 200°C, μιας και ο ατμός στις υψηλές θερμοκρασίες προκαλεί γρήγορη υποβάθμιση του υλικού του ηλεκτρολύτη τους. Στις κυψέλες αυτές όλο το καύσιμο πρέπει να μετατραπεί σε καθαρό υδρογόνο πριν την είσοδό του στην κυψέλη καυσίμου, διότι ο καταλύτης που χρησιμοποιείται (κυρίως πλατίνα) δηλητηριάζεται έντονα από το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και επομένως το υδρογόνο που εισέρχεται στην κυψέλη πρέπει να είναι καθαρό. Αντίθετα, στις κυψέλες

καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας, το CO και ακόμα και υδρογονάνθρακες (π.χ. CH<sub>4</sub>), δεν προκαλούν πρόβλημα αφού μπορούν να αναμορφωθούν εσωτερικά σε υδρογόνο ή ακόμα και να οξειδωθούν απευθείας.

Τέλος μια άλλη διάκριση των κυψελών καυσίμου γίνεται με βάση το καύσιμο που χρησιμοποιείται. Διακρίνουμε κυψέλες που χρησιμοποιούν μη υδρογονούχα καύσιμα, όπως:

- Κυψέλες άμεσης μεθανόλης (DirectMethanolFuelCells - DMFCs), που χρησιμοποιούν σαν καύσιμο την μεθανόλη χωρίς προηγούμενη επεξεργασία, και
- Κυψέλες άνθρακα (Direct Carbon Fuel Cells – DCFCs), που χρησιμοποιούν άνθρακα σαν καύσιμο στην άνοδο, χωρίς ενδιάμεσο στάδιο αεριοποίησης.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι κυριότεροι τύποι κυψελών καυσίμου και περιγράφονται τα κύρια χαρακτηριστικά τους.

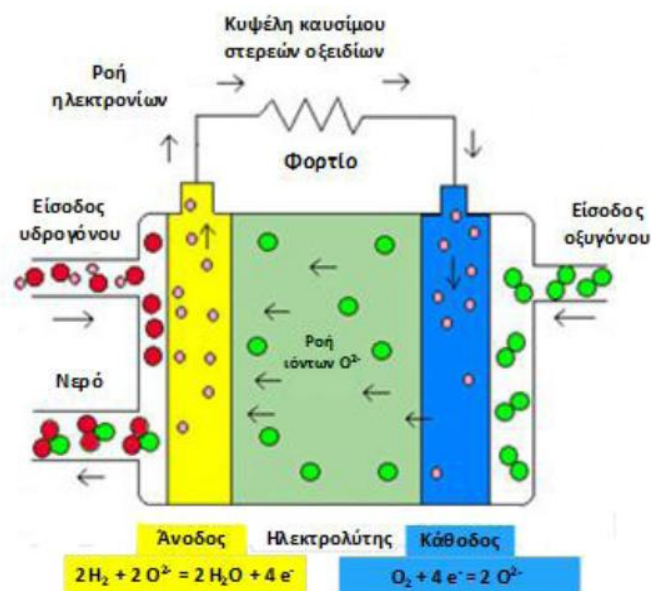
Για τις κυψέλες PEMFCs με καύσιμο υδρογόνο θα γίνει εκτενέστερη περιγραφή στο δεύτερο κεφάλαιο.

### **1.2.1 Κυψέλες Καυσίμου Στερεών Οξειδίων (Solid Oxide Fuel Cell – SOFC)**

Οι SOFCs είναι κυψέλες καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας, οι οποίες λειτουργούν στην περιοχή των 600-1000°C και μαζί με τις κυψέλες καυσίμου PEM προσελκύουν το μεγαλύτερο ερευνητικό ενδιαφέρον. Διαθέτουν στερεό ηλεκτρολύτη ο οποίος έχει τη δυνατότητα να άγει αποτελεσματικά τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα στις υψηλές θερμοκρασίες, στην προκειμένη περίπτωση τα ανιόντα O<sup>2-</sup>. Όσον αφορά τις επιφάνειες της ανόδου και της καθόδου, αυτές κατασκευάζονται πορώδεις έτσι ώστε να διατηρούν μεγάλες επιφανειακές περιοχές για την αποθήκευση φορτίου και να προσδίδουν στην κυψέλη υψηλή χωρητικότητα χάρη στο φαινόμενο ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας (double-layer charge effect). Η τιμή της χωρητικότητας αυτής παίζει σημαντικό ρόλο στη βραχυπρόθεσμη μεταβατική ευστάθεια των κυψελών.

Να σημειωθεί ότι σε αντίθεση με τις PEMFC όπου το νερό παράγεται στην κάθοδο, στις SOFC το νερό παράγεται στην άνοδο. Χάρη στις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, οι κυψέλες καυσίμου SOFC έχουν ιδιαίτερα υψηλή απόδοση (έως και 60%), διαθέτουν ευελιξία όσον αφορά την επιλογή καυσίμου ενώ επίσης υψηλοί ρυθμοί αντιδράσεων μπορούν να επιτευχθούν χωρίς να είναι απαραίτητη η χρήση ακριβών καταλυτών. Αέρια καύσιμα όπως το φυσικό αέριο μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας ή να αναμορφωθούν στο εσωτερικό της, χωρίς την ανάγκη χρήσης μιας ξεχωριστής μονάδας.

Ακόμη, η λειτουργία τους σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας καθιστά τις SOFC ελκυστικές για εφαρμογές συμπαραγωγής ενέργειας (Combined Heat and Power applications – CHP), παράγοντας ταυτόχρονα ηλεκτρισμό και/ή θερμότητα με πολύ υψηλές αποδόσεις. Στα πλεονεκτήματα των κυψελών SOFC συμπεριλαμβάνεται επίσης η χρήση στερεού ηλεκτρολύτη η οποία απλοποιεί τη σχεδίαση του συστήματος μιας και τα προβλήματα διάβρωσης και διαχείρισης που σχετίζονται με υγρούς ηλεκτρολύτες εξαλείφονται. Για τους παραπάνω λόγους οι κυψέλες καυσίμου SOFC αποτελούν αρκετά καλές επιλογές για χρήση σε στατικές εφαρμογές. Από την άλλη πλευρά, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας ο χρόνος εκκίνησης των κυψελών SOFC είναι αρκετά μεγάλος, ενώ εγείρονται επίσης ζητήματα ασφαλείας. Τέλος, τα κεραμικά υλικά από τα οποία κατασκευάζονται οι κυψέλες αυτές είναι δύσκολο να κατεργασθούν και επομένως είναι ακριβά στην επεξεργασία ενώ απαιτείται η χρήση επιπλέον εξοπλισμού συγκριτικά με άλλους τύπους κυψελών όπως προθερμαντές αέρα και καυσίμου.

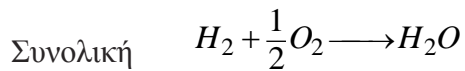
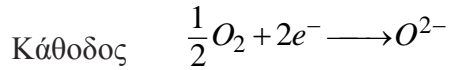
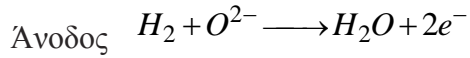


Σχήμα 1.8 Σχηματικό διάγραμμα και χημικές αντιδράσεις κελιού καυσίμου SOFC

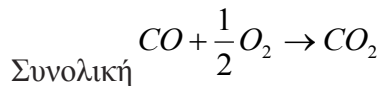
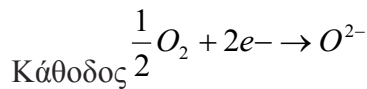
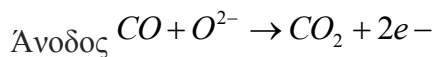
Μια σημαντική παράμετρος που επηρεάζει την αξιοπιστία λειτουργίας των κελιών καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη σε μεγάλο βαθμό (και μερικές φορές το κόστος κατασκευής τους) είναι οι διασυνδέσεις που απαιτούνται για να συνδυαστούν τα μεμονωμένα κύτταρα σε μια συστοιχία. Αυτές πρέπει να είναι χημικά επαρκώς σταθερές ως προς τις οξειδωτικές δράσεις στο εσωτερικό των κυψελών καυσίμου, και ανθεκτικές από τυχόν χημικών αλληλεπιδράσεων με τα δραστικά υλικά επί των ηλεκτροδίων. Υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αντιδραστικό

καύσιμο σε SOFCs.

Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν σε αυτές τις κυψέλες καυσίμου στην περίπτωση που το καύσιμο είναι υδρογόνο όπως φαίνεται στο σχήμα 1.8:



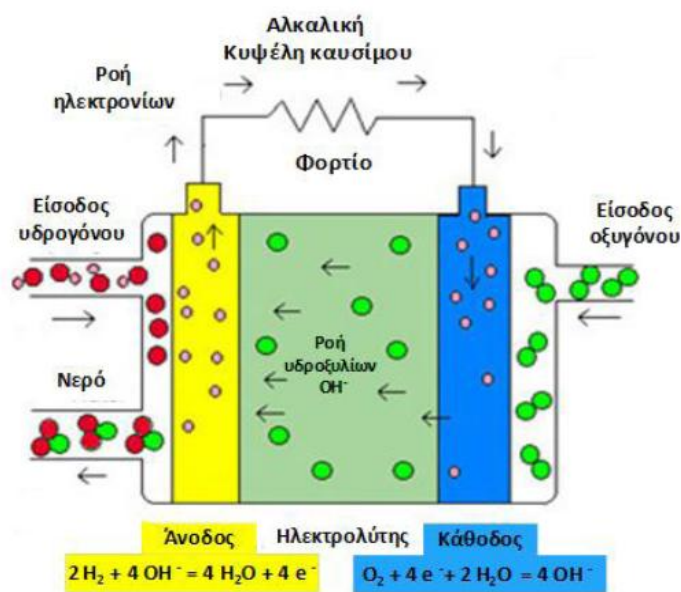
Και στην περίπτωση που το καύσιμο είναι μονοξείδιο του άνθρακα CO:



### 1.2.2 Αλκαλικές Κυψέλες Καυσίμου (Alkaline Fuel Cell – AFC)

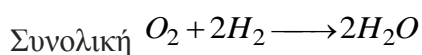
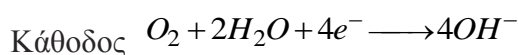
Στις αλκαλικές κυψέλες καυσίμου AFC το κύριο χαρακτηριστικό είναι ότι ο ηλεκτρολύτης είναι αλκαλικό διάλυμα, συνήθως υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) ή υδροξείδιο του καλίου (KOH). Παράμετροι όπως η θερμοκρασία, η πίεση και η δομή των ηλεκτροδίων μπορεί να διαφέρουν πολύ ανάμεσα σε διαφορετικά σχέδια, αν και συνήθως οι θερμοκρασίες λειτουργίας είναι κάτω των 100°C ενώ οι πιέσεις μπορεί να είναι αρκετά υψηλές. Γενικά, στις κυψέλες αυτές τα μετακινούμενα ιόντα είναι ανιόντα υδροξυλίου τα οποία αντιδρούν στην άνοδο με το υδρογόνο απελευθερώνοντας ενέργεια και ηλεκτρόνια και παράγοντας νερό, ενώ στην κάθοδο το οξυγόνο αντιδρά με τα ηλεκτρόνια που έρχονται από το ηλεκτρόδιο και το νερό στον ηλεκτρολύτη σχηματίζοντας νέα ανιόντα OH-. Για να ξεπεραστεί το πρόβλημα των αργών ρυθμών αντιδράσεων λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών χρησιμοποιούνται πορώδη ηλεκτρόδια εμποτισμένα με καταλύτη από πλατίνα. Οι κυψέλες καυσίμου AFC έχουν κάποια σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι άλλων τύπων κυψελών καυσίμου. Το πρώτο σημαντικό πλεονέκτημα είναι ότι η υπέρταση ενεργοποίησης στην κάθοδο είναι γενικώς μικρότερη από την αντίστοιχη σε έναν όξινο ηλεκτρολύτη, το οποίο είναι η σημαντικότερη πηγή απωλειών τάσης στις χαμηλής θερμοκρασίας κυψέλες καυσίμου.

Επιπλέον, η αναγωγή του οξυγόνου διεξάγεται πιο γρήγορα σε ένα αλκαλικό σύστημα, το οποίο επιτρέπει στις AFCs να έχουν αρκετά υψηλές τάσεις λειτουργίας. Τέλος, η δυνατότητα χρήσης υδροξειδίου του καλίου ως ηλεκτρολύτη καθιστά το κόστος του αρκετά χαμηλό, ενώ η κατασκευή των ηλεκτροδίων μπορεί επίσης να γίνει με φθηνά υλικά. Οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου AFC χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά στη διαστημική αποστολή Apollo σημειώνοντας σημαντική επιτυχία και προσελκύοντας μεγάλο ενδιαφέρον για περαιτέρω έρευνα. Ωστόσο, στη συνέχεια ζητήματα όπως το κόστος, η αξιοπιστία, η ευκολία χρήσης και η ασφάλεια δεν κατάφεραν να επιλυθούν αποτελεσματικά, με αποτέλεσμα το ενδιαφέρον να μετατοπιστεί προς τις κυψέλες καυσίμου PEM. Πλέον, το μεγαλύτερο ίσως πρόβλημα που αντιμετωπίζει η ανάπτυξη κυψελών AFC είναι ότι η παροχή αέρα και καυσίμου πρέπει να μην περικλείει ποσότητες CO<sub>2</sub>, διότι αυτό αντιδράει με τον ηλεκτρολύτη οδηγώντας στη διάβρωσή του και μειώνοντας ταυτόχρονα την απόδοση του κελιού.



Σχήμα 1.9 Αντιδράσεις και ροή φορτίου σε κελί καυσίμου αλκαλικού ηλεκτρολύτη AFC.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο κελί καυσίμου Αλκαλικού ηλεκτρολύτη είναι:



### 1.2.3 Κυψέλες Καυσίμου Φωσφορικού Οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cell – PAFC)

Οι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος PAFC διαθέτουν ως ηλεκτρολύτη υγρό φωσφορικό οξύ με τη δυνατότητα να άγει τα πρωτόνια υδρογόνου, ενώ η λειτουργία και οι αντιδράσεις που διεξάγονται είναι παρόμοιες με αυτές στις κυψέλες PEM.

Όπως και στις κυψέλες PEM, ως καταλύτης χρησιμοποιείται πλατίνα (Pt) ή κράματα πλατίνας ο οποίος τοποθετείται στο εσωτερικό των δύο ηλεκτροδίων. Χάρη στη χρήση καταλύτη και στη σχετικά υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας (150-220°C) οι ρυθμοί διεξαγωγής των αντιδράσεων διατηρούνται σε ικανοποιητικά υψηλά επίπεδα.

Η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου PAFC ήταν η πρώτη που αξιοποιήθηκε εκτενώς εμπορικά και συνεχίζει να χρησιμοποιείται ευρύτατα. Πλεονεκτήματα που παρουσιάζει συγκριτικά με τα άλλα είδη κυψελών είναι ότι είναι ανεκτική στο  $CO_2$  που μπορεί να υπάρχει στο καύσιμο και το οξειδωτικό ενώ επίσης παρουσιάζει πολύ μεγάλη αξιοπιστία. Από την άλλη, η απόδοσή της είναι μικρότερη ενώ υπάρχει ανάγκη για αύξηση της πυκνότητας ισχύος και μείωση του κόστους τους.

### 1.2.4 Κυψέλες Καυσίμου Τήγματος Ανθρακικών Αλάτων (Molten Carbonate Fuel-Cell - MCFC)

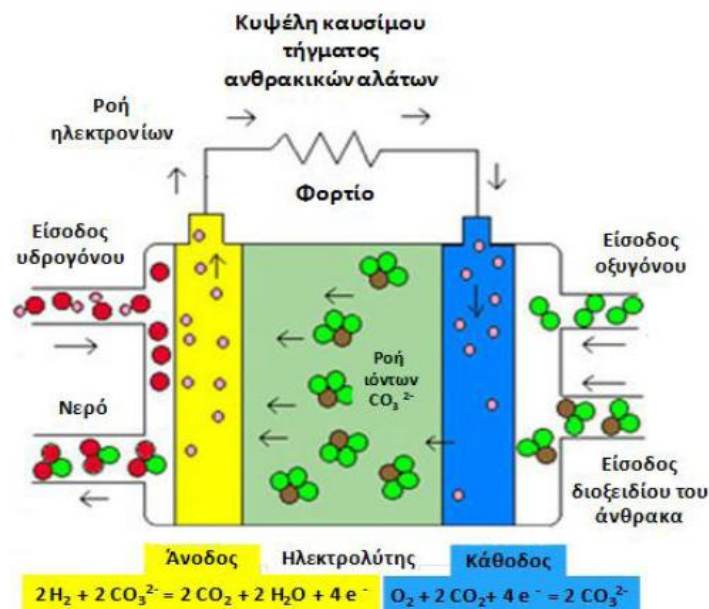
Οι κυψέλες καυσίμου MCFCs χρησιμοποιούν τήγματα ανθρακικών αλάτων των αλκαλικών μετάλλων για ηλεκτρολύτη και καταλύτη χαμηλού κόστους από νικέλιο. Λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες, της τάξης των 600°C - 700°C, όπου το τήγμα είναι πολύ καλός αγωγός των ανθρακικών ανιόντων  $CO_3^{2-}$ . Η διαδικασία λειτουργίας έχει ως εξής. Στην κάθοδο, οξυγόνο και διοξείδιο του άνθρακα ενώνονται με τα ηλεκτρόνια που φθάνουν από την άνοδο σχηματίζοντας ανιόντα  $CO_3^{2-}$ . Τα ιόντα αυτά ταξιδεύουν διαμέσου του ηλεκτρολύτη προς την άνοδο, όπου αντιδρούν με το υδρογόνο παράγοντας νερό, διοξείδιο του άνθρακα και ταυτοχρόνως απελευθερώνοντας ηλεκτρόνια. Τέλος, τα ηλεκτρόνια αυτά εισέρχονται στο εξωτερικό κύκλωμα που συνδέει την κυψέλη με το τροφοδοτούμενο φορτίο παράγοντας ηλεκτρισμό και φθάνουν εκ νέου στην κάθοδο.

Όπως και οι κυψέλες καυσίμου SOFC, οι κυψέλες MCFC διακρίνονται για την ευελιξία όσον αφορά την επιλογή καυσίμου, για το χαμηλό κόστος του καταλύτη και για την υψηλή τους απόδοση τόσο σε κανονική λειτουργία όσο και σε εφαρμογές CHP. Ως καύσιμο μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο υδρογόνο όσο και αέριοι υδρογονάνθρακες



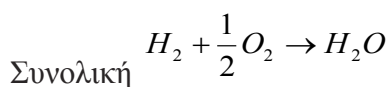
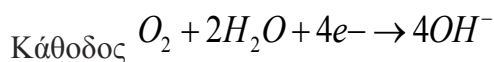
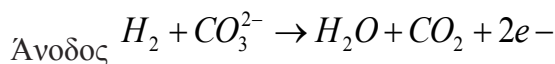
(φυσικό αέριο, μεθάνιο ή αλκοόλη), όπου σε αντίθεση με τις κυψέλες PEMFC, το CO δεν είναι δηλητήριο για τον ηλεκτρολύτη και μπορεί να ενεργήσει ως καύσιμο. Η συνήθης ηλεκτρική απόδοση λειτουργίας τους είναι 50-55%, ενώ σε εφαρμογές CHP η ολική απόδοση μπορεί να φτάσει τιμή έως και 90%.

Στα μειονεκτήματα των κυψελών MCFC περιλαμβάνονται η υψηλή διαβρωτικότητα του τμήματος του ηλεκτρολύτη, τα σχετικά ακριβά υλικά κατασκευής του και η σχετικά γρήγορη υποβάθμισή του. Επίσης, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας έχουν μεγάλο χρόνο εκκίνησης και για τον λόγο αυτόν ενδείκνυνται για χρήση σε μεγάλης κλίμακας στατικές και συνεχείς εφαρμογές παραγωγής ενέργειας, οι οποίες μπορούν να φτάσουν και την τάξη των MW.



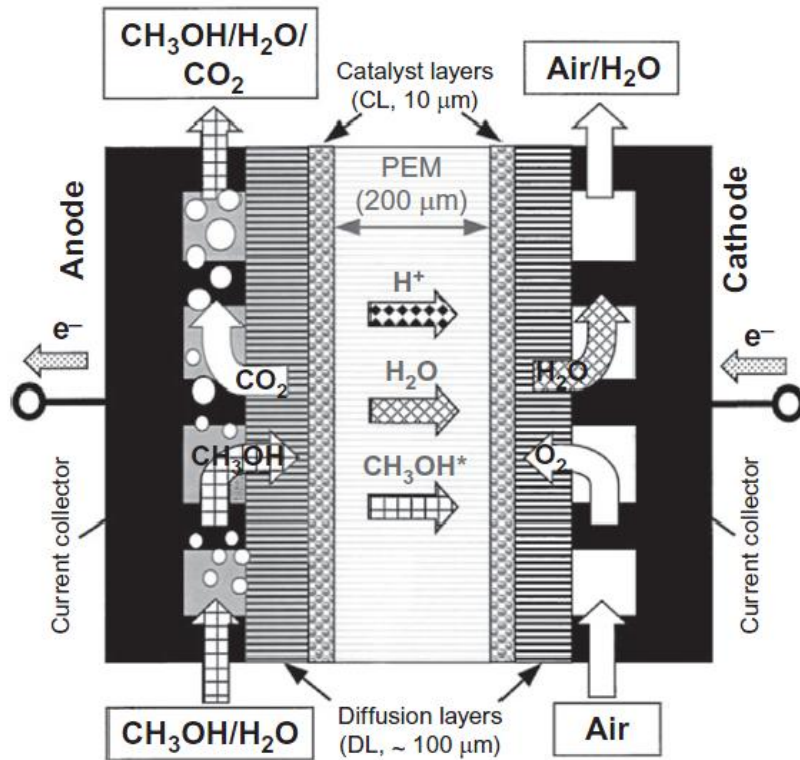
Σχήμα 1.10 Σχηματικό διάγραμμα και χημικές αντιδράσεις κελιού καυσίμου MCFC.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο κελί καυσίμου τμήματος ανθρακικών αλάτων MCFC είναι:



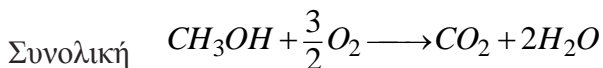
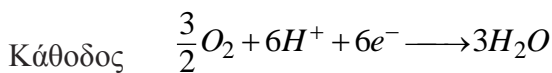
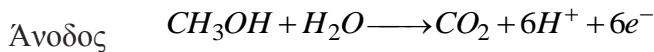
### 1.2.5 Κυψέλες καυσίμου άμεσης μεθανόλης (Direct Methanol Fuel Cell DMFC)

Η μεθανόλη είναι ένα πολλά υποσχόμενο είδος καυσίμου για τις κυψέλες. Είναι σημαντικά πιο άνετη και λιγότερο επικίνδυνη από ότιτο αέριο υδρογόνο. Τα πλεονεκτήματα αυτά της μεθανόλης είναι ιδιαίτερα σημαντικά για εφαρμογές σε κινητούς σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, και πιο συγκεκριμένα, μικρές κυψέλες καυσίμου χαμηλής ισχύος προοριζόμενες για φορητές ηλεκτρονικές συσκευές μικρής ισχύος (π.χ., προσωπικοί υπολογιστές και κινητά τηλέφωνα). Σε αντίθεση με τα προϊόντα πετρελαίου καιάλλα οργανικά είδη καυσίμων, η μεθανόλη έχει μια μάλλον υψηλή ηλεκτροχημική δραστηριότητα. Συγκεκριμένα η ενεργειακή περιεκτικότητά της είναι σεπερίπου 6kWh/kg, αν και χαμηλότερο από εκείνο της βενζίνης (10kWh /kg), εξακολουθεί να είναι αρκετά ικανοποιητική. Γιατο λόγο αυτό, ακόμη και η χρήση της σε κυψέλες καυσίμου σε ηλεκτρικά οχήματα συζητείται ευρέως σήμερα.Υπάρχουν δύο τρόποι γιατη αξιοποίηση της μεθανόλης σαν καύσιμο σε κυψέλες καυσίμου: μέσω προηγούμενης απόσπασης του υδρογόνου που περιέχει και χρησιμοποίησης του στη συνέχεια σε κυψέλη καυσίμου PEM και με άμεση ανοδική οξείδωσή της στα ηλεκτρόδια της κυψέλης καυσίμου (κυψέλης καυσίμου άμεσης μεθανόλης, DMFC). Η πρώτη επιλογή προϋποθέτει επιπρόσθετο εξοπλισμό για την παραγωγή υδρογόνου από την μεθανόλη και τον μετέπειτα καθαρισμό του παραχθέντος υδρογόνου, πράγμα που είναι απαραίτητο προκειμένου αυτό να χρησιμοποιηθεί σε κυψέλη PEMFC. Η δεύτερη δυνατότητα είναι περισσότερο ελκυστική, αλλά εμπεριέχει ορισμένες δυσκολίες που σχετίζονται με την σχετικά αργή ανοδική οξείδωση της μεθανόλης ακόμη και σε εξαιρετικά δραστικά ηλεκτρόδια λευκοχρύσου (Pt).



Σχήμα 1.11 Σχηματικό διάγραμμα κυψέλης καυσίμου άμεσης μεθανόλης (DMFC)

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο κελί καυσίμου άμεσης μεθανόλης (DMFC) είναι:

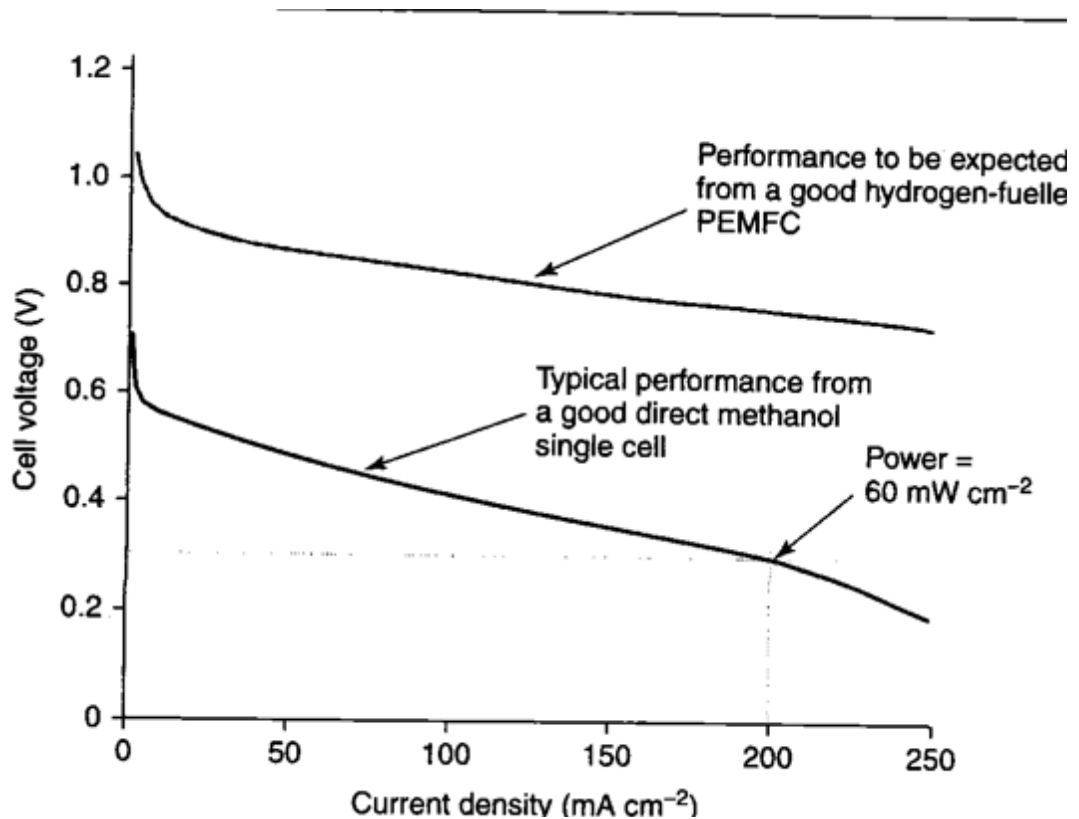


Το βασικό πλεονέκτημα των κυψελών καυσίμου μεθανόλης - οξυγόνου (DMFCs) με μεμβράνες αγωγής πρωτονίων, σε σχέση με τις αντίστοιχες κυψέλες καυσίμου υδρογόνου-οξυγόνου (PEMFCs), βρίσκεται στη χρήση ενός πιο εύχρηστου υγρού καυσίμου αντί του υδρογόνου, το οποίο σαν αέριο παρουσιάζει προβλήματα στη μεταφορά, αποθήκευση και γενικότερα στη διαχείρισή του. Αναμφίβολα, το ειδικό ενεργειακό περιεχόμενο του υδρογόνου ανά μονάδα βάρους είναι πολύ μεγαλύτερο απ'ότι αυτό της μεθανόλης, αλλά εάν συμπεριλάβουμε όλο τον απαιτούμενο εξοπλισμό για την αποθήκευση του υδρογόνου (π.χ. κύλινδροι, δοχεία για υδρίδια μετάλλων, υδρίδια μετάλλων), το ενεργειακό περιεχόμενο της μεθανόλης ανά μονάδα βάρους

αποδεικνύεται ότι είναι τρεις φορές υψηλότερο από το αντίστοιχο του υδρογόνου. Η χρήση μεθανόλης σε κυψέλες καυσίμου παρουσιάζει ορισμένες δυσκολίες που αναφέρονται παρακάτω:

- Σχετικά χαμηλή ταχύτητα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης.
- Ανάγκη να εξαλειφθεί από το σύστημα η μεγάλη ποσότητα νερού που εισάγεται μαζί με τη μεθανόλη ως ένα υδατικό διάλυμα μεθανόλης.
- Ανάγκη απομάκρυνσης του αέριου προϊόντος CO<sub>2</sub> που παράγεται στην άνοδο.
- Επειδή το σημείο βρασμού της μεθανόλης είναι περίπου 65°C, αύξηση της θερμοκρασίας με σκοπό την επιτάχυνση των αντιδράσεων στα ηλεκτρόδια είναι δυνατή μόνο με αύξηση της πίεσης στις κυψέλες.
- Διαπερατότητα της μεμβράνης από την μεθανόλη, που οδηγεί στην ανάγκη μελέτης των συνεπειών του φαινομένου αυτού.
- Τοξικότητα της μεθανόλης που απαιτεί την λήψη μέτρων για αποφυγή διαρροών αυτής και των ατμών της.

Η εμπορευματοποίηση των DMFCs έχει καθυστερήσει μέχρι σήμερα, παρά τα μεγάλα πλεονεκτήματα που διαφαίνονται, εξαιτίας της μικρής μέχρι τώρα απόδοσής τους σε σχέση με τις κλασικές κυψέλες υδρογόνου. Όπως μπορούμε να δούμε στο σχήμα 1.12, η μορφή της γραφικής παράστασης της μεταβολής του δυναμικού με την πυκνότητα ρεύματος για μια κυψέλη άμεσης μεθανόλης DMFC είναι ίδια με την αντίστοιχη κυψέλης υδρογόνου PEM, ωστόσο τα δυναμικά της κυψέλης DMFC σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας είναι αξιοσημείωτα μικρότερα από τα αντίστοιχα της κυψέλης υδρογόνου. Οι κύριοι περιορισμοί στη λειτουργικότητα των DMFCs προέρχονται από την δυσχέρεια της ανόδου στην επιτέλεση της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου, η κινητική της οποίας είναι σημαντικά αργή, όπως επίσης και από την πολύ σημαντική πτώση τάσης στην κάθοδο που παρατηρείται σε όλους τους τύπους κυψελών καυσίμου. Άλλοι σημαντικοί περιορισμοί προέρχονται όπως αναφέρθηκε και παραπάνω από τη διαρροή του καυσίμου μέσω της μεμβράνης (fuel crossover), όπου η μεθανόλη αναμιγνύεται με το νερό και φτάνει στην κάθοδο.



Σχήμα 1.12 Διάγραμμα δυναμικού / πυκνότητα ρεύματος για κυψέλη καυσίμου PEM υπό κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

### 1.3 Σύνοψη των κύριων χαρακτηριστικών λειτουργίας και απόδοσης των διαφόρων τύπων κυψελών καυσίμων.

Κατά τη διάρκεια των πολλών δεκαετιών ανάπτυξης της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου έχει ανακύψει ένας αριθμός διαφορετικών τύπων κυψελών. Οι διαφορές μεταξύ αυτών των συστημάτων προκύπτουν κυρίως από την επιλογή του υλικού που λειτουργεί σαν ηλεκτρολύτης και από τη θερμοκρασία λειτουργίας τους. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα διαφορές στη φύση των ιόντων τα οποία άγονται μέσα από τον ηλεκτρολύτη, πλην όμως η λειτουργία όλων των τύπων κυψελών καυσίμου στηρίζεται στην ίδια βασική αρχή, την οξείδωση ενός αντιδρώντος (του καυσίμου) και την αναγωγή ενός οξειδωτικού μέσου (αέρας), με αγωγή των ιόντων που δημιουργούνται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων στα οποία λαμβάνουν χώρα οι οξειδοαναγωγικές δράσεις. Η φύση των αγόμενων ιόντων καθώς και η επιλογή του καυσίμου και του οξειδωτικού μέσου καθορίζουν τις αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια. Ο πολύ σημαντικός ρόλος του ηλεκτρολύτη αντικατοπτρίζεται και από το γεγονός ότι οι πιο

κοινοί τύποι κυψελών καυσίμου παίρνουν το όνομά τους από το υλικό του ηλεκτρολύτη.

Οι βασικοί τύποι κυψελών καυσίμου (*fuel cell*) είναι:

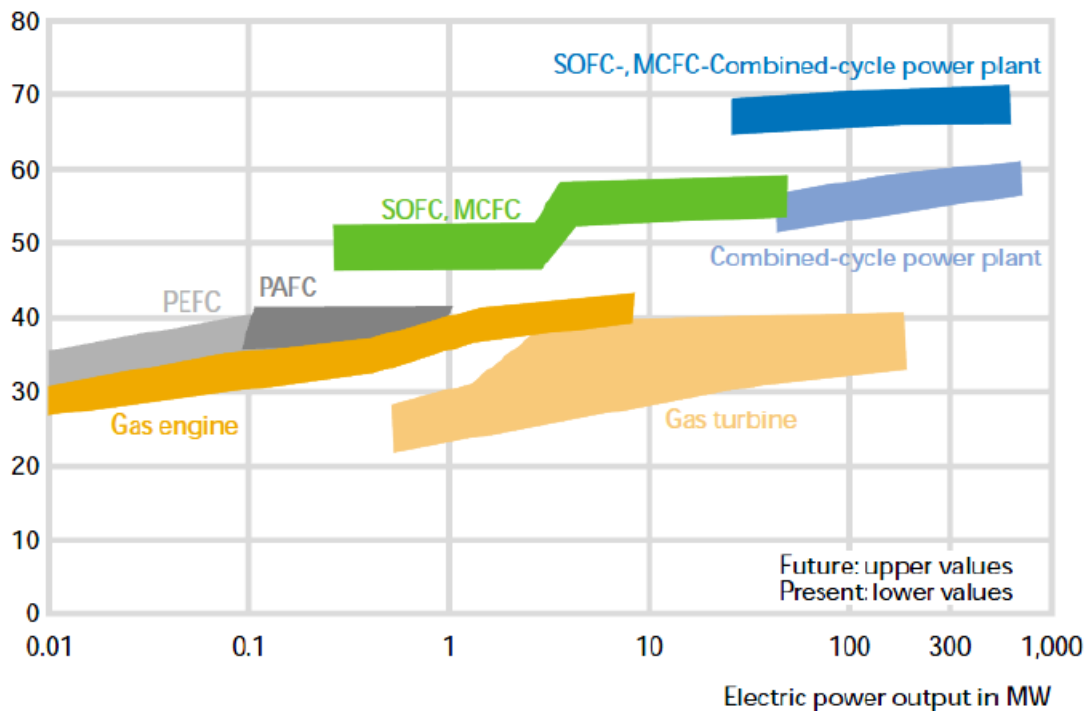
- Κυψέλες μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (Proton Exchange Membrane Fuel Cell-PEFC) επίσης γνωστές σαν Κυψέλες καυσίμου στερεού πολυμερούς (Solid Polymer Fuel Cell-SPFC)
- Αλκαλικές κυψέλες καυσίμων (Alkaline Fuel Cell- AFC)
- Κυψέλες φωσφορικού οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cell-PAFC)
- Κυψέλες τηγμένων ανθρακικών αλάτων (Molten Carbonates Fuel Cell-MCFC)
- Κυψέλες στερεών οξειδίων (Solid Oxide Fuel Cell-SOFC)
- Κυψέλες άμεσης μεθανόλης (Direct Methanol Fuel Cell- DMFC)

Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι διάφοροι τύποι κυψελών καυσίμου με τα κύρια χαρακτηριστικά λειτουργίας τους και τους μέχρι σήμερα τομείς εφαρμογών τους.

ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ						
Χαρακτηριστικά	Κυψέλες Καυσίμου Χαμηλών Θερμοκρασιών		Κυψέλες Καυσίμου Μέσων Θερμοκρασιών		Κυψέλες Καυσίμου Υψηλών Θερμοκρασιών	
	Μεμβράνης Ανταλλαγής Πρωτονίων (PEMFCs)	Μεθανόλης (DMFCs)	Αλκαλικές (AFCs)	Φωσφορικού οξέως (PAFCs)	Στερεών Οξειδίων (SOFCs)	Τήγματος Ανθρακικών Αλάτων (MCFCs)
Θερμοκρασία Λειτουργίας [°C]	60 - 80	60 - 80	100 - 150	180 - 220	750 - 1050	650
Καύσιμο	H <sub>2</sub> (Υψηλής Καθαρότητας ή Αναμορφωμένο)	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> (Αναμορφωμένο)	H <sub>2</sub> και CO (Αναμορφωμένο) και CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> και CO (Αναμορφωμένο) και CH <sub>4</sub>
Φορέας φορτίου στον ηλεκτρολύτη	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	O <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
Ευσαιθησία σε	CO > 10ppm	Απορόφηση ενδιάμεσων (CO)	CO, CO <sub>2</sub>	CO > 1% H <sub>2</sub> S > 50ppm	H <sub>2</sub> S > 1ppm	H <sub>2</sub> S > 0,5ppm
Εφαρμογές	Κίνηση, Φορητές Συσκευές, Συστήματα Ενεργειακής Εφεδρείας, Αυτονομίες		Διαστημικές και Στρατιωτικές		Συστήματα Παραγωγής και Συμπαγωγής Ενέργειας	

Πίνακας 1.1 Τύποι των κυψελών καυσίμου με τα χαρακτηριστικά λειτουργίας τους.

Επίσης στο σχήμα 1.13 παρουσιάζονται συγκριτικά οι αποδόσεις των διαφόρων τύπων κυψελών καυσίμου μαζί με τις αντίστοιχες των συμβατικών θερμικών μηχανών.



Σχήμα 1.13 Συνοπτική απόδοση των τύπων κυψελών καυσίμου και συμβατικών θερμικών μηχανών.

## 2<sup>ο</sup> Κεφάλαιο

### “ ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ (PEMFC)”

#### 2.1 Εισαγωγή

Η τεχνολογία κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) αρχικά αναπτύχθηκε από τη General Electric στις Ηνωμένες Πολιτείες τη δεκαετία του '60 για να χρησιμοποιηθεί από τη NASA στα πρώτα επανδρωμένα διαστημικά της οχήματα. Σήμερα, οι κυψέλες PEM αποτελούν ίσως τον πιο διαδεδομένο τύπο κυψελών καυσίμου έχοντας ένα πολύ ευρύ πεδίο εφαρμογών. Στα πλεονεκτήματα της χρήσης τους περιλαμβάνονται η μηδενική εκπομπή ρύπων όταν χρησιμοποιείται ως καύσιμο το υδρογόνο, η υψηλή ενεργειακή απόδοση η οποία είναι συνήθως μεγαλύτερη του 40% στην παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος, ο στερεός ηλεκτρολύτης, η μεγάλη διάρκεια ζωής της στήλης, η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας (50°C-100°C) και το γεγονός ότι λειτουργούν αθόρυβα. Για τους λόγους αυτούς, οι κυψέλες PEM χρησιμοποιούνται συχνά για την τροφοδότηση αυτοκινούμενων οχημάτων, κατοικιών και μικρών γραφείων καθώς και φορητών ηλεκτρονικών συσκευών.

Το κύριο χαρακτηριστικό των κυψελών καυσίμου PEM είναι ότι ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται ειδική μεμβράνη από πολυμερές υλικό, επιφορτισμένη με τον ρόλο της αγωγής των πρωτονίων υδρογόνου (H<sup>+</sup>), δηλαδή των μετακινούμενων ιόντων. Η αγωγιμότητα της μεμβράνης επιτυγχάνεται εξαιτίας της παρουσίας του νερού. Στις δύο πλευρές της μεμβράνης εφάπτονται τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου, εμποτισμένα με σωματίδια καταλύτη για την επιτάχυνση των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε αυτά. Έτσι, η άνοδος ο ηλεκτρολύτης και η κάθοδος διαμορφώνουν ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο με μικρό πάχος και τάση εξόδου περίπου 0.7 V, ενώ στις διάφορες εφαρμογές συνήθως συνδέονται αρκετά τέτοια κελιά σε σειρά με τη χρήση διπολικών πλακών ώστε να σχηματίσουν μια συστοιχία κελιών καυσίμου (κυψέλη) που θα παράγει την επιθυμητή τάση αθροιστικά. Ως καύσιμο χρησιμοποιείται συνήθως υδρογόνο το οποίο τροφοδοτείται απευθείας στην κυψέλη, αν και υπάρχουν και άλλες δυνατότητες επιλογής καυσίμου όπως αιθανόλη και παράγωγα βιομάζας, τα οποία προτού εισέλθουν στην κυψέλη πρέπει να αναμορφωθούν προκειμένου να εξαχθεί καθαρό υδρογόνο από αυτά. Το οξυγόνο παρέχεται συνήθως με τη μορφή αέρα.



## 2.2 Αρχές Λειτουργίας

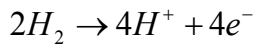
Οι κυψέλες καυσίμου μετατρέπουν αποτελεσματικά τη χημική ενέργεια ενός καυσίμου σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Μεταξύ των διαφόρων τύπων, οι κυψέλες καυσίμου ηλεκτρολύτη πολυμερικής μεμβράνης (PEMFCs) αποσπούν τη μεγαλύτερη προσοχή από την αυτοκινητοβιομηχανία και τις μικρές σταθερές εφαρμογές, λόγω της υψηλότερης ηλεκτρικής τους αποδοτικότητας, της μεγάλης πυκνότητας ισχύος και της αντοχής τους.

Σε ένα PEMFC, τα καύσιμα, συνήθως υδρογόνο και οξυγόνο από τον αέρα, συνδυάζονται ηλεκτροχημικά σε μια στερεή πολυμερή μεμβράνη, παράγοντας ηλεκτρική ενέργεια, νερό και θερμότητα. Η λειτουργία του PEMFC περιλαμβάνει μια σύνθετη επικάλυψη αλληλένδετων φυσικοχημικών διαδικασιών, οι οποίες περιλαμβάνουν ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, όπως μεταφορά ιόντων και ηλεκτρονίων, την παραγόμενη ενέργεια και τα αντιδρώντα είδη σε αέρια και υγρή φάση κατά μήκος ενός ετερογενούς μέσου. Αν και έχουν υπάρξει ελπιδοφόρα βήματα, όσον αφορά την βελτίωση της απόδοσης, της αποτελεσματικότητας και της αντοχής των PEMFCs κατά τη διάρκεια των τελευταίων τριών δεκαετιών, το απαιτούμενο επίπεδο αξιοπιστίας για λειτουργία τους σε πολύ απαιτητικές συνθήκες, με ταυτόχρονη ικανοποίηση των απαιτήσεων σε ενέργεια σε σχέση με το κόστος τους, εμποδίζει την εμπορική αξιοποίησή τους.

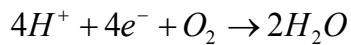
Αν και δεν είναι προφανές από την ονομασία τους, η κατηγορία αυτή κυψελών καυσίμου περιλαμβάνει μόνο τα στοιχεία που χρησιμοποιούν το υδρογόνο και το οξυγόνο σαν αντιδραστήρια. Οι κυψέλες καυσίμου μεθανόλης - οξυγόνου που χρησιμοποιούν επίσης μεμβράνη μεταφοράς πρωτονίων είναι γνωστές σαν κυψέλες καυσίμου άμεσης μεθανόλης (DMFCs). Στα στοιχεία καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFCs), η πολυμερής μεμβράνη λειτουργεί σαν ένας στερεός ηλεκτρολύτης. Η απαιτούμενη αγωγιμότητα της μεμβράνης επιτυγχάνεται εξαιτίας της παρουσίας του νερού.

Μια σχηματική αναπαράσταση ενός τυπικού PEMFC φαίνεται στο Σχήμα 2.1. Η πολυμερική μεμβράνη που θεωρείται ότι είναι καρδιά ενός PEMFC, άγει τα ιόντα του υδρογόνου και εμποδίζει την μεταφορά ηλεκτρονίων από το ένα ηλεκτρόδιο ή στρώμα καταλύτη, στο άλλο. Τα στρώματα του καταλύτη, με τα οποία είναι επικαλυμμένες οι δύο επιφάνειες της μεμβράνης και αποτελούν τα δύο ηλεκτρόδια του στοιχείου, είναι πολύπλοκες δομές, που συνήθως αποτελούνται από πολύτιμα μέταλλα, όπως πλατίνα (Pt), μενανοσωματίδια C, υποστηριζόμενα πάνω στην επιφάνεια πορώδη άνθρακα. Το δομημένο αυτό συγκρότημα παρέχει την απαραίτητη δίοδο για τη μεταφορά των αντιδραστηρίων και των προϊόντων, των

ηλεκτρονίων και των πρωτονίων προς και από τις ενεργές θέσεις, όπου λαμβάνουν χώρα οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Το ένα από τα ηλεκτρόδια όπου λαμβάνει χώρα η οξείδωση του καυσίμου αποτελεί την άνοδο του στοιχείου, και το άλλο, όπου λαμβάνει χώρα η αντίδραση αναγωγής, αποτελεί την κάθοδο. Εάν χρησιμοποιείται υδρογόνο σαν καύσιμο, αυτό οξειδώνεται στην άνοδο απελευθερώνοντας πρωτόνια  $H^+$  και ηλεκτρόνια, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Τα παραγόμενα πρωτόνια μεταφέρονται από την άνοδο στην κάθοδο μέσω της μεμβράνης και τα ηλεκτρόνια μέσω ενός εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος. Στο στρώμα του καταλύτη της καθόδου, τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια, μέσω μιας εξώθερμης αντίδρασης με το οξυγόνο, αντιδρούν σχηματίζοντας νερό, όπως περιγράφει η παρακάτω αντίδραση αναγωγής:

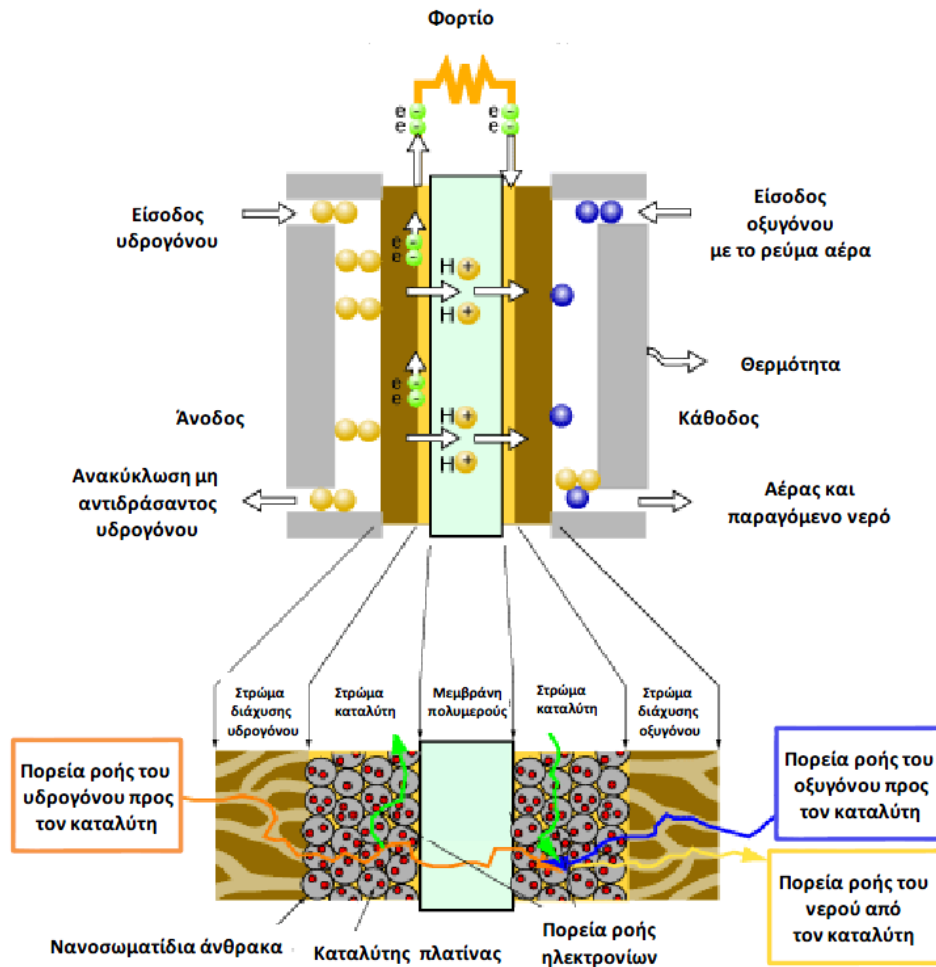


Για τη διανομή του αερίου υδρογόνου και οξυγόνου κατά μήκος των ηλεκτροδίων, καθώς επίσης και για να κλείνει το κύκλωμα για την ροή των ηλεκτρονίων, η μεμβράνη και τα ηλεκτρόδια συμπιέζονται μεταξύ δύο πλακών από γραφίτη, στον οποίο έχουν χαραχτεί κανάλια ροής αερίου και ενός πορώδους μέσου, κατασκευασμένου από άνθρακα (στρώμα διαχύσεως αερίου GDL, Gas Diffusion Layer), δίπλα στο στρώμα του καταλύτη (βλέπε σχήμα 2.1). Απαραίτητη προϋπόθεση για τη διατήρηση των αντιδράσεων είναι η διαρκής ροή ηλεκτρονίων από την άνοδο στην κάθοδο, διαμέσου ενός κλειστού κυκλώματος, καθώς και η συνεχής διέλευση των κατιόντων υδρογόνου μέσω του ηλεκτρολύτη. Η συνολική χημική αντίδραση που συμβαίνει μέσα στην κυψέλη καυσίμου είναι η ακόλουθη:



Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.1 το τελικό προϊόν της όλης διεργασίας είναι νερό. Επίσης στο κελί του σχήματος αυτού η συνολική ενέργεια που εισέρχεται στο κελί καυσίμου είναι 285.83 kJ/mol, ενώ παράγεται θερμότητα ίση με 48.7 kJ/mol και ηλεκτρική ενέργεια ίση με 237.13 kJ/mol. Στη θερμοδυναμική ανάλυση που θα ακολουθήσει θα γίνει λεπτομερέστερη ανάπτυξη του ενεργειακού ισοζυγίου του κελιού καυσίμου.

Ανάλογα με το είδος και τις χημικές ιδιότητες του ηλεκτρολύτη, τα χαρακτηριστικά λειτουργίας της κυψέλης και η εσωτερική θερμοκρασία λειτουργίας της διαφέρουν.



Σχήμα 2.1 Τυπική δομή και λειτουργία κελιού καυσίμου PEM

Επίσης, σε διαφορετικές κυψέλες καυσίμου η πόλωση των ιόντων και η κατεύθυνση μεταφοράς τους μπορεί να διαφέρει, καθορίζοντας αντίστοιχα την περιοχή παραγωγής νερού και απομάκρυνσής του. Αν τα ιόντα που παράγονται είναι θετικά, όπως στην περίπτωση που ο ηλεκτρολύτης είναι όξινο, τότε το νερό παράγεται στην κάθοδο ενώ αντίθετα αν τα ιόντα είναι αρνητικά, όπως στις κυψέλες καυσίμου αλκαλικού ηλεκτρολύτη, στερεών οξειδίων και στις κυψέλες καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων, τότε το νερό σχηματίζεται στην άνοδο, χωρίς ωστόσο αυτό να αναιρεί το γεγονός ότι το ηλεκτρικό ρεύμα θα παραχθεί σαν αποτέλεσμα της ροής των ηλεκτρονίων μέσα από το εξωτερικό κύκλωμα. Ακόμη, σημαντικό ζήτημα για την καλή απόδοση των κυψελών PEMFCs αποτελεί η αποτελεσματική διαχείριση του νερού.

Το παραγόμενο νερό χρησιμοποιείται για την ενυδάτωση της μεμβράνης, ωστόσο, πρέπει να υπάρξει προσοχή ώστε να μην πλημμυρίσει η μεμβράνη από την παραγωγή και κατακράτηση μέσα στο κελί υπερβολικής ποσότητας νερού.

Λόγω των περιορισμών που εισάγει η χρήση πολυμερούς ηλεκτρολύτη, το εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας των κυψελών καυσίμου PEMFCs είναι αρκετά χαμηλό, συνήθως 60-80°C.

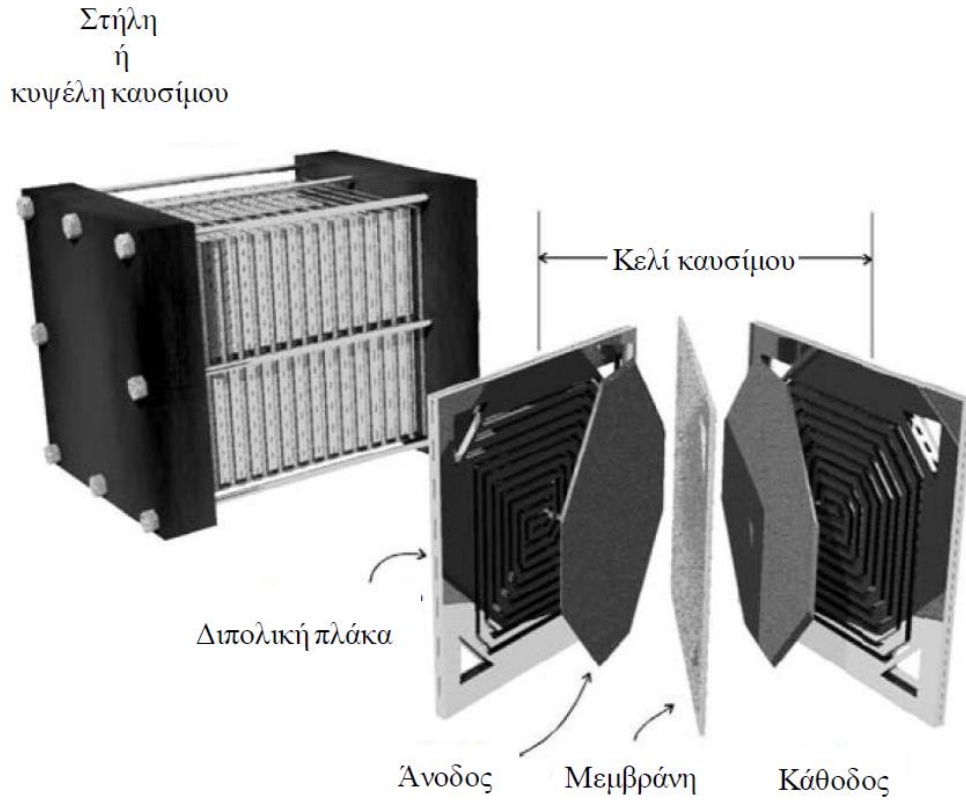
Η χρήση των κυψελών PEMFCs ενδείκνυται σε πολλές εφαρμογές όπως σε οχήματα, σταθμούς παραγωγής ενέργειας ή σαν εφεδρικές γεννήτριες. Έχουν υψηλή πυκνότητα ισχύος, μικρό χρόνο έναρξης λειτουργίας και η ηλεκτρική απόδοσή τους κυμαίνεται μεταξύ 40-50%. Ο μικρός χρόνος εκκίνησης τις καθιστά ιδιαίτερα πρακτικές σε εφαρμογές μεταφορών. Ωστόσο, η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας τους καθιστά δύσκολη την ανάκτηση της παραγόμενης θερμότητας. Επίσης, οι κυψέλες PEMFCs είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες στη δηλητηρίαση από αέριους ρύπους που περιέχονται στο τροφοδοτούμενο υδρογόνο, όπως για παράδειγμα CO, θείο και αμμωνία. Για τους λόγους αυτούς είναι απαραίτητη η χρήση υδρογόνου υψηλής καθαρότητας ώστε να εξασφαλιστεί η ομαλή λειτουργία της κυψέλης για μεγάλο χρονικό διάστημα. Παρά τα παραπάνω μειονεκτήματα, η PEMFC τεχνολογικά είναι η πιο ανεπτυγμένη κυψέλη καυσίμου, με μεγάλη εμπορική εφαρμογή στην εφεδρική παραγωγή ρεύματος και με τάση να αξιοποιηθεί εμπορικά και σε μεγαλύτερη έκταση στον τομέα των μεταφορών.

### 2.3 Δομή

Η βασική δομή ενός κελιού καυσίμου PEM περιλαμβάνει την ηλεκτρολυτική μεμβράνη πολυμερούς υλικού της οποίας ο ρόλος είναι άγει τα κατιόντα  $H^+$  που παράγονται στην κάθοδο και τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου στα οποία συμβαίνουν οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Στην ουσία, τα στοιχεία αυτά συνθέτουν το κελί ως στρώματα τοποθετημένα το ένα πάνω στο άλλο. Την κεντρική θέση στη δομή του κελιού καταλαμβάνει η μεμβράνη του πολυμερούς υλικού, ενώ στις δυο πλευρές της εφάπτονται τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.1, το κάθε ηλεκτρόδιο αποτελείται από δύο επιμέρους στρώματα, το στρώμα του καταλύτη ο οποίος επιταχύνει τις διεξαγόμενες αντιδράσεις και το στρώμα διάχυσης αερίων.

Επειδή η τάση εξόδου που παράγει ένα κελί καυσίμου είναι πολύ μικρή για να μπορεί να αξιοποιηθεί από μόνη της, πολλά κελιά τοποθετούνται διαδοχικά και συνδέονται σε σειρά διαμορφώνοντας με αυτόν τον τρόπο μια συστοιχία κελιών, τη στήλη (stack) της κυψέλης καυσίμου, η οποία παράγει την επιθυμητή τάση αθροιστικά (Σχήμα 2.2). Ανάμεσα στα κελιά παρεμβάλλονται πλάκες οι οποίες διαθέτουν αύλακες στις δύο πλευρές τους μέσα από τους οποίους ρέουν τα αντιδρώντα αέρια και για αυτό καλούνται πλάκες ροής αερίων ή διπολικές

πλάκες. Κάθε πλάκα τροφοδοτεί ουσιαστικά με οξυγόνο την κάθοδο του προηγούμενου κελιού και με υδρογόνο την άνοδο του επόμενου. Η στήλη μπορεί να διαθέτει και άλλα στοιχεία όπως πλάκες ψύξης ή θέρμανσης, τα οποία όμως διαφέρουν ανάλογα με τον κατασκευαστή.



Σχήμα 2.2 Στήλη κυψέλης καυσίμου αποτελούμενη από κελιά καυσίμου και διπολικές πλάκες.

### 2.3.1 Ηλεκτρολύτης

Όπως έχει ήδη αναφερθεί κύριο χαρακτηριστικό των κυψελών καυσίμου PEM, που τις διακρίνει από τους άλλους τύπους κυψελών, είναι η χρήση μεμβράνης από στερεό πολυμερές σαν ηλεκτρολύτη, της μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων. Η μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων έχει την ιδιότητα να επιτρέπει τη μεταφορά πρωτονίων από την άνοδο στην κάθοδο και να εμποδίζει τη ροή ηλεκτρονίων διαμέσου αυτής. Αποτελεί επίσης το διαχωριστικό μεταξύ του καυσίμου και του οξειδωτικού μη επιτρέποντας να έρθουν σε επαφή μεταξύ τους. Η κατασκευή του υλικού της μεμβράνης έχει σαν βάση το πολυαιθυλένιο. Αυτό, με αντικατάσταση των υδρογόνων της πολυμερικής αλυσίδας με φθόριο, μετατρέπεται σε πολυ-τετραφθοροαιθυλένιο ή PTFE, γνωστό με την εμπορική ονομασία Teflon. Οι ιδιότητες του υλικού αυτού το καθιστούν ιδιαίτερα σημαντικό στην κατασκευή κυψελών καυσίμου. Χάρη στους ισχυρούς δεσμούς ανάμεσα στο φθόριο και στον άνθρακα, το υλικό αυτό είναι ιδιαίτερα ανθεκτικό και έχει μεγάλη αντοχή σε χημική προσβολή στο περιβάλλον λειτουργίας της κυψέλης. Η διαδικασία ολοκληρώνεται με την προσθήκη στο PTFE μιας πλευρικής αλυσίδας, η οποία έχει στην άκρη της μια ρίζα θειώδους οξέος  $HSO_3^-$ . Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα το υλικό να αποκτά την ικανότητα να έλκει τα κατιόντα  $H^+$  και να επιτρέπει την κίνησή τους μέσα σε αυτό, αφού τα  $H^+$  πηδούν από μία θέση θειώδους οξέος σε άλλη κινούμενα έτσι μέσω του υλικού. Στη διαδικασία αυτή στηρίζεται η κατασκευή του υλικού Nafion® από την DuPontCo, το οποίο αποτελεί τον πιο διαδεδομένο τύπο μεμβράνης που χρησιμοποιείται σήμερα στις κυψέλες PEM. Συνοψίζοντας οι κύριες ιδιότητες αυτών των πολυμερικών μεμβρανών είναι:

- Είναι ανθεκτικές σε χημικές προσβολές.
- Έχουν πολύ ισχυρούς δεσμούς και έτσι μπορεί να μορφοποιούνται σε πολύ λεπτά και ανθεκτικά στρώματα.
- Είναι όξινες.
- Έχουν την ιδιότητα να απορροφούν πολύ νερό.
- Επιτρέπουν την αγωγή των ιόντων  $H^+$  μέσω αυτών, υπό την προϋπόθεση να είναι ικανοποιητικά ενυδατωμένες αλλά όχι υπερχειλισμένες.

Το τελευταίο περιορίζει την θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης κάτω από το σημείο βρασμού του νερού και καθιστά τη διαχείριση του νερού ένα σημαντικό στοιχείο στην ανάπτυξη των κυψελών αυτών.

### 2.3.2 Ηλεκτρόδια

Τα ηλεκτρόδια της κυψέλης καυσίμου αποτελούν τις επιφάνειες στις οποίες πραγματοποιούνται οι χημικές αντιδράσεις, εξασφαλίζουν την ομοιόμορφη κατανομή των αντιδρώντων και παρέχουν την ηλεκτρική σύνδεση της κυψέλης καυσίμου με την κατανάλωση. Κατασκευάζονται από πορώδη αγώγιμα υλικά έτσι ώστε να είναι διαπερατά από το καύσιμο και την οξειδωτική ουσία, να επιτρέπουν την αγωγή των ηλεκτρονίων και να αυξάνουν την επιφάνεια πάνω στην οποία συμβαίνει η χημική αντίδραση. Διαθέτουν δύο κύρια στοιχεία, τον καταλύτη και το στρώμα διάχυσης αερίων.

#### 2.3.2.1 Καταλύτης

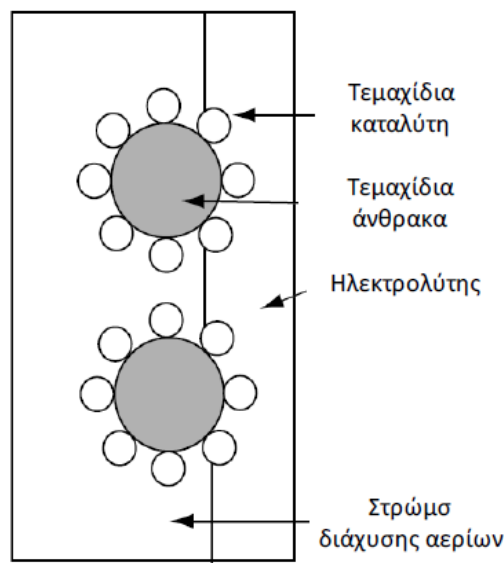
Επειδή οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις στα ηλεκτρόδια, στις θερμοκρασίες λειτουργίας της κυψέλης, είναι πολύ αργές, καθίσταται απαραίτητη η χρήση καταλύτη προκειμένου επιτάχυνσή τους να επιτευχθεί υψηλή απόδοση. Ο καταλύτης είναι αναγκαίος, για την αύξηση της ταχύτητας τόσο της αντίδρασης οξείδωσης του καυσίμου στην άνοδο, όσο και της αναγωγής του οξυγόνου στην κάθοδο, μιας και η δεύτερη αυτή αντίδραση είναι αρκετά πιο αργή από την πρώτη.

Ο αποτελεσματικότερος καταλύτης που χρησιμοποιείται για τον σκοπό αυτό, τόσο για το ηλεκτρόδιο της ανόδου όσο και για αυτό της καθόδου, είναι ο λευκόχρυσος ή πλατίνα (Pt). Επειδή η πλατίνα είναι ένα πολύ ακριβό υλικό, χρησιμοποιείται υπό τη μορφή μικρών σωματιδίων, τα οποία διασπείρονται με ομοιόμορφο τρόπο πάνω στην επιφάνεια μεγαλύτερων σωματιδίων από άνθρακα (Σχήμα 2.1). Τα τελευταία τοποθετούνται έτσι ώστε να δημιουργούν ένα στρώμα, στο μεγαλύτερο ποσοστό της επιφάνειας του οποίου βρίσκονται τοποθετημένα τα σωματίδια της πλατίνας. Έτσι επιτυγχάνεται η μέγιστη δυνατή επιφάνεια επαφής με τα αντιδρώντα αέρια και επομένως η μέγιστη καταλυτική δραστηριότητα. Με τον τρόπο αυτό μειώνεται επίσης η απαιτούμενη ποσότητα πλατίνας ανά ηλεκτρόδιο, με αποτέλεσμα το κόστος του υλικού αυτού να αποτελεί πλέον ένα μικρό μόνο ποσοστό του συνολικού κόστους της κυψέλης.

#### 2.3.2.2 Στρώμα Διάχυσης Αερίων

Τα σωματίδια καταλύτη και τα σωματίδια άνθρακα που συνιστούν το υποστήριγμά τους, είναι επικολλημένα σε ένα πορώδες στρώμα διάχυσης αερίων (Gas Diffusion Layer – GDL). Στο σχήμα 2.3 φαίνεται μια σχηματική αναπαράσταση της διάταξης αυτής. Το στρώμα διάχυσης αερίων κατασκευάζεται από ηλεκτρικά αγώγιμο υλικό, όπως ύφασμα

από ανθρακόνημα ή χαρτί από γραφίτη, και έχει πάχος περίπου 0.2-0.5 mm. Αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για την επίτευξη υψηλής απόδοσης λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου, μιας και χάρη σε αυτό τα αντιδρώντα αέρια που εισέρχονται στην κυψέλη διαχέονται ομοιόμορφα πάνω στην επιφάνεια των σωματιδίων του καταλύτη. Παράλληλα, επιτρέπεται το νερό που παράγεται στην κάθοδο να διαχέεται μακριά από την ηλεκτρολυτική μεμβράνη και επιπλέον παρέχει ηλεκτρική σύνδεση ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο και στην αντίστοιχη εξωτερική διπολική πλάκα, συμβάλλοντας ακόμα περισσότερο στην υψηλή απόδοση λειτουργίας.



Σχήμα 2.3 Παράδειγμα διάταξης σωματιδίων καταλύτη – στρώματος διάχυσης αερίων – μεμβράνης

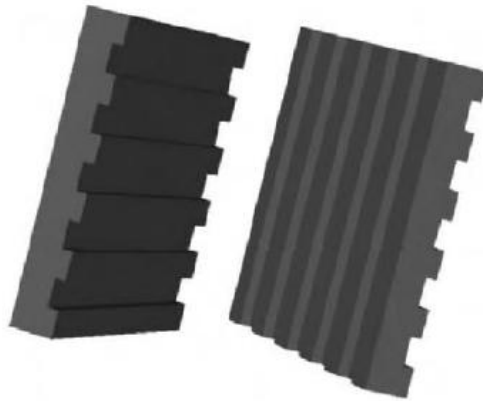
### 2.3.2.3 Διπολικές Πλάκες

Οι διπολικές πλάκες (Σχήμα 2.4) αποτελούν τη διασύνδεση που παρεμβάλλεται μεταξύ δύο διαδοχικών κελιών σε μια στήλη κελιών καυσίμου, τα οποία συνδέονται σε σειρά με σκοπό την επίτευξη της επιθυμητής τάσης. Οι πλάκες έχουν τη μια πλευρά τους σε επαφή με την επιφάνεια της καθόδου του ενός κελιού και την άλλη σε επαφή με την επιφάνεια της ανόδου του επόμενου (Σχήμα 2.5). Η λειτουργία τους είναι διπλή: χάρη σε αυτές το παραγόμενο ηλεκτρικό ρεύμα μπορεί να ρέει από το ένα κελί στο άλλο χωρίς να συναντά ιδιαίτερη αντίσταση, ενώ ταυτόχρονα είναι υπεύθυνες για τη μεταφορά των αντιδρώντων αερίων στα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου και την απομάκρυνση του

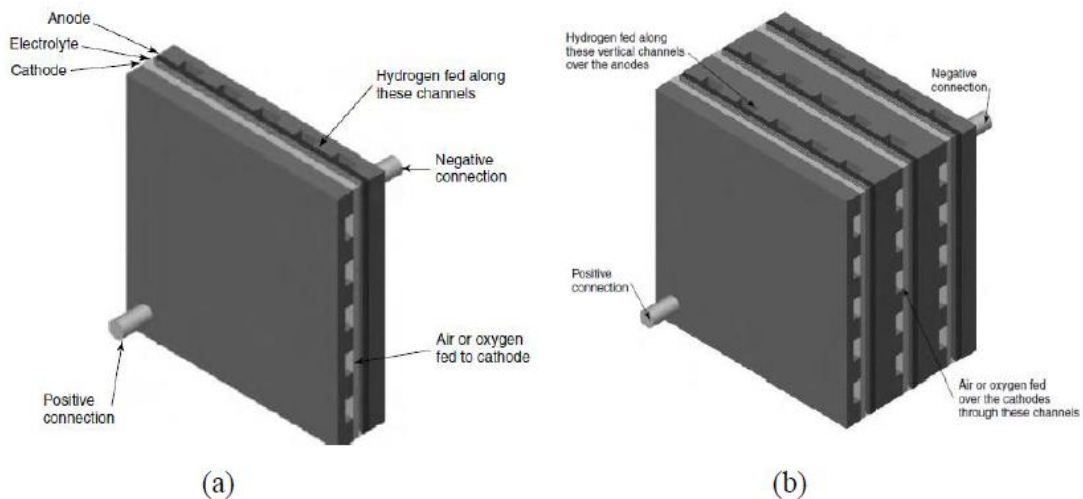


παραγόμενου νερού. Για να επιτευχθούν οι στόχοι αυτοί, οι διπολικές πλάκες έχουν χαραγμένα στις δύο πλευρές τους κανάλια ροής, ώστε τα αέρια να ρέουν πάνω στην πλευρά των ηλεκτροδίων, φροντίζοντας ωστόσο να μην εμποδίζεται η ηλεκτρική επαφή μεταξύ πλάκας και ηλεκτροδίων.

Ο σχεδιασμός των διπολικών πλακών είναι θεμελιώδους σημασίας, ώστε να επιτελούνται οι λειτουργίες τους στον καλύτερο δυνατό βαθμό, με ένα ανεκτό κόστος και μεγάλη αντοχή στον χρόνο. Δεδομένου ότι η αποτελεσματικότητα της λειτουργίας τους έχει μεγάλο αντίκτυπο στην καλή απόδοση της κυψέλης καυσίμου, ο σωστός σχεδιασμός τους σε συνδυασμό με το κόστος τους αποτελεί ένα πολύ κρίσιμο ζήτημα. Τα κανάλια ροής πρέπει να είναι έτσι σχεδιασμένα ώστε να επιτυγχάνεται η μέγιστη δυνατή επαφή μεταξύ των εισερχόμενων αερίων και της μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων, ενώ παράλληλα να εξασφαλίζεται ο πλήρης διαχωρισμός των διερχόμενων αερίων. Ακόμη, οι διπολικές πλάκες πρέπει να έχουν καλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα και να είναι ανθεκτικές και αξιόπιστες στις συνθήκες λειτουργίας. Ένα υλικό που ανταποκρίνεται στις παραπάνω απαιτήσεις είναι ο γραφίτης, ο οποίος αποτελεί και την πιο διαδεδομένη επιλογή. Πάντως διεξάγεται εκτεταμένη έρευνα για την ανάπτυξη νέων υλικών που θα μπορούσαν να μειώσουν το βάρος των διπολικών πλακών, αυξάνοντας και την πυκνότητα της ισχύος της κυψέλης.



Σχήμα 2.4 Δυο διπολικές πλάκες απλά σχεδιασμένες με ευθείες οριζόντιες και κάθετες αυλακώσεις στην κάθε πλευρά αντίστοιχα.

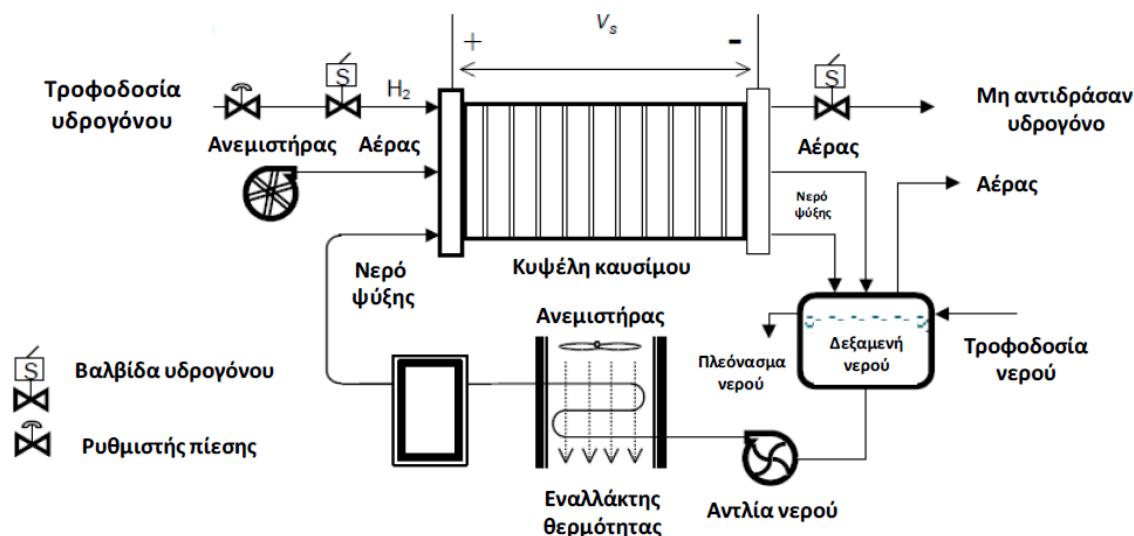


Σχήμα 2.5 Διασύνδεση κελιών καυσίμου μέσω διπολικών πλακών.

- (a) Κελί καυσίμου με πλάκες στις δύο πλευρές του οι οποίες μπορούν να συλλέγουν το ρεύμα από ολόκληρη την πλευρική επιφάνεια των ηλεκτροδίων ενώ παράλληλα την τροφοδοτούν με αέριο.
- (b) Συστοιχία τριών κελιών καυσίμου στην οποία φαίνεται η σύνδεση της ανόδου ενός κελιού με την κάθοδο του γειτονικού του.

### 2.3.3 Περιφερειακά συστήματα κυψέλης καυσίμου PEM

Εκτός από τη στήλη της κυψέλης καυσίμου, ένα ολοκληρωμένο σύστημα απαιτεί για τη λειτουργία του την ύπαρξη πολλών επιμέρους συστημάτων, όπως για παράδειγμα συστήματος παροχής υδρογόνου, συστήματος διαχείρισης της παραγόμενης θερμότητας, συστήματος διαχείρισης του νερού κ.ά. Τα υποσυστήματα αυτά καταλαμβάνουν συχνά πολύ περισσότερο χώρο από ότι η στήλη της κυψέλης και συνήθως αυξάνονται ανάλογα με το μέγεθός της. Στο Σχήμα 2.6 απεικονίζεται ένα ολοκληρωμένο σύστημα παραγωγής ενέργειας με κυψέλη PEM, ενώ παρακάτω περιγράφονται τα σημαντικότερα υποσυστήματα που χρησιμοποιούνται.



Σχήμα 2.6 Ολοκληρωμένο σύστημα παραγωγής ενέργειας με κυψέλη PEM.

### 2.3.3.1 Σύστημα διαχείρισης του νερού

Η σωστή διαχείριση του νερού σε μια κυψέλη καυσίμου PEM είναι απαραίτητη, ώστε να υπάρχει ισορροπία μεταξύ του ρυθμού παραγωγής και απομάκρυνσής του από την κυψέλη. Γενικά, το νερό είναι πολύ σημαντικό για την ηλεκτρολυτική μεμβράνη, μιας και στην περίπτωση μη επαρκούς ενυδάτωσής της ο χρόνος ζωής της μειώνεται σημαντικά. Επιπλέον, η υψηλή ποσότητα νερού στη μεμβράνη διασφαλίζει καλή ιοντική αγωγιμότητα, βελτιώνοντας τη γενική απόδοση λειτουργίας της κυψέλης. Επειδή κατά την ηλεκτροχημική αντίδραση παράγεται θερμότητα που αυξάνει την εξάτμιση του νερού, χρησιμοποιούνται υγραντήρες για την ενυδάτωση των εισερχόμενων αερίων πριν την είσοδό τους στην κυψέλη και ιδιαίτερα στον ανοδικό χώρο. Ωστόσο, αν και η ικανοποιητική ενυδάτωση είναι σημαντική για τη βέλτιστη λειτουργία της κυψέλης PEM, δεν πρέπει να παραμένουν μεγάλες ποσότητες νερού μέσα στην κυψέλη πλημμυρίζοντας τα ηλεκτρόδια, γιατί αυτό θα έχει σαν αποτέλεσμα να εμποδίζεται η διάχυση των αερίων σε αυτά και να μειώνεται η απόδοση λειτουργίας της κυψέλης.

### **2.3.3.2 Σύστημα παροχής αέρα (οξυγόνου)**

Για την τροφοδοσία του συστήματος από την πλευρά της καθόδου της κυψέλης με αέρα, και συνεπώς με οξυγόνο, είναι αναγκαία η χρήση ενός συμπιεστή και του συνοδευτικού κινητήρα, ώστε να επιτυγχάνεται η επιθυμητή ροή και πίεση του αέρα. Ο αέρας στη συνέχεια θερμαίνεται, ώστε η θερμοκρασία εισόδου του στην κυψέλη να είναι σε επιθυμητά επίπεδα. Έπειτα προστίθεται σε αυτόν, μέσω ενός υγραντήρα, η απαιτούμενη ποσότητα ατμού, για τη ρύθμιση της υγρασίας της μεμβράνης και των ηλεκτροδίων. Ο εξερχόμενος από την κάθοδο αέρας περιέχει ποσότητα νερού (προϊόν αντίδρασης) και στις εφαρμογές χρησιμοποιείται διαχωριστής νερού, ώστε αυτό να επαναχρησιμοποιηθεί στη συνέχεια για την ενυδάτωση του αέρα και του υδρογόνου.

### **2.3.3.3 Σύστημα θερμικής διαχείρισης**

Όπως έχει αναφερθεί κατά την ηλεκτροχημική αντίδραση εκλύεται και θερμότητα η οποία πρέπει να απάγεται από την κυψέλη, ώστε να διατηρείται η θερμοκρασία σταθερή κάτω από τους 100°C. Αυτό επιτυγχάνεται με κατάλληλο σχεδιασμό της κυψέλης, που επιτρέπει τη φυσική απαγωγή της θερμότητας, καθώς και με χρήση συστημάτων ψύξης, με δυνατότητα αξιοποίησης της παραγόμενης θερμότητας για την προθέρμανση του καυσίμου. Οι βοηθητικές μονάδες ψύξης μπορεί να περιλαμβάνουν ανεμιστήρες ή συστήματα ψύξης με κυκλοφορία ψυκτικού υγρού, που απάγει τη θερμότητα από την κυψέλη και στη συνέχεια μπορεί να ψύχεται προθερμαίνοντας τα αέρια.

### **2.3.3.4 Αποθήκευση καυσίμου και επεξεργασία**

Υπάρχουν πολλές εμπορικά διαθέσιμες τεχνολογίες για την αποθήκευση του υδρογόνου.

Η πιο κοινή μέθοδος αποθήκευσης είναι σε δεξαμενή υπό πίεση, η οποία μπορεί να είναι διαθέσιμη σε πολλά μεγέθη και εύρος πίεσης.

*Μεγάλη υπόγεια αποθήκευση.* Το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευθεί σε υπόγεια σπήλαια ή σε εξαντλημένες πηγές πετρελαίου και φυσικού αερίου.

Δεν είναι πολλά τα τεχνικά προβλήματα που αναμένεται να εμφανιστούν επιλέγοντας μια από τις μεθόδους υπόγειας αποθήκευσης υδρογόνου. Υπάρχουν ήδη αρκετές περιπτώσεις υπόγειων αποθηκών υδρογόνου. Στην πόλη του Κιέλου της Γερμανίας υπάρχουν υπόγειες αποθήκες φυσικού αερίου. Gazde France, η γαλλική εταιρεία φυσικού αερίου, αποθηκεύει φυσικό αέριο υπόγεια. Η Imperial Chemical Industries της Μεγάλης Βρετανίας αποθηκεύει υδρογόνο σε αλατωρυχεία στο Teeside.

*Μεταφερόμενες υπό πίεση δεξαμενές.* Αυτές οι δεξαμενές είναι κατασκευασμένες από ελαφρά συνθετικά υλικά και επιτρέπουν πιέσεις άνω των 20bar. Χρησιμοποιούνται σε πρωτότυπα αυτοκίνητα και λεωφορεία κυψελών καυσίμου.

*Αποθήκευση σε υγρή μορφή.* Μεγάλες ποσότητες υδρογόνου μπορούν να αποθηκευτούν σε υγρή μορφή. Η παραγωγή υγρού καυσίμου υδρογόνου απαιτεί μεγάλες ποσότητες ενέργειας όπως επίσης, απαιτείται ένα σύστημα για τη διατήρηση του υδρογόνου σε εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Ως εκ τούτου, η μέθοδος αποθήκευσης υδρογόνου μπορεί μερικές φορές να είναι δαπανηρή και τεχνικά δύσκολη σε σύγκριση με τα αντίστοιχα συστήματα αποθήκευσης φυσικού αερίου, ωστόσο, κάποια πρωτότυπα ειδικά σχεδιασμένα υδρογονοκίνητα αυτοκίνητα χρησιμοποιούν σαν καύσιμο, υγρό υδρογόνο υπό πίεση που φτάνει τα 700bar.

*Αποθήκευση εντός υδριδίων μετάλλων.* Ορισμένα μέταλλα ή κράματα μπορούν να αποθηκεύουν υδρογόνο σε χώρους στο πλέγμα τους. Όταν η μάζα του μετάλλου ή του κράματος λαμβάνεται υπ' όψη, τότε η μέθοδος αυτή είναι ανταγωνίσιμη σε σχέση με τη μέθοδο αποθήκευσης υδρογόνου υπό πίεση.

Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αποθήκευσης, θερμότητα απελευθερώνεται η οποία πρέπει να απομακρυνθεί. Αντίστοιχα κατά τη διάρκεια της διαδικασίας απελευθέρωσης του υδρογόνου, το υδρογόνο πρέπει να μεταφερθεί σε δεξαμενή αποθήκευσης.

*Νέες μέθοδοι αποθήκευσης υδρογόνου.* Πολλές νέες μέθοδοι αποθήκευσης υδρογόνου είναι στο στάδιο της έρευνας προσφέροντας τη δυνατότητα για υψηλότερες τιμές πυκνότητας της ενέργειας σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους. Αυτές περιλαμβάνουν την αποθήκευση του υδρογόνου σε ενεργοποιημένο άνθρακα σε θερμοκρασίες υγρού αζώτου, σε νανοσωλήνες άνθρακα, και σε γυάλινα μικροσφαιρίδια. Αυτές οι τεχνολογίες υδρογόνου είναι ακόμα άγνωστο για το πότε θα μπορούν να είναι εμπορικά διαθέσιμες.

### **2.3.3.5 Σύστημα μετατροπής της ισχύος**

Για τη μετατροπή της μη σταθερής και χαμηλής DC τάσης που παράγεται στην κυψέλη καυσίμου, σε αξιοποιήσιμη DC ή AC ισχύ, ανάλογα με τις απαιτήσεις της εκάστοτε εφαρμογής, απαιτείται ένα σύστημα μετατροπής της ισχύος (Power Conditioning System – PCS ή Power Conditioning Unit – PCU). Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται διάφοροι τύποι ηλεκτρονικών συστημάτων ισχύος και μετατροπών, όπως μετατροπείς DC – DC που ανυψώνουν την τάση εξόδου και τη διατηρούν σε σταθερή τιμή, καθώς και αντιστροφείς DC – AC που μετατρέπουν την τάση εξόδου σε εναλλασσόμενη στη συχνότητα των 50 Hz ή διαφορετική, ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο από φορτία όσο και από το δίκτυο. Στην έξοδο των αντιστροφέων αυτών συνήθως τοποθετείται κάποιο φίλτρο που μετριάζει το

πλάτος των εμφανιζόμενων αρμονικών, ώστε τελικά να προκύψει μια καλής ποιότητας ημιτονοειδής τάση, κατάλληλη για χρήση.

### 2.3.3.6 Διάφοροι ελεγκτές

Ο ρυθμός ροής των αντιδρώντων, η μερική πίεσή τους, η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης και το ποσοστό υγρασίας της μεμβράνης, είναι μερικές μόνο από τις παραμέτρους που πρέπει να ρυθμίζονται κατάλληλα, ώστε να εξασφαλίζεται η καλή λειτουργία της κυψέλης. Φαινόμενα όπως, απότομες και στιγμιαίες μεταβολές του φορτίου και διακοπές λειτουργίας, πρέπει να αντιμετωπίζονται κατάλληλα ανά πάσα στιγμή, διατηρώντας τις συνθήκες λειτουργίας στο βέλτιστο επίπεδο, ώστε να αποφεύγεται μείωση της τάσης και του βαθμού απόδοσης.

## 2.4 Θερμοδυναμική ανάλυση λειτουργίας της κυψέλης

### 2.4.1 Εισαγωγή

Η κυψέλη καυσίμου υδρογόνου, ως συσκευή ηλεκτροχημικής μετατροπής ενέργειας αξιοποιεί την ενέργεια που εκλύεται από τη χημική αντίδραση του υδρογόνου και του οξυγόνου προς σχηματισμό νερού, για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Για να γίνει δυνατός ο υπολογισμός της ηλεκτρικής ενέργειας που θα παραχθεί από ένα κελί καυσίμου, είναι απαραίτητος ο ποσοτικός προσδιορισμός της χημικής ενέργειας που εκλύεται από την αντίδραση σχηματισμού του νερού, καθώς και του ποσοστού της ενέργειας αυτής που χρησιμοποιείται επωφελώς για την παραγωγή ηλεκτρικού έργου. Το θερμοδυναμικό μέγεθος που αποτελεί τη βάση για την ενεργειακή ανάλυση των φαινομένων που συμβαίνουν σε ένα κελί καυσίμου και το οποίο δίνει τη δυνατότητα ποσοτικού προσδιορισμού της παραγόμενης από αυτό ηλεκτρικής ενέργειας, είναι η *ελεύθερη ενέργεια Gibbs (G)*.

Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs αντιπροσωπεύει τη μέγιστη ποσότητα “*ωφέλιμης*” ενέργειας που μπορεί να προσφερθεί από ένα σύστημα στο περιβάλλον, όταν η διεργασία που συμβαίνει σ’ αυτό είναι αντιστρεπτή και συντελείται σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία. Με τον όρο “*ωφέλιμη ενέργεια*” εννοείται κάθε μορφής ενέργεια που παράγεται από το σύστημα εκτός από την ενέργεια που συνδέεται με τη μεταβολή του όγκου ή/και της πίεσης του συστήματος. Στα ηλεκτροχημικά συστήματα, όπως τα κελιά καυσίμου, η ωφέλιμη ενέργεια αφορά την παραγωγή ηλεκτρικού έργου που παράγεται από το σύστημα και προσφέρεται στο περιβάλλον. Οποιοδήποτε έργο παράγεται λόγω αλλαγής του όγκου των εμπλεκόμενων

υλικών ανάμεσα στην είσοδο και την έξοδο του συστήματος, δεν αξιοποιείται από το σύστημα και δεν αντιστοιχεί σε παραγωγή ωφέλιμου έργου.

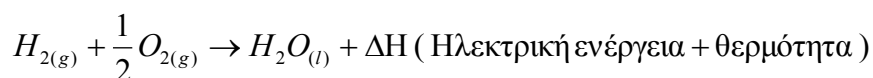
Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs ενός συστήματος σε συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας μπορεί να υπολογιστεί εάν είναι γνωστές η *ενθαλπία* ( $H$ ) και η *εντροπία* ( $S$ ) του συστήματος στις συνθήκες αυτές. Η ενθαλπία είναι ένα θερμοδυναμικό μέγεθος που αντιπροσωπεύει την *ολική ενέργεια* που κατέχει ένα θερμοδυναμικό σύστημα όταν αυτό βρίσκεται υπό σταθερή πίεση ενώ η εντροπία είναι με απλά λόγια ο βαθμός “αταξίας” του και επίσης ένα μέτρο του ποσού της ενέργειας του συστήματος που δεν είναι διαθέσιμο για την παραγωγή έργου. Γενικά, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ενός συστήματος σε συνθήκες σταθερής πίεσης είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας, της μεταβολής της ενθαλπίας και της μεταβολής της εντροπίας σύμφωνα με τη σχέση:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2-1)$$

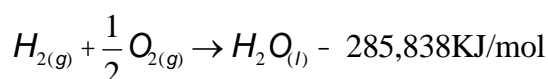
Όταν η θερμοκρασία και η πίεση είναι γνωστές, οι τιμές των θερμοδυναμικών μεγεθών  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  για κάποια συγκεκριμένη αντίδραση μπορούν να υπολογιστούν είτε από βασικά θερμοδυναμικά μεγέθη των συστατικών που συμμετέχουν στη χημική αντίδραση όπως η ειδική τους θερμότητα και οι πρότυπες τιμές τους σε συνθήκες αναφοράς  $\Delta H_{\text{ref}}^0$ ,  $\Delta S_{\text{ref}}^0$ ,  $\Delta G_{\text{ref}}^0$  είτε να βρεθούν από αντίστοιχους θερμοδυναμικούς πίνακες που διατίθενται στη βιβλιογραφία.

#### 2.4.2 Σχηματισμός του νερού

Όπως έχει αναφερθεί, η χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα σε ένα κελί καυσίμου υδρογόνου είναι η ακόλουθη:



ή αλλιώς σε κανονικές συνθήκες αναφοράς (standard reference conditions,  $T=298,15 \text{ K}$  και  $P=1 \text{ atm}$ ):



όπου  $\Delta H = -285,838 \text{ KJ/mol}$  είναι η μεταβολή της ενθαλπίας της αντίδρασης.

Κατά τη διεξαγωγή μιας χημικής αντίδρασης, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ( $\Delta G_f$ ) ισούται με τη διαφορά μεταξύ της ελεύθερης ενέργειας Gibbs των προϊόντων και της ελεύθερης ενέργειας Gibbs των αντιδρώντων. Για τη συνολική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στο κελί καυσίμου υδρογόνου, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs θα είναι:

$$\Delta G_f = G_{f, \text{προϊόντων}} - G_{f, \text{αντιδρώντων}} = G_{f, H_2O} - G_{f, H_2} - \frac{1}{2} G_{f, O_2} \quad (2-2)$$

Αντίστοιχα, η γραμμομοριακή ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού Gibbs  $\bar{g}_f$ , η γραμμομοριακή ενθαλπία σχηματισμού  $\bar{h}_f$ , και η γραμμομοριακή εντροπία σχηματισμού  $\bar{s}$ , συνδέονται με την εξίσωση:

$$\bar{g}_f = \bar{h}_f - T\bar{s} \quad (2-3)$$

όπου με το σύμβολο “ $\bar{\quad}$ ” πάνω από μικρό γράμμα θεωρούνται οι αντίστοιχες ποσότητες ανά γραμμομόριο (mol) ουσίας.

Mol ή g mol και kg mol

Το mole είναι ένα μέτρο της “ποσότητας” μιας ουσίας, που λαμβάνει υπόψη τη μοριακή μάζα της (amu). Συγκεκριμένα είναι ποσότητα μιας ουσίας όση η μοριακή της μάζα σε γραμμάρια.

Η μοριακή μάζα του  $H_2$  είναι 2,0 amu, και έτσι 1 g mol  $H_2$  αντιστοιχεί σε ποσότητα 2,0 g και 1 kg mol σε ποσότητα 2,0 kg. Ομοίως, το μοριακό βάρος του  $H_2O$  είναι 18 amu, και έτσι 18 g  $H_2O$  είναι 1 g mol  $H_2O$  ή 18 kg είναι 1 kg mol  $H_2O$ . Το g mol, είναι αυτό που χρησιμοποιείται συνηθέστερα, παρόλο που στο SI η μονάδα της μάζας είναι το kg, και μάλιστα με τον απλό συμβολισμό mol. Ένα mole οποιασδήποτε ουσίας, περιλαμβάνει τον ίδιο αριθμό μορίων, ο οποίος ισούται με  $6,022 \times 10^{23}$ , καλείται αριθμός Avogadro και συμβολίζεται με N ή Na.

Αντίστοιχα ένα “mol ηλεκτρονίων” αντιστοιχεί σε  $6,022 \times 10^{23}$  ηλεκτρόνια. Το συνολικό φορτίο τους είναι  $N \cdot e$ , όπου e το φορτίο ενός ηλεκτρονίου που ισούται με  $1,602 \times 10^{-19}$  C. Αυτή η ποσότητα καλείται σταθερά Faraday και συμβολίζεται με το γράμμα F.

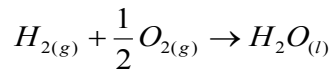
Ισχύει:  $F = N \cdot e = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ .

Στην περίπτωση ενός στοιχείου καυσίμου, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας, που είναι και η ποσότητα που ενδιαφέρει, θεωρώντας ότι η θερμοκρασία του στοιχείου είναι ενιαία και σταθερή, θα είναι ίση με:

$$\Delta \bar{g}_f = \Delta \bar{h}_f - T \Delta \bar{s} \quad (2-4)$$



Η τιμή της  $\overline{\Delta h_f}$  ισούται με τη διαφορά της ενθαλπίας  $\overline{h_f}$  των αντιδρόντων από την ενθαλία  $\overline{h_f}$  των προϊόντων. Έτσι για την αντίδραση σχηματισμού του νερού



έχουμε:

$$\overline{\Delta h_f} = (\overline{h_f})_{H_2O} - (\overline{h_f})_{H_2} - \frac{1}{2} (\overline{h_f})_{O_2} \quad (2-5)$$

Αντίστοιχα η τιμή της  $\overline{\Delta s}$  ισούτε με τη διαφορά της εντροπίας  $\overline{s}$  των αντιδρόντων από την εντροπία  $\overline{s}$  των προϊόντων και είναι:

$$\overline{\Delta s} = (\overline{s})_{H_2O} - (\overline{s})_{H_2} - \frac{1}{2} (\overline{s})_{O_2} \quad (2-6)$$

Οι τιμές των  $\overline{h_f}$  και  $\overline{s}$  μεταβάλλονται με τη θερμοκρασία, σύμφωνα με τις εξισώσεις που δίνονται παρακάτω. Αυτές οι βασικές εξισώσεις προκύπτουν χρησιμοποιώντας τη θερμοδυναμική θεωρία, και η απόδειξη τους μπορεί να βρεθεί στα περισσότερα βιβλία της θερμοδυναμικής μηχανικής (Balmer, 1990).

Σε αυτές τις εξισώσεις ο δείκτης στο  $\overline{h_f}$  και  $\overline{s}$  είναι η θερμοκρασία, και  $\overline{c_p}$  είναι η μοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση. 298.15K είναι η θερμοκρασία αναφοράς.

Η γραμμομοριακή ενθαλία σχηματισμού σε θερμοκρασία  $T$  διαφορετική της θερμοκρασίας αναφοράς 298.15K, δίνεται από τη σχέση:

$$\overline{h_T} = \overline{h}_{298.15} + \int_{298.15}^T \overline{c_p} dT \quad (2-7)$$

και αντίστοιχα η γραμμομοριακή εντροπία από τη σχέση:

$$\overline{s_T} = \overline{s}_{298.15} + \int_{298.15}^T \frac{1}{T} \overline{c_p} dT \quad (2-8)$$

όπου  $\overline{c_p}$ : η μοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση.

Οι τιμές για την γραμμομοριακή εντροπία και ενθαλία σχηματισμού των  $H_2$ ,  $O_2$  και  $H_2O$  στους 298.15K δίδονται από θερμοδυναμικούς πίνακες (Keenan και Kaye, 1948), και εμφανίζονται στον πίνακα 2.1 .

Αυτές οι τιμές είναι σε κανονική πίεση  $p=1 \text{at}$ .

Για να χρησιμοποιηθούν οι εξισώσεις (2-7) και (2-8), πρέπει να γνωρίζουμε τις τιμές της

μοριακής θερμοχωρητικότητας  $\bar{c}_P$ , η οποία σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών δεν είναι σταθερή. Παρόλα αυτά, σε πολλά εγχειρίδια θερμοδυναμικής δίδονται εμπειρικές εξισώσεις για τον υπολογισμό της  $\bar{c}_P$  σε διάφορες θερμοκρασίες (Van Wylen, 1986). Παρακάτω δίδονται εξισώσεις υπολογισμού της  $\bar{c}_P$  συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε  $[\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}]$ , για το νερό, υδρογόνο και οξυγόνο, με ακρίβεια 0,6%, στην περιοχή θερμοκρασιών 300-3500K.

Για το νερό: 
$$\bar{c}_P = 143.05 - 58.040T^{0.25} + 8.2751T^{0.5} - 0.036989T$$

Για το υδρογόνο: 
$$\bar{c}_P = 56.505 - 22222.6T^{-0.75} + 116500T^{-1} - 560700T^{-1.5}$$

Για το οξυγόνο: 
$$\bar{c}_P = 37.432 + 2.0102 \cdot 10^{-5} T^{1.5} - 178570T^{-1.5} + 2368800T^{-2}$$

Από τις σχέσεις αυτές υπολογίζονται οι τιμές της  $\bar{c}_P$  που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις σχέσεις (2-7) και (2-8), για τον υπολογισμό της ενθαλπίας  $\bar{h}_f$  και της εντροπίας  $\bar{s}$  αντίστοιχα, των αντιδρώντων ( $H_2$  και  $O_2$ ) και των προϊόντων ( $H_2O$ ) της αντίδρασης σχηματισμού του νερού, σε οποιαδήποτε θερμοκρασία στην περιοχή θερμοκρασιών 300-3500K. Οι τιμές που προκύπτουν χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των  $\Delta\bar{h}_f$  και  $\Delta\bar{s}$  από τις σχέσεις (2-5) και (2-6) αντίστοιχα και στη συνέχεια από τη σχέση (2-4) υπολογίζεται η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs της αντίδρασης σχηματισμού του νερού. Οι λύσεις όλων των ανωτέρω εξισώσεων για θερμοκρασίες T στην περιοχή των 278,15 – 373,15K παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες (2.2), (2.3), (2.4) και (2.5).

	$\bar{h}_f$ [ $\text{KJmol}^{-1}$ ]	$\bar{s}$ [ $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ]
$H_2O$ liquide	-285,838	70,05
$H_2O$ steam	-241,827	188,83
$H_2$	0	130,59
$O_2$	0	205,14

Πίνακας 2.1 Τιμές γραμμομοριακής ενθαλπίας και εντροπίας σχηματισμού των  $H_2$ ,  $O_2$  και  $H_2O$  σε κανονικές συνθήκες (T=298,15K και p=1atm).

$\alpha/\alpha$	T [C]	T [K]	$\bar{c}_P (H_2O_{(l)})$ [Jg mol <sup>-1</sup> K]	$\bar{h}_T (H_2O_{(l)})$ [Jmol <sup>-1</sup> ]	$\bar{s}_T (H_2O_{(l)})$ [Jmol <sup>-1</sup> ]
1	5	278,15	33,746	-286512,920	67,624
2	10	283,15	33,737	-286344,055	68,263
3	15	288,15	33,732	-286175,320	68,879
4	20	293,15	33,730	-286006,650	69,475
5	25	298,15	33,731	-285838,000	70,050
6	30	303,15	33,734	-285669,330	70,606
7	35	308,15	33,740	-285500,600	71,145
8	40	313,15	33,748	-285331,780	71,667
9	45	318,15	33,759	-285162,820	72,172
10	50	323,15	33,772	-284993,700	72,663
11	55	328,15	33,787	-284824,390	73,139
12	60	333,15	33,804	-284654,860	73,601
13	65	338,15	33,823	-284485,080	74,051
14	70	343,15	33,844	-284315,020	74,488
15	75	348,15	33,867	-284144,650	74,914
16	80	353,15	33,892	-283973,940	75,328
17	85	358,15	33,918	-283802,920	75,732
18	90	363,15	33,946	-283631,510	76,126
19	95	368,15	33,975	-283459,750	76,510
20	100	373,15	34,006	-239276,550	195,665

Πίνακας 2.2 Τιμές των  $\bar{c}_P$ ,  $\bar{h}_T$  και  $\bar{s}_T$  του ( $H_2O_{(l)}$ )

$\alpha/\alpha$	T [C]	T [K]	$\bar{c}_P (H_2)$ [Jg mol <sup>-1</sup> K]	$\bar{h}_T (H_2)$ [Jmol <sup>-1</sup> ]	$\bar{s}_T (H_2)$ [Jmol <sup>-1</sup> ]
1	5	278,15	28,199	-563,980	128,458
2	10	283,15	28,321	-424,815	129,022
3	15	288,15	28,431	-284,310	129,564
4	20	293,15	28,528	-142,640	130,087
5	25	298,15	28,616	0,000	130,590
6	30	303,15	28,694	143,470	131,076
7	35	308,15	28,763	287,630	131,547
8	40	313,15	28,825	432,375	132,002
9	45	318,15	28,879	577,580	132,443
10	50	323,15	28,928	723,200	132,872
11	55	328,15	28,971	869,130	133,288
12	60	333,15	29,008	1015,280	133,692
13	65	338,15	29,042	1161,680	134,086
14	70	343,15	29,071	1308,200	134,470
15	75	348,15	29,096	1454,800	134,843
16	80	353,15	29,118	1601,490	135,208
17	85	358,15	29,137	1748,220	135,564
18	90	363,15	29,153	1894,950	135,911
19	95	368,15	29,166	2041,620	136,251
20	100	373,15	29,178	2188,350	136,583

Πίνακας 2.3 Τιμές των  $\bar{c}_P$ ,  $\bar{h}_T$  και  $\bar{s}_T$  του ( $H_2$ )

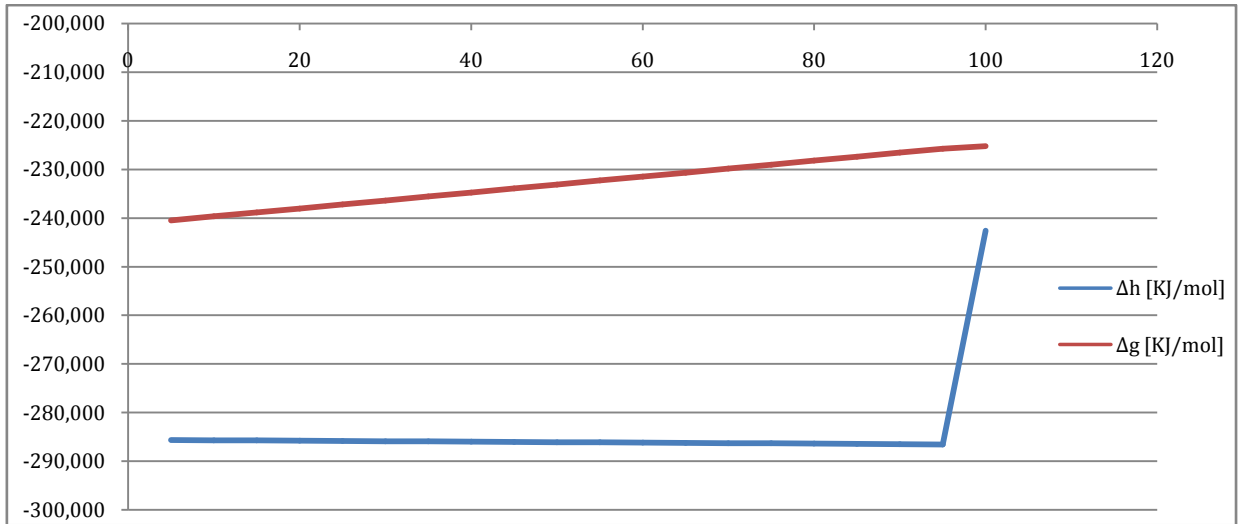
$\alpha/\alpha$	T [C]	T [K]	$\bar{c}_P (O_2) [Jg mol^{-1}K]$	$\bar{h}_T (O_2) [Jmol^{-1}]$	$\bar{s}_T (O_2) [Jmol^{-1}]$
1	5	278,15	29,649	-592,980	203,008
2	10	283,15	29,595	-443,925	203,572
3	15	288,15	29,552	-295,520	204,114
4	20	293,15	29,520	-147,600	204,637
5	25	298,15	29,497	0,000	205,140
6	30	303,15	29,482	147,410	205,626
7	35	308,15	29,475	294,750	206,097
8	40	313,15	29,475	442,125	206,552
9	45	318,15	29,481	589,620	206,993
10	50	323,15	29,493	737,325	207,422
11	55	328,15	29,510	885,300	207,838
12	60	333,15	29,531	1033,590	208,242
13	65	338,15	29,556	1182,240	208,636
14	70	343,15	29,585	1331,330	209,020
15	75	348,15	29,617	1480,850	209,393
16	80	353,15	29,652	1630,860	209,758
17	85	358,15	29,690	1781,400	210,114
18	90	363,15	29,730	1932,450	210,461
19	95	368,15	29,772	2084,040	210,801
20	100	373,15	29,816	2236,200	211,133

Πίνακας 2.4 Τιμές των  $\bar{c}_P$ ,  $\bar{h}_T$  και  $\bar{s}_T$  του ( $O_2$ )

$\alpha/\alpha$	T [C]	T [K]	$\bar{\Delta h}_f [KJmol^{-1}]$	$\bar{\Delta s} [Jmol^{-1}]$	$\bar{\Delta g}_f [KJmol^{-1}]$
1	5	278,15	-285,652	-162,338	-240,498
2	10	283,15	-285,697	-162,545	-239,673
3	15	288,15	-285,743	-162,742	-238,849
4	20	293,15	-285,790	-162,931	-238,027
5	25	298,15	-285,838	-163,110	-237,207
6	30	303,15	-285,887	-163,283	-236,387
7	35	308,15	-285,936	-163,451	-235,568
8	40	313,15	-285,985	-163,611	-234,750
9	45	318,15	-286,035	-163,767	-233,933
10	50	323,15	-286,086	-163,920	-233,115
11	55	328,15	-286,136	-164,068	-232,297
12	60	333,15	-286,187	-164,212	-231,480
13	65	338,15	-286,238	-164,353	-230,662
14	70	343,15	-286,289	-164,492	-229,844
15	75	348,15	-286,340	-164,626	-229,025
16	80	353,15	-286,391	-164,759	-228,206
17	85	358,15	-286,442	-164,889	-227,387
18	90	363,15	-286,493	-165,016	-226,567
19	95	368,15	-286,543	-165,141	-225,747
20	100	373,15	-242,583	-46,485	-225,237

Πίνακας 2.5 Τιμές των  $\bar{\Delta h}_f$ ,  $\bar{\Delta s}$  και  $\bar{\Delta g}_f$  της αντίδραση σχηματισμού του νερού.

Στο σχήμα 2.7 παρουσιάζεται η μεταβολή των  $\overline{\Delta h}_f$  και  $\overline{\Delta g}_f$  με την θερμοκρασία.



Σχήμα 2.7 Χαρακτηριστικές καμπύλες  $\overline{\Delta h}_f = f(T)$  και  $\overline{\Delta g}_f = f(T)$

Στην περίπτωση της κυψέλης καυσίμου υδρογόνου, για κάθε μόριο νερού που παράγεται και κάθε μόριο υδρογόνου που καταναλώνεται, περνούν από το εξωτερικό κύκλωμα δύο ηλεκτρόνια. Έτσι, για ένα mol υδρογόνου που αντιδρά, περνούν από το εξωτερικό κύκλωμα  $2 \cdot N$  ηλεκτρόνια, όπου N ο αριθμός Avogadro. Εάν  $-e$  είναι το φορτίο ενός ηλεκτρονίου, τότε το φορτίο που ρέει είναι:

$$-2Ne = -2F \text{ coulombs}$$

όπου  $F$  η σταθερά Faraday ή το φορτίο ενός γραμμομορίου (g mol ή mol) ηλεκτρονίων.

Εάν  $E$  είναι η τάση της κυψέλης καυσίμου, τότε το ηλεκτρικό έργο που παράγεται με την κίνηση των ηλεκτρονίων μέσα από το κύκλωμα είναι:

$$\text{Ηλεκτρικό Έργο} = \text{φορτίο} \cdot \text{τάση} = -2FE \quad (\text{σε J})$$

Εάν το σύστημα είναι αντιστρεπτό (χωρίς απώλειες), το ηλεκτρικό έργο που παράγεται θα είναι ίσο με την ελεύθερη ενέργεια Gibbs,  $\overline{\Delta g}_f$ , που απελευθερώνεται. Έτσι:

$$\overline{\Delta g}_f = -2FE \quad (\text{σε J})$$

Κατά συνέπεια:

$$E = \frac{-\overline{\Delta g}_f}{2F} \quad (\text{σε V}) \quad (2-9)$$

Η θεμελιώδης αυτή εξίσωση δίνει την ηλεκτρεγερτική δύναμη (ΗΕΔ) ενός στοιχείου καυσίμου υδρογόνου ή το αντιστρεπτό δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, για καθαρό υδρογόνο και οξυγόνο σε κανονική πίεση (0.1MPa). Η σχέση αυτή μπορεί να εφαρμοστεί και για άλλες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις σε στοιχεία διαφορετικών καυσίμων, οπότε εκφράζεται με τη γενική μορφή:

$$E = \frac{-\overline{\Delta g_f}}{nF} \quad (\text{σε V}) \quad (2-9\alpha)$$

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

### 2.4.3 Απόδοση και δυναμικό κυψέλης καυσίμου

Η ροή ρεύματος διαμέσου ενός ηλεκτροχημικού συστήματος συνεπάγεται όχι μόνο πραγματοποίηση φυσικών ή χημικών φαινομένων αλλά και μεταβολή των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών του συστήματος εξ αιτίας των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Έτσι μεταβάλλεται η ηλεκτρεγερτική δύναμη σε σχέση με τις τιμές απουσία ρεύματος (ανοικτού κυκλώματος), δηλαδή σε κατάσταση ισορροπίας. Αν μπορούσαμε να διεξάγουμε τις αντιδράσεις κατά τρόπο απολύτως αντιστρεπτό, δηλαδή αν το δυναμικό λειτουργίας του κελιού ήταν ακριβώς ίσο με το δυναμικό ισορροπίας (το μέγιστο δυναμικό που μπορεί να αναπτυχθεί μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων), τότε όλη η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs της αντίδρασης θα μετατρέποταν σε ηλεκτρική ενέργεια και θα ήταν ίση με  $-nFE$ . Σ' αυτή την ιδανική περίπτωση η απόδοση της κυψέλης που ορίζεται ως:

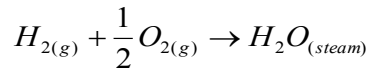
$$\frac{\text{παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια}}{\text{μεταβολή ελεύθερης ενέργειας gibbs}} \quad \text{θα ήταν 100\%}.$$

Δεδομένου ότι σε μια κυψέλη καυσίμου τα χρησιμοποιούμενα καύσιμα «καίγονται» αντιδρώντας ηλεκτροχημικά με το οξυγόνο και απελευθερώνουν ενέργεια, είναι ενδιαφέρουσα η σύγκριση της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας με τη θερμότητα που θα παραγόταν από την άμεση καύση των καυσίμων. Η ενέργεια από την άμεση καύση καυσίμων ονομάζεται συχνά *θερμαντική αξία* ή *θερμογόνο δύναμη* και αντιστοιχεί στη μεταβολή της ενθαλπίας σχηματισμού,  $\overline{\Delta h_f}$ . Η  $\overline{\Delta h_f}$  είναι κατά σύμβαση αρνητική, όταν απελευθερώνεται ενέργεια από μία αντίδραση, όπως ισχύει και για την ελεύθερη ενέργεια Gibbs. Για σύγκριση της ενέργειας που παράγεται από μια κυψέλη καυσίμου με αυτή που παράγεται από άλλες

τεχνολογίες που χρησιμοποιούν καύσιμα, χρησιμοποιείται συνήθως η παρακάτω έκφραση για την απόδοση της κυψέλης καυσίμου:

$$\frac{\text{ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται ανά mol καυσίμου}}{-\Delta h_f} \quad (2-10)$$

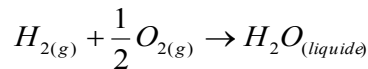
Όμως και η έκφραση αυτή εμπεριέχει κάποιες ασάφειες, δεδομένου ότι υπάρχουν δύο διαφορετικές τιμές που μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε για την  $\overline{\Delta h_f}$ . Για την “καύση” του υδρογόνου με παραγωγή νερού υπό μορφή ατμού, έχουμε:



και από τον πίνακα (2.1), η μεταβολή της ενθαλπίας σχηματισμού υπό κανονικές συνθήκες είναι:

$$\overline{\Delta h_f} = -241,827 [\text{KJ.mol}^{-1}]$$

ενώ εάν το παραγόμενο νερό υπό μορφή ατμού συμπυκνωθεί σε υγρό, η συνολική αντίδραση θα είναι:



και από τον πίνακα (2.1), η μεταβολή της ενθαλπίας σχηματισμού είναι:

$$\overline{\Delta h_f} = -285,838 [\text{KJ.mol}^{-1}]$$

Η διαφορά μεταξύ των δύο αυτών τιμών της  $\overline{\Delta h_f}$  [44,01 (kJ.mol<sup>-1</sup>)] αντιστοιχεί στη μοριακή ενθαλπία εξάτμισης (μοριακή λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης) του νερού, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται και στην καμπύλη  $\overline{\Delta h_f} = f(T)$  του σχήματος (2.7). Η υψηλότερη τιμή ονομάζεται “*υψηλότερη θερμογόνος δύναμη*” (HHV) και η χαμηλότερη “*χαμηλότερη θερμογόνος δύναμη*” (LHV). Επομένως σε οποιαδήποτε αναφορά στην απόδοση θα πρέπει να διευκρινίζεται εάν αυτή αφορά την υψηλότερη ή χαμηλότερη θερμογόνο δύναμη. Εάν δεν δίνονται οι πληροφορίες αυτές, το πιθανότερο είναι να έχει χρησιμοποιηθεί η LHV, δεδομένου ότι δίνει μια μεγαλύτερη τιμής απόδοσης. Από την εξίσωση (2-10) φαίνεται ότι υπάρχει ένα όριο στην απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου, το οποίο προκύπτει θέτοντας σαν μέγιστη παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs:

$$\text{Μέγιστη δυνατή απόδοση} = \frac{\overline{\Delta g_f}}{\overline{\Delta h_f}} \times 100 [\%]$$

Το μέγιστο αυτό όριο απόδοσης αναφέρεται συχνά σαν "θερμοδυναμική απόδοση". Στον πίνακα 2.6 δίνονται τιμές του όριου απόδοσης για ένα κελί καυσίμου υδρογόνου, σχετικές με την HHV. Δίνεται επίσης, η μέγιστη τάση που υπολογίζεται από την εξίσωση (2-9).

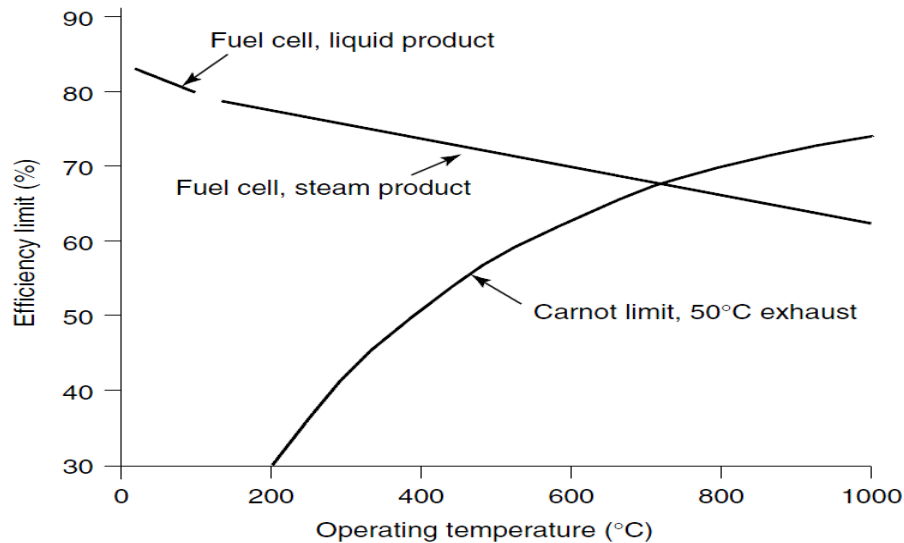
$\alpha/\alpha$	T [C]	$\overline{\Delta g}_f [KJmol^{-1}]$	EMF max [V]	Efficiency Limit $\eta$ [%]
1	5	-240,498	1,246	84,1
2	10	-239,673	1,242	83,8
3	15	-238,849	1,238	83,6
4	20	-238,027	1,233	83,3
5	25	-237,207	1,229	83,0
6	30	-236,387	1,225	82,7
7	35	-235,568	1,221	82,4
8	40	-234,750	1,217	82,1
9	45	-233,933	1,212	81,8
10	50	-233,115	1,208	81,6
11	55	-232,297	1,204	81,3
12	60	-231,480	1,200	81,0
13	65	-230,662	1,195	80,7
14	70	-229,844	1,191	80,4
15	75	-229,025	1,187	80,1
16	80	-228,206	1,183	79,8
17	85	-227,387	1,178	79,6
18	90	-226,567	1,174	79,3
19	95	-225,747	1,170	79,0
20	100	-225,237	1,167	78,8

Πίνακας 2.1  $\overline{\Delta g}_f$ , μέγιστη ΗΕΔ (ή αντιστρεπτό δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος) και όριο απόδοσης (HHV) για κυψέλες καυσίμου H<sub>2</sub>

Στις γραφικές παραστάσεις στο σχήμα 2.8 φαίνεται η μεταβολή της μέγιστης απόδοσης μιας κυψέλης υδρογόνου με τη θερμοκρασία, σε σύγκριση με το "όριο Carnot". Δύο σημαντικά σημεία πρέπει να σημειωθούν:

- Από τη γραφική παράσταση και από τον πίνακα των τιμών φαίνεται, ότι τόσο η απόδοση όσο και το δυναμικό της κυψέλης παίρνουν μεγαλύτερες τιμές σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Όμως οι απώλειες τάσης, που συζητούνται στο επόμενο κεφάλαιο, είναι σχεδόν πάντα μικρότερες στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, στην πράξη, τα δυναμικά των κελιών καυσίμου να είναι συνήθως μεγαλύτερα στις υψηλότερες θερμοκρασίες.
- Τα κελιά καυσίμου ΔΕΝ ΕΧΟΥΝ πάντα υψηλότερο όριο απόδοσης από αυτό των θερμικών μηχανών, αντίθετα με όσα λέγονται συχνά από τους υποστηρικτές της τεχνολογίας τους.





Σχήμα 2.8 Μέγιστη απόδοση κυψέλης H<sub>2</sub> σε ΚΣ, όσον αφορά την υψηλότερη θερμογόνο δύναμη (HHV) σε σύγκριση με την καμπύλη Carnot

Από τον Πίνακα 2.6 είναι σαφές ότι υπάρχει σχέση μεταξύ της μέγιστης ΗΕΔ μιας κυψέλης και της μέγιστης απόδοσής της. Το δυναμικό λειτουργίας μιας κυψέλης μπορεί επίσης εύκολα να συσχετιστεί με την απόδοσή της. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με κατάλληλη αναπροσαρμογή της εξίσωσης (2-9).

Εάν όλη η ενέργεια από την κυψέλη καυσίμου υδρογόνου, η "θερμογόνο δύναμη" ή ενθαλπία σχηματισμού, μετασχηματιζόταν σε ηλεκτρική ενέργεια, τότε η ΗΕΔ που υπολογίζεται από την σχέση (2-9) θα ήταν:

$$1,48 \text{ V εάν χρησιμοποιείται η HHV}$$

$$\text{ή } 1,25 \text{ V εάν χρησιμοποιείται η LHV}$$

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 θα είναι ίση με το πραγματικό δυναμικό λειτουργίας της ( $V_c$ ), διαιρούμενο με τις τιμές αυτές, και συγκεκριμένα, με αναφορά την HHV, θα είναι:

$$\text{Απόδοση κελιού} = \frac{V_c}{1,48} \times 100 [\%] \text{ (σε σχέση με την HHV)}$$

Εντούτοις, στην πράξη διαπιστώνεται ότι σε μία κυψέλη καυσίμου δεν χρησιμοποιείται όλο το καύσιμο που τροφοδοτείται, αλλά συνήθως κάποια ποσότητα περνάει χωρίς να αντιδράσει. Ορίζεται έτσι ένας "συντελεστής χρησιμοποίησης καυσίμου" ( $\mu_f$ ) από τη σχέση:

$$\mu f = \frac{\text{μάζα καυσίμου που αντέδρασε στο κελί}}{\text{μάζα καυσίμου που εισήλθε στο κελί}}$$

που ισοδυναμεί με τον λόγο του πραγματικού ρεύματος της κυψέλης καυσίμου, προς το ρεύμα που θα λαμβανόταν εάν αντιδρούσε όλο το καύσιμο. Επομένως η απόδοση της κυψέλης καυσίμου ( $n$ ), λαμβάνοντας υπόψη τον συντελεστή  $\mu_f$ , δίνεται από τη σχέση:

$$n = \mu f \frac{V_c}{1,48} \times 100 [\%]$$

Αντίστοιχα εάν πρόκειται για την LHV, στον παρανομαστή της παραπάνω σχέσης χρησιμοποιείται η τάση 1,25V αντί της 1,48V.

Μια καλή εκτίμηση για την τιμή του  $\mu_f$  είναι η τιμή 0,95, που επιτρέπει τον ακριβή υπολογισμό της απόδοσης μιας κυψέλης καυσίμου με απλή μέτρηση της τάσης της. Όμως σε μερικές περιπτώσεις η τιμή αυτή μπορεί να είναι πολύ μικρότερη, όπως στην περίπτωση χρησιμοποίησης μεθανόλης σαν καύσιμο [Larminie, J. and A. Dicks].

## 2.5 Επίδραση της πίεσης και της συγκέντρωσης αερίου

### 2.5.1 Η εξίσωση του Nernst

Στην παράγραφο 2.4 αναφέρθηκε ότι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs μεταβάλλεται σε μια χημική αντίδραση με τη θερμοκρασία. Εξίσου σημαντικές, αν και πιο σύνθετες, είναι οι μεταβολές στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs με την πίεση και τη συγκέντρωση των αντιδρώντων.

Ας εξετάσουμε μια γενική αντίδραση της μορφής:



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. Σε κάθε ένα από τα αντιδρώντα (J, K) και προϊόντα (M) της αντίδρασης αντιστοιχεί μια "ενεργότητα", που συμβολίζεται με τα σύμβολα  $a_J$ ,  $a_K$  και  $a_M$  αντίστοιχα. Στην περίπτωση των αερίων, που συμπεριφέρονται σαν "ιδανικά αέρια", η ενεργότητα μπορεί να εκφραστεί από τη σχέση:

$$a = \frac{P}{P^0}$$

όπου  $P$  είναι η πίεση ή η μερική πίεση του αερίου και  $P^0$  η "κανονική" πίεση 0,1 MPa. Η απλή αυτή σχέση είναι πολύ χρήσιμη, δεδομένου ότι οι κυψέλες καυσίμου είναι γενικά αντιδραστήρες αερίων. Μπορούμε να πούμε ότι η ενεργότητα των αερίων είναι ανάλογη της μερικής πίεσής τους. Στην περίπτωση 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 υπό την μορφή ατμού είτε υπό την μορφή υγρού. 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 του ατμού στη σχετική θερμοκρασία, που βρίσκεται από πίνακες.

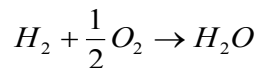
Στην περίπτωση που το νερό παράγεται σε υγρή μορφή, τότε μπορούμε να υποθέσουμε ότι η ενεργότητα του νερού ισούται με ένα ( $a_{H_2O} = 1$ ).

Οι ενεργότητες των αντιδρώντων και προϊόντων επηρεάζουν τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs μιας αντίδρασης. Χρησιμοποιώντας θερμοδυναμικούς ορισμούς, μπορεί να δείχτεί ότι για μια χημική αντίδραση όπως αυτή που δίνεται από την εξίσωση (2-11), ισχύει ότι:

$$\bar{\Delta g}_f = \bar{\Delta g}_f^0 - RT \ln \left( \frac{a_J^j \cdot a_K^k}{a_M^m} \right) \quad (2-12)$$

όπου  $\bar{\Delta g}_f^0$  είναι η μεταβολή της μοριακής ελεύθερης ενέργειας σχηματισμού Gibbs σε κανονική πίεση.

Στην περίπτωση της κυψέλης καυσίμου υδρογόνου και της αντίστοιχης αντίδρασης παραγωγής του νερού



η εξίσωση (2-12) γράφεται ως εξής:

$$\bar{\Delta g}_f = \bar{\Delta g}_f^0 - RT \ln \left( \frac{a_{H_2} \cdot a_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O}} \right) \quad (2-13)$$

όπου οι τιμές του  $\bar{\Delta g}_f^0$  δίνονται στον πίνακα 2.5. Μπορούμε να δούμε ότι όταν αυξάνεται η

ενεργότητα των αντιδρώντων, η  $\bar{\Delta g}_f$  γίνεται πιο αρνητική, δηλαδή απελευθερώνεται περισσότερη ενέργεια. Αντίθετα, όταν αυξάνεται η ενεργότητα του προϊόντος, η

$\bar{\Delta g}_f$  αυξάνεται, δηλαδή γίνεται λιγότερο αρνητική, οπότε απελευθερώνεται λιγότερη ενέργεια.

Χρησιμοποιώντας την παραπάνω σχέση και την εξίσωση (2-9) παίρνουμε:

$$E = \frac{\Delta g_f^{-0}}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{a_{H_2} \cdot a_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O}} \right) = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{a_{H_2} \cdot a_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O}} \right) \quad (2-14)$$

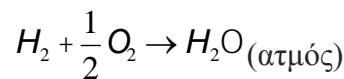
όπου  $E^0$  η ΗΕΔ σε κανονική πίεση, που δίνεται στη στήλη 4 του Πίνακα 2.6. Η εξίσωση αυτή δείχνει με ακρίβεια το πώς η αύξηση της ενεργότητας των αντιδρώντων αυξάνει την τάση.

Η εξίσωση (2-14) και οι παραλλαγές της που φαίνονται παρακάτω, δίνουν την ΗΕΔ σε σχέση με την ενεργότητα των αντιδρώντων ή του προϊόντος και είναι γνωστές σαν εξισώσεις *Nernst*. Η ΗΕΔ που υπολογίζεται από τις εξισώσεις αυτές, ονομάζεται “*Δυναμικό Nernst*” και αντιστοιχεί στο αντιστρεπτό δυναμικό της κυψέλης σε δεδομένη θερμοκρασία και πίεση. Η λογαριθμική συνάρτηση του δυναμικού με τις ενεργότητες επιτρέπει, με χρήση κλασικών ιδιοτήτων των λογαρίθμων, όπως:

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

την τροποποίηση της σχέσης (2-14), έτσι ώστε να φανεί η επίδραση των διαφορετικών παραμέτρων στην τιμή της ΗΕΔ.

Για παράδειγμα, για την αντίδραση:



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

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

Αντικαθιστώντας τις ενεργότητες στην εξίσωση (2-14) προκύπτει ότι:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{\frac{P_{H_2}}{P^0} \cdot \left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)^{\frac{1}{2}}}{\frac{P_{H_2O}}{P^0}} \right)$$

Εάν όλες οι πιέσεις εκφραστούν σε bar, τότε  $P^0 = 1$  και η παραπάνω εξίσωση απλοποιείται ως εξής:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \right) \quad (2-15)$$

Σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις, οι πιέσεις (P) των αερίων στην εξίσωση (2-15), είναι μερικές πιέσεις, αφού τα αέρια αποτελούν συνήθως μέρος ενός αέριου μίγματος. Για παράδειγμα, το αέριο υδρογόνο, από έναν αναμορφωτή καυσίμων, μπορεί να είναι μέρος ενός μίγματος  $H_2$  και  $CO_2$ , μαζί με τον ατμό που παράγεται, ενώ το οξυγόνο σχεδόν πάντα είναι μέρος του αέρα. Επίσης είναι συνηθισμένο φαινόμενο οι πιέσεις, τόσο στην κάθοδο όσο και στην άνοδο της κυψέλης, να είναι ίδιες. Εάν η πίεση του συστήματος είναι P, τότε για τις μερικές πιέσεις των αερίων ισχύει ότι:

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

όπου α, β και δ σταθερές, ανάλογες με τις μοριακές μάζες και συγκεντρώσεις των  $H_2$ ,  $O_2$  και  $H_2O$  αντίστοιχα. Εισάγοντας τις παραπάνω εκφράσεις των μερικών πιέσεων στην εξίσωση (2-15) προκύπτει ότι:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{a \cdot \beta^{\frac{1}{2}}}{\delta} P^{\frac{1}{2}} \right) = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{a \cdot \beta^{\frac{1}{2}}}{\delta} \right) + \frac{RT}{4F} \ln(P) \quad (2-16)$$

Οι εξισώσεις (2-15) και (2-16) είναι δύο διαφορετικές εκφράσεις της εξίσωσης του Nernst και παρέχουν μια θεωρητική βάση και μια ποσοτική ένδειξη για ένα μεγάλο αριθμό μεταβλητών που εμπλέκονται στο σχεδιασμό και τη λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου.

### Επίδραση της μερικής πίεσης υδρογόνου:

Το υδρογόνο μπορεί να τροφοδοτηθεί καθαρό ή σαν μέρος ενός μίγματος. Εάν απομονώσουμε την πίεση του υδρογόνου στην εξίσωση (2-15), προκύπτει ότι:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \right) + \frac{RT}{2F} \ln(P_{H_2})$$

Από τη σχέση αυτή φαίνεται, ότι εάν αλλάξει η μερική πίεση του υδρογόνου από  $P_1$  σε  $P_2$  bar, με σταθερές τις μερικές πιέσεις του οξυγόνου  $P_{O_2}$  και των ατμών νερού  $P_{H_2O}$ , τότε το δυναμικό θα μεταβληθεί κατά:

$$\Delta V = \frac{RT}{2F} \ln(P_2) - \frac{RT}{2F} \ln(P_1) = \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right) \quad (2-17)$$

Σε ένα μίγμα αερίων, η συνολική πίεση είναι το άθροισμα όλων των μερικών πιέσεων των συστατικών του μίγματος. Για παράδειγμα, στον αέρα σε πίεση 0.1MPa ή 1bar, οι μερικές πιέσεις των περιεχόμενων αερίων φαίνονται στον παρακάτω πίνακα 2.7.

Σε μια κυψέλη υδρογόνου, η μερική πίεση του οξυγόνου είναι σημαντική, όπως επίσης από την πλευρά του καυσίμου είναι σημαντική η μερική πίεση του υδρογόνου.

Αέριο	Μερική πίεση [MPa]
Άζωτο	0,07809
Οξυγόνο	0,02095
Αργό	0,00093
Άλλα συμπεριλαμβανομένου και του $CO_2$	0,00003
Σύνολο	0,10000

Πίνακας 2.7Μερικές πιέσεις των αερίων του ατμοσφαιρικού αέρα

Σημειώνεται ότι 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 μάλιστα σε μερικές περιπτώσεις πολύ μικρότερο. Αυτό οφείλεται σε απώλειες ή σε αναντιστρεπτότητες, κάτι που αναλύεται παρακάτω [Larminie, J. and A. Dicks].

## 2.6 Πραγματικό δυναμικό κυψέλης καυσίμου κλειστού κυκλώματος

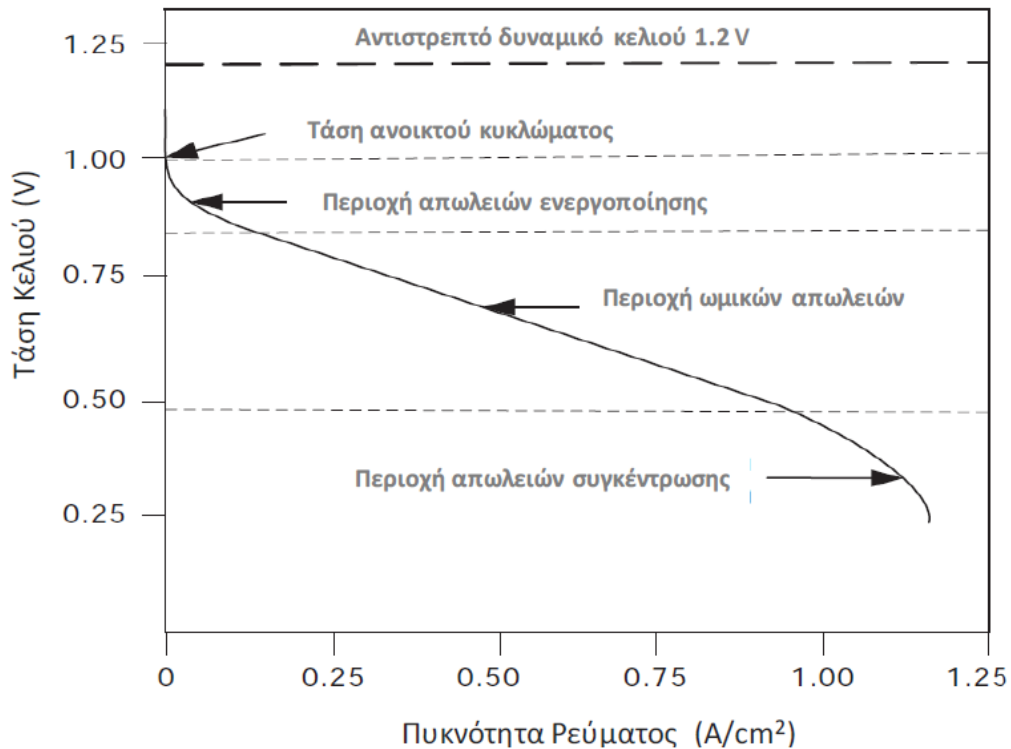
Το σχήμα 2.9 παρουσιάζει την απόδοση μιας χαρακτηριστικής μονοκύτταρης κυψέλης PEM, για λειτουργία στους 70 °C και για κανονική πίεση αέρα. Μαζί παρουσιάζεται για λόγους σύγκρισης και το δυναμικό της κυψέλης σε ιδανική αντιστρεπτή λειτουργία. Τα βασικά σημεία που παρατηρούμε από τη γραφική αυτή παράσταση της μεταβολής της τάσης της κυψέλης ως προς την πυκνότητα του ρεύματος, είναι τα ακόλουθα:

Ακόμη και το δυναμικό του ανοικτού κυκλώματος είναι μικρότερο από τη θεωρητική τιμή του δυναμικού, δηλαδή το αντιστρεπτό δυναμικό του κελιού.

Στην αρχή παρατηρείται μια γρήγορη πτώση του δυναμικού με την αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος.

Το δυναμικό στη συνέχεια μειώνεται πιο αργά και σχεδόν γραμμικά.

Σε μεγαλύτερες πυκνότητες ρεύματος παρατηρείται μερικές φορές γρήγορη μείωση του δυναμικού.



Σχήμα 2.9 Τυπικό διάγραμμα καμπύλης τάσης – έντασης κατά τη λειτουργία κυψέλης PEM

### 2.6.1 Απώλειες στο δυναμικό μιας κυψέλης καυσίμου

Η διαφορά μεταξύ του πραγματικού δυναμικού μιας κυψέλης και του αντιστρεπτού δυναμικού σε μια δεδομένη πυκνότητα ρεύματος, καλείται *υπέρταση*. Η θερμοδυναμική απόδοση αλλά και η οικονομική βιωσιμότητα των κυψελίδων καυσίμου PEM, εξαρτώνται από την ελαχιστοποίηση της διαφοράς αυτής και για το λόγο αυτό απαιτείται η κατανόηση των διαφόρων τύπων υπέρτασης που περιορίζουν την απόδοση των κυψελών. Τέσσερις τύποι υπέρτασης, ο συνδυασμός των οποίων μειώνει το δυναμικό καθώς αυξάνεται η πυκνότητα ρεύματος, εμπλέκονται:

α) *Υπέρταση ενεργοποίησης*, που προκαλείται από την αργή ηλεκτροκατάλυση στη άνοδο και την κάθοδο. Αυτή οφείλεται στην βραδύτητα των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται πάνω στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων και συγκεκριμένα στην βραδύτητα της μεταφοράς των απαιτούμενων φορτίων για την πραγματοποίηση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων.

Η υπέρταση ενεργοποίησης απαιτεί την παροχή-κατανάλωση ορισμένου ποσού ενέργειας ενεργοποίησης για να γίνει δυνατή η υπέρβαση ενός ενεργειακού φράγματος προκειμένου να πραγματοποιηθεί η ηλεκτροχημική δράση. Η πτώση τάσης που προκύπτει είναι ιδιαίτερα μη γραμμική με την πυκνότητα του ρεύματος, όπως θα δούμε παρακάτω.

β) *Υπέρταση διάχυσης αερίων και εσωτερικού ρεύματος*, σαν αποτέλεσμα της διέλευσης των αερίων ανόδου και καθόδου μέσω του ηλεκτρολύτη, δηλαδή της πολυμερικής μεμβράνης, καθώς και της διέλευσης μικρού αριθμού ηλεκτρονίων μέσω αυτής. Αυτή η ενεργειακή απώλεια προκύπτει κυρίως από την “απώλεια” καυσίμου, το οποίο περνά μέσω του ηλεκτρολύτη, και σε μικρότερη έκταση, από τη διέλευση ηλεκτρονίων μέσω αυτού. Όπως έχει αναφερθεί, ο ηλεκτρολύτης θα πρέπει να επιτρέπει μόνο τη διέλευση ιόντων μέσω αυτού. Παρόλα αυτά είναι πιθανή σε ένα βαθμό και η διέλευση καυσίμου και η ροή ηλεκτρονίων μέσω του ηλεκτρολύτη. Εκτός από την περίπτωση κυψελών καυσίμου άμεσης μετατροπής της μεθανόλης, τόσο η απώλεια καυσίμων όσο και το ρεύμα είναι μικρά και έτσι η επίδραση της υπέρτασης αυτής δεν είναι πολύ σημαντική. Ωστόσο, έχει αξιοσημείωτη επίπτωση στο δυναμικό ανοικτού κυκλώματος στις κυψέλες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών.

γ) *Ωμική υπέρταση*, που σχετίζεται με την ωμική αντίσταση του ηλεκτρολύτη και των ηλεκτροδίων. Αυτή η πτώση τάσης οφείλεται στην αντίσταση στη ροή των ηλεκτρονίων μέσω του υλικού των ηλεκτροδίων και των διαφόρων διασυνδέσεων, καθώς επίσης και στην αντίσταση στη ροή των ιόντων μέσω του ηλεκτρολύτη και είναι ουσιαστικά ανάλογη προς την πυκνότητα του ρεύματος. Μεταβάλλεται γραμμικά με την πυκνότητα ρεύματος και για το λόγο αυτό οι σχετικές απώλειες ονομάζονται ωμικές απώλειες.

δ) *Υπέρταση συγκέντρωσης*, που σχετίζεται με φαινόμενα μεταφοράς. Ουσιαστικά, έχουμε αργή μεταφορά της μάζας των αντιδρώντων. Προκύπτει από τη μεταβολή της συγκέντρωσης των αντιδρώντων, στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, καθώς το καύσιμο καταναλώνεται. Η συγκέντρωση, όμως, επιδρά στο δυναμικό και έτσι οι απώλειες που σχετίζονται με τον τύπο αυτό αναντιστρεπτότητας ονομάζονται απώλειες συγκέντρωσης. Επειδή η μείωση της συγκέντρωσης είναι αποτέλεσμα της αργής μεταφοράς αντιδρώντων προς την επιφάνεια των ηλεκτροδίων, αυτός ο τύπος απώλειας ονομάζεται επίσης συχνά απώλεια μεταφοράς μάζας. Τέλος για τον τύπο αυτό απωλειών χρησιμοποιείται και ο όρος απώλειες του Nernst (“Nernstian”), γιατί οι εξισώσεις του Nernst περιγράφουν την επίδραση της συγκέντρωσης στην τιμή του δυναμικού. [Larminie, J. and A. Dicks].

Οι τέσσερις αυτές κατηγορίες αναντιστρεπτότητας εξετάζονται παρακάτω μία προς μία. Σημειώνεται ότι για να υπολογιστεί η τάση εξόδου ( $V_{out}$ ) μιας συστοιχίας κελιών καυσίμου, δηλαδή μιας κυψέλης καυσίμου, αρκεί να πολλαπλασιαστεί η τάση εξόδου του ενός κελιού ( $V_{cell}$ ) επί τον συνολικό αριθμό των κελιών ( $N$ ), δηλαδή:

$$V_{out} = N \cdot V_{cell}$$

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



ακολουθούν.

## 2.6.2 Απώλειες ενεργοποίησης

### 2.6.2.1 Η εξίσωση Tafel

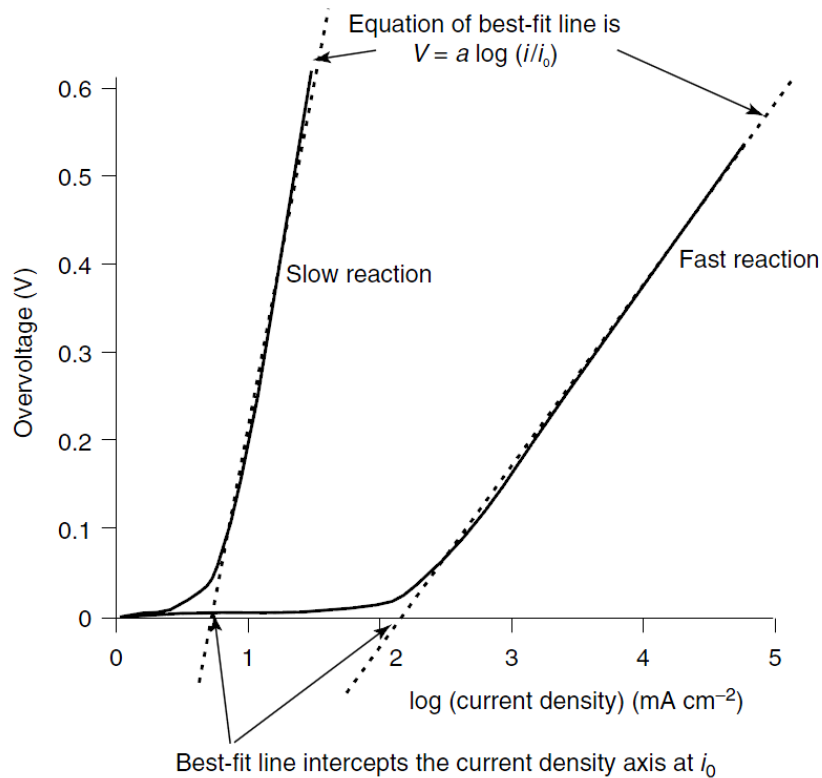
Στηριζόμενος κυρίως σε πειραματικά αποτελέσματα παρά σε θεωρητικές εκτιμήσεις, ο Tafel παρατήρησε και ανέφερε το 1905, ότι η υπέρταση στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου ακολουθούσε παρόμοια συμπεριφορά για μια μεγάλη ποικιλία ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Η συμπεριφορά αυτή παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα 2.10, απ' όπου φαίνεται ότι εάν σχεδιαστεί η γραφική παράσταση της υπέρτασης συναρτήσει του δεκαδικού λογαρίθμου της πυκνότητας ρεύματος, για τις περισσότερες τιμές υπέρτασης, αυτή προσεγγίζει μια ευθεία γραμμή. Τέτοια διαγράμματα υπέρτασης συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος είναι γνωστά σαν "*Καμπύλες Tafel*". Στο σχήμα 2.10 παρουσιάζονται δύο τέτοια τυπικά διαγράμματα. Για τις περισσότερες τιμές της υπέρτασης ενεργοποίησης ( $\Delta V_{act}$ ), η τιμή της δίνεται από την εξίσωση:

$$\Delta V_{act} = a \log\left(\frac{i}{i_0}\right)$$

Η εξίσωση αυτή είναι γνωστή σαν εξίσωση Tafel και μπορεί να εκφραστεί με πολλές μορφές. Μια απλή παραλλαγή είναι η χρησιμοποίηση φυσικών λογαρίθμων αντί των δεκαδικών. Αυτό δίνει:

$$\Delta V_{act} = A \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (2-18)$$

Η σταθερά  $A$  είναι μεγαλύτερη για μια αργή ηλεκτροχημική αντίδραση, ενώ η σταθερά  $i_0$  είναι μεγαλύτερη για ταχύτερες αντιδράσεις. Η ποσότητα  $i_0$ , όπως θα δούμε παρακάτω, αντιστοιχεί στην κατάσταση ισορροπίας, όπου το δυναμικό ισούται με το δυναμικό ισορροπίας και το  $i=0$ . Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η εξίσωση Tafel ισχύει μόνο όταν  $i > i_0$ . Το  $i_0$  ονομάζεται *πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής* και αποτελεί βασικό στοιχείο της κινητικής της μεταφοράς φορτίου. Εξαρτάται από τη σύνθεση του ηλεκτροδίου, την τραχύτητα της επιφάνειάς του, τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση οξειδωτικών και αναγωγικών ουσιών του συστήματος. Δεν μπορεί να μετρηθεί πειραματικά, γιατί σε συνθήκες ισορροπίας το αλγεβρικό άθροισμα των ροών του ρεύματος προς τα δεξιά και προς τα αριστερά είναι μηδέν, αλλά μπορεί να προσδιοριστεί με άλλους τρόπους.



Σχήμα 2.10 Καμπύλες **Tafel** για αργές και γρήγορες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις

### 2.6.2.2 Οι σταθερές στην εξίσωση Tafel

Η εξίσωση Tafel αν και προέκυψε αρχικά από πειραματικά αποτελέσματα, έχει επίσης μία θεωρητική βάση. Μπορεί να αποδειχθεί (McDougall, 1976) ότι για μια κυψέλη καυσίμου υδρογόνου, στην οποία μεταφέρονται δύο ηλεκτρόνια ανά γραμμομοριακή μάζα (mol), η σταθερά  $A$  στην εξίσωση (2-18) δίνεται από τη σχέση:

$$A = \frac{RT}{2aF} \quad (2-19)$$

όπου

$a$ : είναι ο συντελεστής μεταφοράς φορτίου της ηλεκτροχημικής αντίδρασης

$R$ : είναι η παγκόσμια σταθερά αερίων (8,314 J/(mol·K))

$T$ : είναι η θερμοκρασία του ηλεκτροδίου

$F$ : είναι η σταθερά Faraday (96485 C/mol)

Η σταθερά  $a$  ονομάζεται *συντελεστής μεταφοράς φορτίου* και είναι το ποσοστό της ηλεκτρικής ενέργειας που χρησιμοποιείται για τη μεταβολή της ταχύτητας μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Η τιμή της εξαρτάται από τη σχετική αντίδραση και το υλικό του ηλεκτροδίου, αλλά πρέπει να κυμαίνεται από 0 έως 1. Για το ηλεκτρόδιο υδρογόνου, η τιμή της είναι

περίπου 0,5, για μια μεγάλη ποικιλία υλικών ηλεκτροδίων (Davies, 1967). Στο ηλεκτρόδιο οξυγόνου ο συντελεστής μεταφοράς φορτίου παρουσιάζει μεγαλύτερη διακύμανση, ωστόσο στις περισσότερες περιπτώσεις κυμαίνεται μεταξύ 0,1 και 0,5 περίπου. Με λίγα λόγια η επίδραση των υλικών κατασκευής των ηλεκτροδίων στην τιμή του συντελεστή μεταφοράς φορτίου, είναι μικρή.

Από τις εξισώσεις (2-18) και (2-19) διαπιστώνουμε ότι αύξηση της θερμοκρασίας θα έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της υπέρτασης ενεργοποίησης. Στην πραγματικότητα όμως αυτό συμβαίνει πολύ σπάνια, δεδομένου ότι η επίδραση της αύξησης του  $i_0$  με τη θερμοκρασία είναι πολύ πιο μεγάλη από οποιαδήποτε αύξηση του  $A$ . Πράγματι, όπως θα δούμε, ο κύριος παράγοντας για τη μείωση της υπέρτασης ενεργοποίησης είναι το  $i_0$ , το οποίο μπορεί να μεταβάλλεται κατά αρκετές τάξεις μεγέθους.

Η πυκνότητα του ρεύματος,  $i_0$ , που ονομάζεται *πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής*, μπορεί να απεικονιστεί ως εξής. Η αντίδραση στο ηλεκτρόδιο οξυγόνου μιας μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) ή σε μία κυψέλη καυσίμου όξινοηλεκτρολύτη είναι:



Για μηδενική πυκνότητα ρεύματος, στην κατάσταση ισορροπίας, μπορούμε να υποθέσουμε ότι δεν υπάρχει καμία δραστηριότητα στο ηλεκτρόδιο και επομένως η αντίδραση αυτή δεν πραγματοποιείται. Στην πραγματικότητα όμως αυτό που συμβαίνει είναι ότι η παραπάνω αντίδραση πραγματοποιείται συνεχώς, ενώ παράλληλα πραγματοποιείται και η αντίστροφη της αντίδραση με την ίδια ταχύτητα. Τα παραπάνω μπορούν να εκφραστούν από την αντίδραση ισορροπίας:



Κατά συνέπεια, υπάρχει μία συνεχής ροή ηλεκτρονίων προς τα πίσω και προς τα εμπρός, από και προς τον ηλεκτρολύτη. Αυτή η πυκνότητα ρεύματος είναι η  $i_0$ , η *πυκνότητα ρεύματος "ανταλλαγής"*. Είναι προφανές ότι εάν αυτή η πυκνότητα ρεύματος είναι υψηλή, τότε η επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι περισσότερο "ενεργή" και είναι πιθανότερο να ρέει ένα ρεύμα προς μια συγκεκριμένη κατεύθυνση. Ουσιαστικά, έχουμε μια μετατόπιση της ισορροπίας της αντίδρασης προς μια συγκεκριμένη κατεύθυνση και όχι έναρξη μιας νέας αντίδρασης.

Η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής  $i_0$  είναι κρίσιμη για τον έλεγχο της απόδοσης του ηλεκτροδίου μιας κυψέλης καυσίμου και επομένως είναι σημαντικό να καταστεί όσο το δυνατόν μεγαλύτερη. Αν μετατρέψουμε την λογαριθμική εξίσωση του Tafel (2-18) σε εκθετική μορφή, τότε μπορούμε να πάρουμε μια σχέση για την πυκνότητα του ρεύματος:

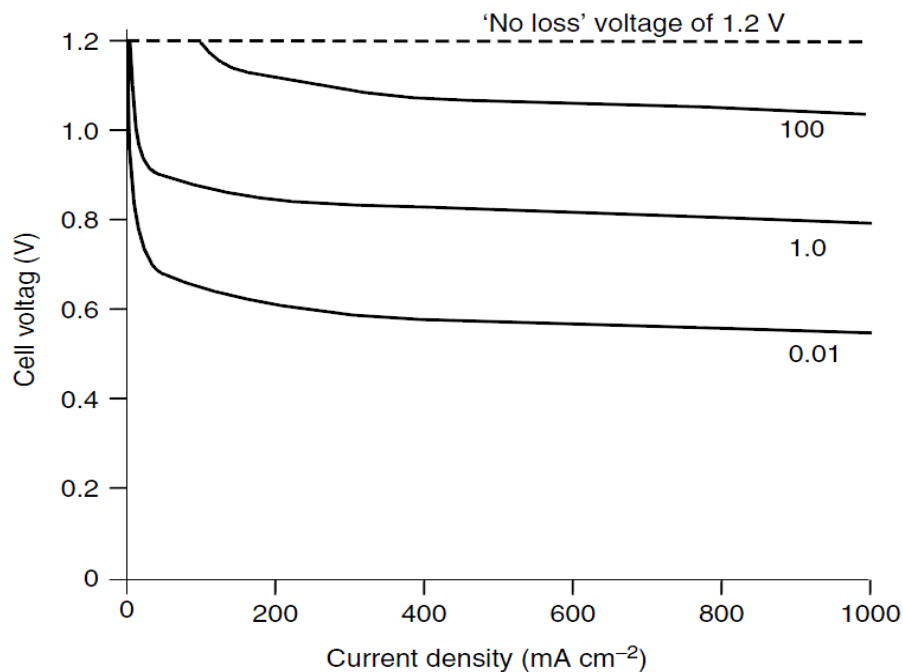
$$i = i_0 \exp\left(\frac{2aF\Delta V_{\text{act}}}{RT}\right)$$

Η εξίσωση αυτή καλείται εξίσωση Butler-Vollmer και χρησιμοποιείται αρκετά συχνά σαν μια ισοδύναμη εναλλακτική της εξίσωσης Tafel.

Εάν υποθέσουμε ότι μια κυψέλη καυσίμου δεν έχει καμμία άλλη απώλεια εκτός από την υπέρταση ενεργοποίησης στο ένα ηλεκτρόδιο, τότε η τάση της θα δίνεται από την εξίσωση:

$$E = E^0 - A \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (2-20)$$

όπου  $E^0$  είναι το αντιστρεπτό δυναμικό του ανοικτού κυκλώματος που δίνεται από την εξίσωση (2-9). Εάν σχεδιάσουμε τις γραφικές παραστάσεις αυτής της εξίσωσης, χρησιμοποιώντας για τιμές του  $i_0$  τις 0,01, 1,0 και 100 mA·cm<sup>-2</sup> και για το A την τυπική τιμή των 0,06V, παίρνουμε τις καμπύλες που παρουσιάζονται στο σχήμα



Σχήμα 2.11 Γραφική απεικόνιση του δυναμικού μιας κυψέλης καυσίμου σε συνάρτηση με την πυκνότητα ρεύματος, υποθέτοντας ότι οι απώλειες οφείλονται μόνο στην υπέρταση σε ένα ηλεκτρόδιο, για τιμές πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής  $i_0$  είναι **0.01**, **1.0**, και **100 mA cm<sup>-2</sup>**

Η σημασία του  $i_0$  μπορεί να φανεί τώρα καθαρά. Για τις περισσότερες τιμές της πυκνότητας ρεύματος, όσο μικρότερο είναι το  $i_0$  τόσο αυξάνεται η πτώση τάσης. Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε και από την εξίσωση Tafel. Αξίζει να σημειωθεί ότι όταν το  $i_0$  παίρνει την τιμή 100 mA·cm<sup>-2</sup>, δεν υπάρχει πτώση τάσης μέχρι η πυκνότητα ρεύματος να πάρει τιμή μεγαλύτερη από 100 mA·cm<sup>-2</sup>.

Η υπέρταση αυτή είναι δυνατό να μετρηθεί σε κάθε ηλεκτρόδιο, είτε χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια αναφοράς μέσα σε μια κυψέλη καυσίμου είτε χρησιμοποιώντας μισές-κυψέλες (half-cells). Ο πίνακας 2.8 δίνει τις τιμές του  $i_0$  για το ηλεκτρόδιο υδρογόνου στους 25°C, για διάφορα μέταλλα. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με επίπεδα και λεία ηλεκτρόδια. Το πιο εντυπωσιακό στις τιμές του  $i_0$  είναι η μεγάλη διακύμανση που παρουσιάζουν, γεγονός που υποδεικνύει μια ισχυρή καταλυτική επίδραση. Οι αντίστοιχες τιμές για το ηλεκτρόδιο οξυγόνου ποικίλλουν επίσης πολύ, αλλά είναι γενικά κατά πολύ μικρότερες (κατά έναν παράγοντα περίπου  $10^5$ ) από τις αντίστοιχες τιμές για το ηλεκτρόδιο υδρογόνου (Appleby και Foulkes, 1993). Ωστόσο, η τιμή του  $i_0$ , για ένα πραγματικό ηλεκτρόδιο κυψέλης καυσίμου, είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτές του πίνακα 2.8, λόγω της τραχύτητας της επιφάνειας των ηλεκτροδίων. Η τραχύτητα του ηλεκτροδίου αυξάνει την πραγματική επιφάνεια επαφής κατά πολλές φορές, τυπικά τουλάχιστον κατά  $10^3$  φορές, από την ονομαστική, γεωμετρικά υπολογιζόμενη επιφάνεια (μήκος x πλάτος). Καθώς η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής  $i_0$  στο ηλεκτρόδιο του οξυγόνου (κάθοδος του κελιού) είναι πολύμικρότερη από αυτή του υδρογόνου στην άνοδο, η υπέρταση στην άνοδο θεωρείται αμελητέα σε σχέση με την αντίστοιχη της καθόδου, τουλάχιστον για την περίπτωση των κυψελών καυσίμου υδρογόνου. Μία τυπική τιμή για το  $i_0$ , σε μια κυψέλη καυσίμου υδρογόνου, χαμηλής θερμοκρασίας, που λειτουργεί με αέρα σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης, θα ήταν για την κάθοδο περίπου 0,1 mA·cm<sup>-2</sup> ενώ για την άνοδο περίπου 200 mA·cm<sup>-2</sup>.

Μέταλλα	$i_0$ (Acm <sup>-2</sup> )
Pb	$2.5 \times 10^{-13}$
Zn	$3 \times 10^{-11}$
Ag	$4 \times 10^{-7}$
Ni	$6 \times 10^{-6}$
Pt	$5 \times 10^{-4}$
Pd	$4 \times 10^{-3}$

Πίνακας 2.8 Τιμές της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής,  $i_0$ , για ηλεκτρόδιο υδρογόνου για διάφορα μέταλλα και όξινο ηλεκτρολύτη

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

$$\text{Activation voltage drop} = A_a \ln\left(\frac{i}{i_{0a}}\right) + A_c \ln\left(\frac{i}{i_{0c}}\right)$$

όπου οι δείκτες  $a$  και  $c$  αναφέρονται στην άνοδο και την κάθοδο αντίστοιχα. Εύκολα αποδεικνύεται ότι αυτή η εξίσωση μπορεί να εκφραστεί ως:

$$\Delta V_{\text{act}} = A \ln\left(\frac{i}{b}\right) \quad (2-21)$$

Όπου

$$A = A_a + A_c \quad \text{και} \quad b = i_{0a}^{\frac{A_a}{A}} + i_{0c}^{\frac{A_c}{A}}$$

Η παραπάνω εξίσωση έχει την ίδια μορφή με την εξίσωση (2-18), που δίνει την υπέρταση για ένα ηλεκτρόδιο. Έτσι, η εξίσωση που μοντελοποιεί την τάση, στην περίπτωση που η υπέρταση ενεργοποίησης εμφανίζεται είτε σε ένα μόνο ηλεκτρόδιο κυρίως είτε και στα δύο, είναι της ίδιας μορφής. Επιπλέον, σε όλες τις περιπτώσεις, ο παράγοντας στην εξίσωση που παρουσιάζει την μεγαλύτερη διακύμανση, είναι η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής  $i_0$  και όχι το  $A$ .

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής  $i_0$  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  $i_0$ , ειδικά στην κάθοδο. Αυτό μπορεί να γίνει με τους ακόλουθους τρόπους:

Αύξηση της θερμοκρασίας των κυψελών. Για κυψέλη χαμηλής θερμοκρασίας, το  $i_0$  στην κάθοδο θα είναι περίπου  $0,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , ενώ για κυψέλη στους  $800^\circ\text{C}$ , θα είναι  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , δηλαδή κατά 100 φορές μεγαλύτερο.

Χρησιμοποίηση αποτελεσματικότερων καταλυτών. Η επίδραση διαφόρων μετάλλων κατασκευής των ηλεκτροδίων στην τιμή του  $i_0$  παρουσιάστηκε στον πίνακα 2.8.

Αύξηση της τραχύτητας των ηλεκτροδίων. Έτσι αυξάνεται η πραγματική επιφάνεια επαφής για κάθε ονομαστικό  $\text{cm}^2$ , με αποτέλεσμα την αύξηση του  $i_0$ .

Αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων, χρησιμοποιώντας για παράδειγμα καθαρό  $\text{O}_2$  αντί αέρα. Με τον τρόπο αυτό, τα ενεργά κέντρα των καταλυτών καταλαμβάνονται αποτελεσματικότερα από τα αντιδραστήρια. Επίσης, όπως έχουμε δει στο Κεφάλαιο 2.4, αυτό αυξάνει το αντιστρεπτό δυναμικό ανοικτού κυκλώματος.

Αύξηση της πίεσης των αντιδρώντων. Όπως και πριν, τα ενεργά κέντρα των καταλυτών καταλαμβάνονται αποτελεσματικότερα από τα αντιδραστήρια. Αυτό αυξάνει επίσης το αντιστρεπτό δυναμικό ανοικτού κυκλώματος αποφέροντας έτσι ένα "διπλό όφελος".

Η αύξηση της τιμής του  $i_0$  οδηγεί σε αύξηση του δυναμικού της κυψέλης κατά ένα σταθερό ποσό για τα περισσότερα ρεύματα, οδηγώντας παράλληλα σε αύξηση του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος (*Open Circuit Voltage - OCV*). Τα δύο τελευταία από τα παραπάνω σημεία εξηγούν την απόκλιση μεταξύ των τιμών του θεωρητικού και πραγματικού OCV [Larminie, J. and A. Dicks].

### 2.6.3 Διαρροή καυσίμου μέσω του ηλεκτρολύτη και εσωτερικό ρεύμα

Παρόλο που ο ηλεκτρολύτης μιας κυψέλης καυσίμου επιλέγεται με βάση την ιοντική αγωγιμότητά του, αυτός επιτρέπει πάντα και τη διέλευση ενός μικρού αριθμού ηλεκτρονίων. Η κατάσταση αυτή είναι συγγενής με τη μεταφορά φορτίων στους ημιαγωγούς. Επίσης, σε μια κυψέλη καυσίμου, είναι πιθανό μία ποσότητα καυσίμου να διέρχεται μέσω του ηλεκτρολύτη και να φθάνει από την άνοδο στην κάθοδο. Εκεί, λόγω του καταλύτη, αντιδρά άμεσα με το οξυγόνο, χωρίς παραγωγή ρεύματος από την κυψέλη. Το φαινόμενο αυτό, κατά το οποίο μικρή ποσότητα καυσίμου μεταφέρεται μέσω του ηλεκτρολύτη και “χάνεται”, είναι γνωστό σαν διαρροή του καυσίμου (*fuel crossover*).

Οι επιπτώσεις των δύο παραπάνω φαινομένων - διαρροή καυσίμου και εσωτερικό ρεύμα - είναι ουσιαστικά ισοδύναμες. Το πέρασμα ενός μορίου υδρογόνου από την άνοδο στην κάθοδο όπου και αντιδρά, έχει σαν αποτέλεσμα την απώλεια δύο ηλεκτρονίων, και ισοδυναμεί με την μεταφορά δύο ηλεκτρονίων από την άνοδο στην κάθοδο εσωτερικά μέσω της μεμβράνης της κυψέλης, αντί μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος. Επιπλέον, εάν η σημαντικότερη απώλεια στην κυψέλη είναι η μεταφορά των ηλεκτρονίων στην διεπιφάνεια της καθόδου, πράγμα που ισχύει γιατί κυψέλες καυσίμου υδρογόνου, τότε η επίδραση των δύο αυτών φαινομένων στο δυναμικό της κυψέλης είναι παρόμοια [Larminie, J. and A. Dicks].

Παρόλο που το εσωτερικό ρεύμα και η διαρροή του καυσίμου είναι ουσιαστικά ισοδύναμα, με πιθανώς σημαντικότερη τη διαρροή καυσίμου, είναι ευκολότερο να εξηγηθεί η επίδραση των δύο αυτών φαινομένων στο δυναμικό της κυψέλης, εάν λάβουμε υπόψη μόνο το εσωτερικό ρεύμα. Έτσι, στην ανάλυση που ακολουθεί θεωρούμε τη διαρροή του καυσίμου σαν “ισοδύναμη” με ένα εσωτερικό ρεύμα.

Η ροή του καυσίμου και των ηλεκτρονίων μέσω της μεμβράνης είναι μικρή και τυπικά ισοδύναμη με λίγα μόνο  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Έτσι από την άποψη των απωλειών ενέργειας αυτή η αναντιστρεπτότητα 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 παράγεται έργο, το δυναμικό θα έπρεπε να είναι το ίδιο! Στις κυψέλες χαμηλών θερμοκρασιών, όπως οι κυψέλες PEM, που λειτουργούν με αέρα σε ατμοσφαιρική πίεση, το δυναμικό θα είναι τουλάχιστον 0,2V λιγότερο από το αναμενόμενο αντιστρεπτό δυναμικό των 1,2V περίπου.

Εάν, όπως στην προηγούμενη ενότητα, θεωρήσουμε ότι έχουμε μία κυψέλη καυσίμου, όπου οι μόνες απώλειες στην τάση προκύπτουν από την υπέρταση ενεργοποίησης στην κάθοδο, τότε το δυναμικό θα είναι αυτό που υπολογίζεται από την εξίσωση (2-20):

$$V = E - A \ln\left(\frac{i}{i_0}\right)$$

Στην προκειμένη περίπτωση, για μια κυψέλη καυσίμου PEM που χρησιμοποιεί αέρα, σε κανονική πίεση, στους 30°C, οι αναμενόμενες τιμές για τις σταθερές στην εξίσωση αυτή θα είναι:  $E^0 = 1,2 \text{ V}$ ,  $A = 0,06 \text{ V}$  και  $i_0 = 0,04 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Εάν κατασκευάσουμε έναν πίνακα με τις τιμές του δυναμικού  $V$  για χαμηλές τιμές της πυκνότητας ρεύματος, παίρνουμε τις τιμές που δίνονται στον πίνακα 2.9.

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  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , τότε το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος θα είναι 0,97V, δηλαδή πάνω από 0,2V (ή 20%) μικρότερο από το θεωρητικό  $OCV$ . Αυτή η μεγάλη απόκλιση από το αντιστρεπτό δυναμικό προκαλείται από την πολύ απότομη αρχική πτώση της τάσης, που παρατηρούμε στις καμπύλες του σχήματος 2.11. Η απότομη κλίση της καμπύλης εξηγεί επίσης, για τις κυψέλες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών, τις ιδιαίτερες διακυμάνσεις στις τιμές του  $OCV$ . Οι γραφικές παραστάσεις και ο πίνακας 2.9 δείχνουν ότι μια μικρή μεταβολή στη διαρροή καυσίμου ή/και στο εσωτερικό ρεύμα, προκαλούμενη, για παράδειγμα, από μια αλλαγή στην υγρασία του ηλεκτρολύτη, μπορεί να προκαλέσει μια μεγάλη μεταβολή στο  $OCV$ .



Πυκνότητα ρεύματος (mA cm <sup>-2</sup> )	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 2.9 Δυναμικά κυψελών σε χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος

Η ισοδυναμία της διαρροής καυσίμου και του εσωτερικού ρεύματος στα ανοικτά κυκλώματα αποτελεί μία προσέγγιση για τις περισσότερες κυψέλες καυσίμου, η οποία όμως είναι αρκετά ικανοποιητική για την περίπτωση των κυψελών καυσίμου υδρογόνου, όπου κυριαρχεί η υπέρταση ενεργοποίησης της καθόδου. Ωστόσο, ο όρος "μικτό δυναμικό" (*mixed potential*) χρησιμοποιείται συχνά για να περιγράψει την κατάσταση που προκύπτει με τη διαρροή του καυσίμου.

Η διαρροή καυσίμου και το εσωτερικό ρεύμα δεν είναι προφανώς εύκολο να μετρηθούν. Ένας τρόπος για να επιτευχθεί αυτό, είναι να μετρηθεί η κατανάλωση των αντιδρώντων αερίων στο ανοικτό κύκλωμα. Για ένα μονοκύτταρο στοιχείο και για μικρές κυψέλες, οι πολύ χαμηλοί ρυθμοί κατανάλωσης του αερίου δεν μπορούν να μετρηθούν με χρήση κανονικών ροομέτρων, και για το λόγο αυτό η μέτρηση γίνεται με σύριγγες αερίου που μετρούν φυσαλίδες αερίου ή με άλλες παρόμοιες τεχνικές. Για παράδειγμα, μια μικρή κυψέλη PEM επιφάνειας 10 cm<sup>2</sup>, θα μπορούσε να έχει μία κατανάλωση υδρογόνου ανοικτού κυκλώματος ίση με 0,0034 cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Εφαρμόζοντας το νόμο του Avogadro, που λέει ότι σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας ο όγκος ενός γραμμομορίου οποιουδήποτε αερίου είναι 2,43·10<sup>4</sup> cm<sup>3</sup>, προκύπτει ότι η κατανάλωση του αερίου είναι 1,4·10<sup>-7</sup> mol·s<sup>-1</sup> [Larminie, J. and A. Dicks]. Εξετάζοντας τις ημιαντιδράσεις που διεξάγονται σε μια κυψέλη καυσίμου υδρογόνου, βλέπουμε ότι για κάθε μόριο υδρογόνου που καταναλώνεται λαμβάνει χώρα μεταφορά δύο ηλεκτρονίων. Οπότε θα ισχύει ότι το παραγόμενο φορτίο (Q) από την αντίδραση μιας ποσότητας αερίου υδρογόνου ( $^{mol}H_2$ ) είναι:

$$Q = 2F \cdot mol_{H_2}$$

Διαιρώντας με το χρόνο, προκύπτει ο ρυθμός κατανάλωσης του αερίου:

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

$$\text{οπότε } I = \text{κατανάλωση αερίου} \cdot 2F$$

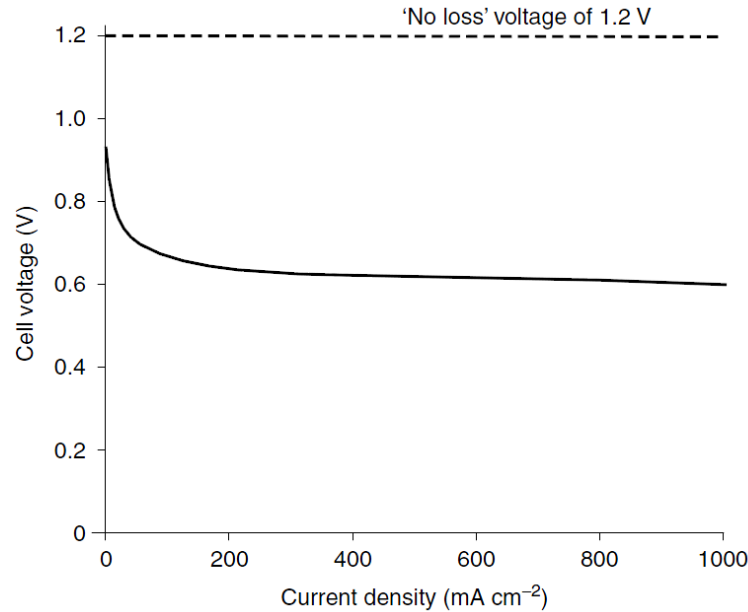
Έτσι, στην περίπτωση αυτή, οι απώλειες αντιστοιχούν σε ένα ρεύμα ( $I$ ) ίσο με  $1,4 \cdot 10^{-7} \times 2 \times 9,65 \cdot 10^4 = 27 \text{ mA}$ , το οποίο αντιστοιχεί σε πυκνότητα ρεύματος  $2,7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , εφ' όσον η επιφάνεια της κυψέλης είναι  $10 \text{ cm}^2$ . Η τιμή αυτή της πυκνότητας ρεύματος δίνει τη συνολική πυκνότητα ρεύματος, ισοδύναμη των απωλειών του καυσίμου λόγω της διέλευσής του μέσω του ηλεκτρολύτη και την πραγματική εσωτερική πυκνότητα ρεύματος.

Εάν  $i_v$  είναι η εσωτερική αυτή πυκνότητα ρεύματος, τότε η εξίσωση (2-20) που δίνει το δυναμικό της κυψέλης μετατρέπεται σε:

$$V = E - A \ln \left( \frac{i + i_v}{i_0} \right)$$

Χρησιμοποιώντας τις τυπικές τιμές των σταθερών της σχέσης αυτής, για μια κυψέλη χαμηλής θερμοκρασίας, που είναι  $E^0 = 1,2 \text{ V}$ ,  $A = 0,06 \text{ V}$ ,  $i_0 = 0,04 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  και  $i_v = 3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , παίρνουμε την γραφική παράσταση του δυναμικού συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος, που φαίνεται στο σχήμα 2.12. Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι η καμπύλη του σχήματος 2.12 είναι παρόμοια με την αντίστοιχη του σχήματος 2.9. Η σημασία αυτού του εσωτερικού ρεύματος είναι πολύ μικρότερη στην περίπτωση κυψελών υψηλής θερμοκρασίας, επειδή η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής  $i_0$  είναι αρκετά μεγαλύτερη, και έτσι η αρχική πτώση τάσης δεν είναι σημαντική.

Συνοψίζοντας, το εσωτερικό ρεύμα ή/και η διαρροή του υδρογόνου μέσω του ηλεκτρολύτη σε μια κυψέλη καυσίμου δεν είναι συνήθως ιδιαίτερης σημασίας, όσον αφορά την απόδοση σε κλειστό κύκλωμα. Παρόλα αυτά, στην περίπτωση των κυψελών χαμηλών-θερμοκρασιών, υπάρχει μια αξιοσημείωτη επίπτωση στην τιμή του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος [Larminie, J. and A. Dicks].



Σχήμα 2.12 Δυναμικό κυψέλης καυσίμου συναρτήσει πυκνότητας ρεύματος, λαμβάνοντας υπ' όψιν μόνο τις απώλειες ενεργοποίησης και της διάχυσης καυσίμου

#### 2.6.4 Ωμικές απώλειες

Οι ωμικές απώλειες (ohmic losses) που παρατηρούνται σε ένα κελί καυσίμου, προκύπτουν από την αντίσταση που προβάλλουν τα διάφορα στοιχεία που αποτελούν την κυψέλη στη διέλευση του ηλεκτρικού φορτίου. Στην αντίσταση αυτή συμβάλλουν όλα τα στοιχεία που παρεμβάλλονται στη διαδρομή του φορτίου, συμπεριλαμβανομένων των ηλεκτροδίων, του ηλεκτρολύτη, του στρώματος καταλύτη, του στρώματος διάχυσης καυσίμου, των διπολικών πλακών και των επαφών διασύνδεσης. Γενικά οι προκαλούμενες απώλειες διακρίνονται κυρίως σε δύο είδη: στις απώλειες λόγω της αντίστασης που προβάλλεται στη ροή των μετακινούμενων ηλεκτρονίων  $e^-$  κατά μήκος της διαδρομής τους ( $R_{elec}$ ) και στις απώλειες λόγω της αντίστασης που προβάλλει ο ηλεκτρολύτης στη ροή των ιόντων  $H^+$  μέσα από αυτόν ( $R_{ionic}$ ). Αυτό μπορεί να εκφραστεί από τη σχέση:

$$V_{ohmic} = iR_{ohmic} = iR_{elec} + iR_{ionic}$$

Στις περισσότερες κυψέλες καυσίμου, η ιοντική αντίσταση  $R_{ionic}$  του ηλεκτρολύτη είναι η πιο σημαντική, αν και πολλές φορές η αντίσταση  $R_{elec}$  των επαφών και των διπολικών πλακών μπορεί να παίζει επίσης σημαντικό ρόλο. Αυτό συμβαίνει επειδή η μετακίνηση των ιόντων μέσα στον ηλεκτρολύτη είναι αρκετά πιο δύσκολη από τη μετακίνηση των ηλεκτρονίων κατά

μήκος του σχηματιζόμενου κυκλώματος, με αποτέλεσμα οι κυριότερες ωμικές απώλειες να προκύπτουν από την αντίσταση που προβάλλεται στη ροή των ιόντων.

Η πτώση τάσης που προκύπτει λόγω των ωμικών απωλειών, εκφράζεται συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος  $i$  ως ακολούθως:

$$V_{ohmic} = i(A_{cell}R_{ohmic}) = i(ASR_{ohmic})$$

όπου  $A_{cell}$  το εμβαδόν της ενεργούς επιφάνειας της κυψέλης και  $ASR_{ohmic}$  η ανά μονάδα επιφάνειας ωμική αντίσταση του κελιού (*area-specific resistance*), η οποία ορίζεται ως:

$$ASR_{ohmic} = A_{cell} \cdot R_{ohmic}$$

Για τον υπολογισμό των απωλειών τάσης που εμφανίζονται από την αντίσταση της μεμβράνης στη ροή των ιόντων, μπορεί να εκφραστεί με τον εξής τρόπο:

$$V_{ionic} = iR_{ionic} = iA_{cell}R_{ionic} = iA_{cell} \left( \frac{d_m}{A_{cell}} r_m \right) = i \cdot d_m \cdot r_m$$

όπου

$r_m$ : η ειδική αντίσταση της μεμβράνης στη ροή των πρωτονίων (ohm·cm)

$d_m$ : το πάχος της πολυμερούς μεμβράνης (cm)

$i$ : η πυκνότητα ρεύματος (A·cm<sup>-2</sup>)

$A_{cell}$ : η ενεργή επιφάνεια του κελιού καυσίμου (cm<sup>2</sup>)

Από την παραπάνω εξίσωση επιβεβαιώνεται το γεγονός ότι οι ωμικές απώλειες μπορούν να μειωθούν χρησιμοποιώντας ηλεκτρολύτη με μικρότερο πάχος και υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα.

Η ειδική αντίσταση του ηλεκτρολύτη είναι συνάρτηση του τύπου και των χαρακτηριστικών της μεμβράνης, της περιεκτικότητάς της σε νερό, της θερμοκρασίας και της πυκνότητας ρεύματος. Για τον υπολογισμό της ειδικής αντίστασης μεμβράνης Nafion έχει προταθεί η χρήση της παρακάτω εξίσωσης, η οποία επιχειρεί να λάβει υπόψη την επίδραση όλων των παραγόντων αυτών:

$$r_m = \frac{181,6 \left[ 1 + 0,03i + 0,062 \left( \frac{T}{303} \right)^2 i^{2,5} \right]}{[\lambda - 0,634 - 3i] \exp \left( 4,18 \left[ \frac{T - 303}{T} \right] \right)}$$

όπου  $\lambda$  παράμετρος εξαρτώμενη από τον βαθμό ενυδάτωσης του κελιού.

Τα βασικά στοιχεία της εξίσωσης αυτής είναι τα εξής:

- Ο όρος  $\frac{181,6}{\lambda - 0,634}$  αντιπροσωπεύει την ειδική αντίσταση σε μηδενικό ρεύμα, στους 30°C.
- Ο εκθετικός όρος στον παρανομαστή αντιστοιχεί σε παράγοντα διόρθωσης αν η θερμοκρασία του κελιού δεν είναι στους 30°C.
- Ο όρος μέσα στις τετραγωνικές παρενθέσεις στον αριθμητή και ο όρος ζιμείωσης του λ στον παρανομαστή, αντιπροσωπεύουν μία εμπειρική διόρθωση της ειδικής αντίστασης, ώστε να ληφθεί υπόψη η εξάρτηση της περιεκτικότητας σε νερό από την πυκνότητα ρεύματος και τη θερμοκρασία.
- Ο όρος λ αποτελεί ουσιαστικά παράμετρο προσαρμογής για την εξίσωση και επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες. Οι τιμές που μπορεί να λάβει είναι από 14, στην περίπτωση που η σχετική υγρασία είναι 100%, μέχρι 23, στην περίπτωση που η μεμβράνη είναι πλημμυρισμένη.

Συνηθισμένοι τρόποι που χρησιμοποιούνται για τη μείωση των ωμικών απωλειών είναι:

- Με χρήση ηλεκτροδίων με την υψηλότερη δυνατή αγωγιμότητα.
- Με καλή σχεδίαση και χρήση των κατάλληλων υλικών για τις διπολικές πλάκες και τις διασυνδέσεις των κελιών.
- Με μείωση του πάχους του ηλεκτρολύτη όσο αυτό είναι δυνατό.

Επιπλέον αντίστοιχα υπολογίζονται και οι απώλειες τάσης που παρουσιάζονται λόγω ωμικής αντίστασης των διπολικών πλακών από γραφίτη.

$$V_{ohmic} = iR_{ohmic} = iA_{cell}R_{ohmic} = iA_{cell} \left( \frac{d_g}{A_{cell}} r_g \right) = i \cdot d_g \cdot r_g$$

όπου

$r_g$  : η ειδική αντίσταση των διπολικών πλακών γραφίτη (ohm·cm)

$d_g$  : το πάχος των πλακών (cm)

$i$  : η πυκνότητα ρεύματος (A·cm<sup>-2</sup>)

$A_{cell}$ : η ενεργή επιφάνεια του κελιού καυσίμου (cm<sup>2</sup>)

Από την παραπάνω εξίσωση επιβεβαιώνεται το γεγονός ότι οι ωμικές απώλειες μπορούν να μειωθούν χρησιμοποιώντας διπολικές πλάκες με μικρότερο πάχος και υψηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα. Συνεπώς βάση της:

$$V_{ohmic} = iR_{ohmic} = iR_{elec} + iR_{ionic}$$

οι συνολικές απώλειες τάσης μπορούν να εκφραστούν :

$$V_{ohmic} = iR_{ohmic} = iR_{elec} + iR_{ionic} = i(d_m r_m + d_g r_g)$$

### 2.6.5 Απώλειες συγκέντρωσης ή μεταφοράς μάζας

Εάν η τροφοδοσία του οξυγόνου στην κάθοδο μιας κυψέλης καυσίμου γίνεται με τροφοδοσία 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 της συγκέντρωσης εξαρτάται από το ρεύμα που λαμβάνεται από την κυψέλη καυσίμου, αλλά και από φυσικούς παράγοντες που σχετίζονται με την κυκλοφορία του αέρα στην κάθοδο και με την ταχύτητα αναπλήρωσης του οξυγόνου. Η μεταβολή στη συγκέντρωση του οξυγόνου συνεπάγεται και μείωση της μερικής πίεσης του.

Ομοίως, εάν η άνοδος μιας κυψέλης καυσίμου τροφοδοτηθεί με υδρογόνο, τότε θα υπάρξει μια μικρή πτώση πίεσης, καθώς το υδρογόνο καταναλώνεται και παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα. Αυτή η πτώση πίεσης προκύπτει από την ροή μέσω των αγωγών του συστήματος τροφοδοσίας, λόγω της αντίστασής τους στη ροή του υδρογόνου. Η μείωση επομένως της πίεσης εξαρτάται από το ηλεκτρικό ρεύμα της κυψέλης (και ως εκ τούτου από την κατανάλωση υδρογόνου) καθώς και από τα φυσικά χαρακτηριστικά του συστήματος τροφοδοσίας του υδρογόνου.

Και στις δυο περιπτώσεις, η πτώση πίεσης των αερίων έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση του δυναμικού. Ωστόσο, είναι γενικά αποδεκτό ότι δεν υπάρχει ικανοποιητική λύση στο πρόβλημα της μοντελοποίησης των μεταβολών του δυναμικού, που να εφαρμόζεται σε όλες τις περιπτώσεις (Kim et Al, 1995). Παρ' όλα αυτά μια λύση που προσεγγίζει αρκετά ικανοποιητικά το παραπάνω πρόβλημα, προκύπτει από τις εξισώσεις (2-15) και (2-17) που δόθηκαν παραπάνω. Οι εξισώσεις αυτές δίνουν τη μεταβολή του OCV που προκαλείται από τη μεταβολή της μερικής πίεσης των αντιδρώντων. Από την εξίσωση (2-17) είδαμε ότι η μεταβολή στο δυναμικό που προκαλείται από τη μεταβολή της πίεσης του υδρογόνου από  $P_1$  σε  $P_2$  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 σαν πυκνότητα ρεύματος  $i$ , αυτή που αντιστοιχεί σε ρυθμό κατανάλωσης του καυσίμου ίσο με τη μέγιστη ταχύτητα τροφοδοσίας του. Η πυκνότητα ρεύματος δεν μπορεί να αυξηθεί πάνω από αυτήν την τιμή, επειδή η παροχή του αερίου

καύσιμου δεν μπορεί να γίνει με μεγαλύτερο ρυθμό. Σε αυτή την πυκνότητα ρεύματος η πίεση θα είναι ίση με μηδέν. Εάν  $P_1$  είναι η πίεση όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι ίση με μηδέν και υποθέσουμε ότι η πίεση μειώνεται γραμμικά μέχρι την τιμή μηδέν για την πυκνότητα ρεύματος  $i_1$ , τότε η πίεση  $P_2$  για κάθε τιμή πυκνότητας ρεύματος  $i$  θα δίνεται από τον τύπο:

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

Εάν αντικαταστήσουμε την παραπάνω εξίσωση στην εξίσωση (2-17), παίρνουμε:

$$\Delta V = \frac{RT}{2F} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_1} \right) \quad (2-22)$$

Η σχέση αυτή μας δίνει τη μεταβολή του δυναμικού λόγω των απωλειών μεταφοράς μάζας. Πρέπει, ωστόσο, να είμαστε ιδιαίτερα προσεκτικοί με τα σύμβολα, εφόσον οι εξισώσεις (2-17) και (2-22) αναφέρονται σε αύξηση του δυναμικού και ο όρος μέσα στις παρενθέσεις είναι πάντα μικρότερος του 1. Εάν θέλουμε μια εξίσωση για την πτώση τάσης, θα πρέπει να γράψουμε την παραπάνω σχέση ως ακολούθως:

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

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

$$\Delta V_{\text{trans}} = -B \ln \left( 1 - \frac{i}{i_1} \right) \quad (2-23)$$

όπου το  $B$  είναι μια σταθερά που εξαρτάται από την κυψέλη καυσίμου και τις παραμέτρους λειτουργίας της. Για παράδειγμα, εάν το  $B$  είναι 0,05V και το  $i_1$  1000mA  $cm^{-2}$ , τότε επιτυγχάνεται μια καλή προσέγγιση στις καμπύλες του σχήματος 2.9. Ωστόσο, η παραπάνω θεωρητική προσέγγιση έχει πολλές αδυναμίες, ειδικά στην περίπτωση κυψελών καυσίμων που τροφοδοτούνται με αέρα αντί καθαρού οξυγόνου, που είναι και το πιο συνηθισμένο. Υπάρχουν επίσης προβλήματα με τις κυψέλες χαμηλών θερμοκρασιών και αυτές 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 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].

Μία άλλη προσέγγιση στην επίλυση του προβλήματος της μοντελοποίησης των απωλειών μεταφοράς μάζας, είναι η παρακάτω εξίσωση, που δεν έχει θεωρητική βάση, αλλά βασίζεται σε εμπειρικά αποτελέσματα και προσομοιάζει με επιτυχία τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων (Kim et al., 1995 και Laurencelle et al., 2001), με την προϋπόθεση ότι οι σταθερές  $m$  και  $n$  θα επιλεγούν σωστά.

$$\Delta V_{\text{trans}} = m \exp(ni) \quad (2-24)$$

Η τιμή του  $m$  είναι τυπικά περίπου  $3 \cdot 10^{-5}$  V, ενώ του  $n$   $8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mA}^{-1}$ . Παρόλο που οι εξισώσεις (2-23) και (2-24) φαίνονται πολύ διαφορετικές, με κατάλληλη επιλογή των σταθερών τα αποτελέσματα μπορεί να είναι αρκετά παρόμοια. Ωστόσο, η εξίσωση (2-24) μπορεί να χρησιμοποιείται συχνά 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 δύσκολη η γρήγορη αύξηση του ρυθμού τροφοδοσίας του, ώστε να ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις καυσίμου από το σύστημα. Ένα άλλο σημαντικό σημείο είναι ο αέρας της καθόδου, εάν δεν υπάρχει καλή κυκλοφορία. Ένα ιδιαίτερο πρόβλημα που συναντάται είναι ότι το άζωτο που παραμένει μετά την κατανάλωση του οξυγόνου, μπορεί να προκαλέσει πρόβλημα μεταφοράς μάζας σε υψηλά ρεύματα, επειδή εμποδίζει 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.

### 2.6.6 Συνδυασμός υπερτάσεων

Συνδυάζοντας όλες τις αναντιστρεπτότητες προκύπτει η ακόλουθη εξίσωση που δίνει το δυναμικό λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου σε μια πυκνότητα ρεύματος  $i$ .

$$V = E - \Delta V_{\text{ohm}} - \Delta V_{\text{act}} - \Delta V_{\text{trans}} \Rightarrow V = E^0 - i(d_g r_g + d_m r_M) - A \ln \left( \frac{i - i_v}{i_0} \right) - m \exp(ni) \quad (2-25)$$

όπου:

$E^0$ : το αντιστρεπτό δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (OCV) που δίνεται από την εξίσωση (2-15).

$i_v$ : η ισοδύναμη πυκνότητα εσωτερικού ρεύματος και διάχυσης καυσίμου, που περιγράφεται στην παράγραφο 2.5.3.



$A$  : η κλίση της καμπύλης Tafel όπως περιγράφεται στην παράγραφο 2.5.2.1 ( $A \approx 0,06V$  στους  $30^\circ C$ ).

$i_0$ : είναι είτε η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής στην κάθοδο, εάν η καθοδική υπέρταση είναι πολύ μεγαλύτερη από την ανοδική, είτε μία συνάρτηση και των δύο πυκνοτήτων ρεύματος, όπως δίνεται από την σχέση (2-21) ( $i_0 \approx 0,04 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  στους  $30^\circ C$ ).

$m$  και  $n$  : οι σταθερές της υπέρτασης μεταφοράς μάζας στην εξίσωση (2-24), που όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 2.6.5 παίρνουν τις τυπικές τιμές  $\sim 3 \cdot 10^{-5} V$  και  $\sim 8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mA}^{-1}$  αντίστοιχα.

$i d_m r_m$  : η πτώση τάσης λόγω της ιοντικής αντίστασης της μεμβράνης, όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 2.6.4.

$i d_g r_g$  : η πτώση τάσης λόγω της ηλεκτρικής αντίστασης των διπολικών πλακών γραφίτη, όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 2.6.4.

Αν και σωστή, η εξίσωση αυτή απλοποιείται συχνά με έναν χρήσιμο και πρακτικό τρόπο. Το ρεύμα  $i_v$  είναι συνήθως πολύ μικρό και παρόλο που εξηγεί την αρχική μείωση της τάσης, δεν έχει σημαντική επίδραση στις συνολικές απώλειες μιας κυψέλης καυσίμου σε συνεχή λειτουργία. Είναι επίσης πολύ δύσκολο να μετρηθεί. Μπορούμε, επίσης, να εκτιμήσουμε τον όρο που προκύπτει από το  $i_0$ , εάν υποθέσουμε ότι το ρεύμα είναι πάντα μεγαλύτερο από αυτό το ρεύμα ανταλλαγής, πράγμα το οποίο ισχύει συνήθως λόγω του ρεύματος διάχυσης. Η εξίσωση για την υπέρταση ενεργοποίησης μπορεί επομένως να γραφεί ως:

$$\Delta V_{act} = A \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) = A \ln(i) - A \ln(i_0) \quad (2-26)$$

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:

$$E_{oc} = E + A \ln(i_0) \quad (2-27)$$

όπου το  $E$  είναι το θεωρητικό αντιστρεπτό δυναμικό ανοικτού κυκλώματος που δίνεται στην εξίσωση (2-15). Αξίζει να σημειωθεί ότι ο όρος  $E_{oc}$  θα είναι πάντα μικρότερος από το  $E$  επειδή το  $i_0$  που είναι μικρό, θα δίνει αρνητικούς λογαρίθμους.

Εάν αντικαταστήσουμε τις εξισώσεις (2-26) και (2-27) στην (2-25) και αγνοήσουμε σαν μικρό το  $i_v$ , παίρνουμε:

$$V = E_{oc} - i(d_g r_g + d_m r_m) - A \ln(i) - m \exp(ni) \quad (2-28)$$

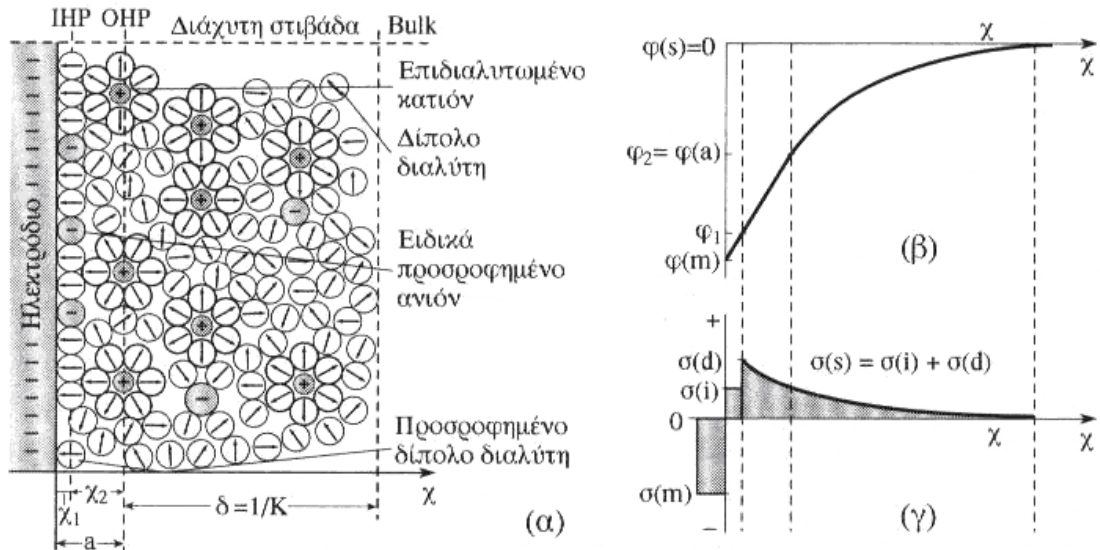
Η εξίσωση αυτή είναι απλή και έχει βρεθεί ότι δίνει πολύ καλή προσέγγιση για τη λειτουργία σε πραγματικές κυψέλες καυσίμου.

## 2.7 Ηλεκτρική διπλοστοιβάδα

Η ηλεκτρική διπλοστοιβάδα είναι ένα σύνθετο και ενδιαφέρον φαινόμενο των ηλεκτροδίων, που παίζει σημαντικό ρόλο για την κατανόηση της δυναμικής ηλεκτρικής συμπεριφοράς των κυψελών καυσίμων.

Όταν δύο διαφορετικά υλικά έρθουν σε επαφή, αναπτύσσεται ένα φορτίο πάνω στις επιφάνειες ή μεταφέρεται φορτίο από τη μία επιφάνεια στην άλλη, οπότε δημιουργείται μια ηλεκτρικά φορτισμένη διεπιφάνεια, που ονομάζεται *ηλεκτρική διπλοστοιβάδα*. Στα ηλεκτροχημικά συστήματα, η φορτισμένη διπλοστοιβάδα σχηματίζεται αφ' ενός μεν σαν συνέπεια της διάχυσης, αφ' ετέρου λόγω των αντιδράσεων μεταξύ των ηλεκτρονίων στα ηλεκτρόδια και των ιόντων στον ηλεκτρολύτη, όπως επίσης και λόγω των εφαρμοζόμενων τάσεων.

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 μία κατανομή ηλεκτρικών φορτίων σε περισσότερα του ενός στρώματα. Όπως βλέπουμε και στο σχήμα 2.13 (α), πλησιέστερα στο ηλεκτρόδιο βρίσκεται ένα μονομοριακό στρώμα, πάχους  $\chi_1$ , αποτελούμενο από μόρια (δίπολα) του διαλύτη, κατάλληλα προσανατολισμένα ανάλογα με το φορτίο του ηλεκτροδίου. Στο στρώμα αυτό συμπεριλαμβάνεται και μικρός αριθμός ιόντων από συστατικά του διαλύματος, τα οποία προσροφώνται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και συγκρατούνται με δυνάμεις Vander-Waals. Ο γεωμετρικός τόπος των κέντρων των ιόντων αυτών ονομάζεται *εσωτερικό επίπεδο Helmholtz (Inner Helmholtz Plane- IMP)*. Το επόμενο προς το εσωτερικό του ηλεκτρολύτη στρώμα, πάχους  $\chi_2$ , περιλαμβάνει επιδιαλυτωμένα ιόντα με αντίθετο κυρίως φορτίο από αυτό της άλλης φάσης (του ηλεκτροδίου). Ο γεωμετρικός τόπος των κέντρων των διαλυτωμένων ιόντων που βρίσκονται πιο κοντά στο ηλεκτρόδιο, ονομάζεται *εξωτερικό επίπεδο Helmholtz (Outer Helmholtz Plane – OHP)*.



Σχήμα 2.13 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. και Δ. Π. Σαζού]

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

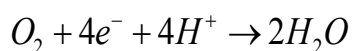
Παρόλο που εξετάζοντας χωριστά την κάθε πλευρά της διεπιφάνειας ηλεκτρολύτη-ηλεκτροδίου, παρατηρούμε την εμφάνιση φορτίου (θετικού ή αρνητικού και αντίστροφα), η διεπιφάνεια σαν σύνολο είναι ηλεκτρικά ουδέτερη. Με διαχωρισμένα τα φορτία, αναπτύσσεται μια διαφορά δυναμικού κατά μήκος της διεπιφάνειας, η διεπιφανειακή διαφορά δυναμικού ή ηλεκτροδιακό δυναμικό ( $\Delta\phi_{MS}$ ), ίση με  $(\phi_M - \phi_S)$ , όπου  $\phi_M$  το δυναμικό του μετάλλου και  $\phi_S$  το δυναμικό του διαλύματος. Στο σχήμα 2.13 (β) δίνεται η γραφική παράσταση της μεταβολής του εσωτερικού δυναμικού ( $\phi$ ) με την απόσταση από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια, που είναι γραμμική στην περιοχή της σταθερής και εκθετική στην περιοχή της διάχυτης στοιβάδας [Μουμτζής, Ι. Α. και Δ. Π. Σαζού].

Η φορτισμένη διπλοστοιβάδα είναι μια αποθήκη ηλεκτρικού φορτίου και ενέργειας και με μια απλουστευτική θεώρηση, η οποία δεν παίρνει υπόψη της τη θερμική κίνηση στο διάλυμα, η πυκνότητα περίσσειας φορτίου στο OHP θα είναι ίση και αντίθετη με την πυκνότητα φορτίου στην επιφάνεια του μετάλλου. Έτσι το ηλεκτρικό ισοδύναμο της διπλοστοιβάδας θα είναι ένας πυκνωτής, χωρητικότητας:

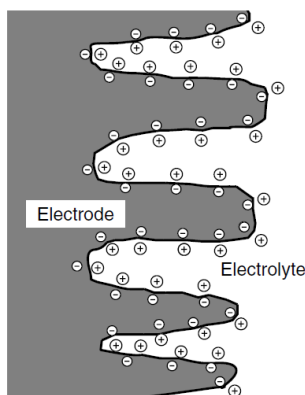
$$C = e \frac{A}{d}$$

όπου  $\epsilon$  η ηλεκτρική διαπερατότητα,  $A$  το εμβαδόν της επιφάνειας και  $d$  η απόσταση των οπλισμών. Στην περίπτωση αυτή,  $A$  είναι η πραγματική επιφάνεια του ηλεκτροδίου, η οποία είναι μερικές χιλιάδες φορές μεγαλύτερη από τη γεωμετρική (μήκος x πλάτος). Επίσης η απόσταση  $d$  είναι πολύ μικρή και τυπικά λίγα μόνο νανόμετρα. Επομένως σε ορισμένες κυψέλες καυσίμων, η χωρητικότητα θα είναι της τάξης μερικών Farad, που είναι αρκετά μεγάλη για τιμές χωρητικότητας.

Στο σχήμα 2.14 παρουσιάζεται σχηματικά η κάθοδος μιας κυψέλης καυσίμου όξινου ηλεκτρολύτη. Τα ηλεκτρόνια θα συγκεντρώνονται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και τα ιόντα  $H^+$  θα έλκονται στην επιφάνεια του ηλεκτρολύτη. Αυτά τα ηλεκτρόνια και ιόντα, μαζί με το  $O_2$  που τροφοδοτείται στην κάθοδο, συμμετέχουν στην καθοδική αντίδραση:



Η πιθανότητα να πραγματοποιηθεί η αντίδραση εξαρτάται προφανώς 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, όπως ηλεκτρονίων ή ιόντων  $H^+$  στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, προκαλεί τη δημιουργία ηλεκτρικού δυναμικού. Το δυναμικό αυτό είναι η "υπέρταση ενεργοποίησης" που αναφέρθηκε παραπάνω και η φορτισμένη διπλοστοιβάδα δίνει μια εξήγηση για την ύπαρξή της. Επίσης φαίνεται ότι όσο πιο μεγάλο είναι το ρεύμα, τόσο μεγαλύτερη θα γίνεται η υπέρταση. Τέλος μπορούμε να κατανοήσουμε ότι η καταλυτική επίδραση του ηλεκτροδίου είναι σημαντική, καθώς ένας αποτελεσματικός καταλύτης θα αυξήσει την πιθανότητα αντίδρασης, με αποτέλεσμα τη ροή υψηλότερου ρεύματος, χωρίς την ανάπτυξη τέτοιου φορτίου [Larminie, J. and A. Dicks].



Σχήμα 2.14 Η φορτισμένη διπλοστοιβάδα στην επιφάνεια της καθόδου μιας κυψέλης καυσίμου.

## 3<sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ

### “ΕΞΑΡΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ PEMFC”

Το κύτταρο καυσίμου είναι κατασκευασμένο από ένα ιοντο-αγώγιμο στρώμα ηλεκτρολύτη και δύο στρώματα ηλεκτροδίων. Το στρώμα ηλεκτρολύτη είναι ένα υλικό ανταλλαγής ιόντων που είναι εξαιρετικά αγώγιμο στη διέλευση πρωτονίων και διαφέρει ανάλογα με τον τύπο της κυψέλης καυσίμου. Ο ηλεκτρολύτης πρέπει να είναι σχετικά αδιαπέραστος στο καύσιμο και στο οξειδωτικό αντιδραστήριο, για την ελαχιστοποίηση του φαινομένου της διαρροής (crossover) των αντιδρώντων, και να διατηρεί τη δομική του ακεραιότητα στις συνθήκες λειτουργίας με την πάροδο του χρόνου. Το στρώμα του καταλύτη πρέπει να είναι χαμηλού κόστους και να εφαρμόζεται εύκολα στο στρώμα διάχυσης αερίων. Το στρώμα διάχυσης αερίων πρέπει να είναι λεπτό, αγώγιμο και πορώδες, να αντέχει στοχημικό περιβάλλον και να είναι από συμβατό υλικό με το στρώμα του ηλεκτρολύτη και τα στρώματα του καταλύτη. Οι απαιτήσεις για το ηλεκτρόδιο περιλαμβάνουν χαμηλές απώλειες ενεργοποίησης, μακροπρόθεσμη σταθερότητα και αποδεκτή ιοντική/ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Τα θέματα που καλύπτονται σε αυτό το κεφάλαιο περιλαμβάνουν:

- Το στρώμα ηλεκτρολυτών
- Το στρώμα του καταλύτη / ηλεκτροδίου
- Τεχνικές επεξεργασίας κυψελών καυσίμου
- Αναλυτική μέθοδος κατασκευής κυψέλης καυσίμου

Επίσης καλύπτονται τα πιο κοινά υλικά και εξαρτήματα που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή κυψελών καυσίμου συμπεριλαμβανομένων και των:

- διπολικών πλακών (σχέδιο και τα υλικά)
- επιστρώσεων για διπολικές πλάκες
- κατασκευή διπολικής πλάκας
- φλάντζες
- τελικές πλάκες

Τέλος περιγράφονται τα βασικά υλικά των κυψελών καυσίμου και μια μέθοδος κατασκευής κυψέλης καυσίμου PEM. Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα υλικά που χρησιμοποιούνται πιο συχνά για την κατασκευή διαφόρων τύπων κυψελών καυσίμου.

		Χρησιμοποιούμενα Υλικά					
α/α	Εξαρτήματα κυψελών καυσίμου	Μεμβράνης Ανταλλαγής Πρωτονίων (PEMFCs)	Μεθανόλης (DMFCs)	Στερεών Οξειδίων (SOFCs)	Αλκαλικές (AFCs)	Φωσφορικού οξέως (PAFCs)	Τήγματος Ανθρακικών Αλάτων (MCFCs)
1	διπολικές πλάκες διασύνδεσης κελιών, πλάκες συλλογής ρεύματος	γραφίτης	γραφίτης	ενισχυμένος χρωμίτης λανθανίου LaCrO3	πλέγμα νικελίου	γραφίτης	ανοξειδωτος χάλυβας
		τιτάνιο	τιτάνιο	Bi ferroic YCrO3		τιτάνιο	
		ανοξειδωτος χάλυβας	ανοξειδωτος χάλυβας	Inconel alloys		ανοξειδωτος χάλυβας	
		ενισχυμένα πολυμερή	ενισχυμένα πολυμερή	ανοξειδωτος χάλυβας		πολυμερής άνθρακας	
2	ακραίες(τελικές) πλάκες	γραφίτης	γραφίτης	υψηλών θερμοκρασιών κεραμικά υλικά	ανοξειδωτος χάλυβας	γραφίτης	ανοξειδωτος χάλυβας
		τιτάνιο	τιτάνιο	ανοξειδωτος χάλυβας		τιτάνιο	
		ανοξειδωτος χάλυβας	ανοξειδωτος χάλυβας			ανοξειδωτος χάλυβας	
		Αλουμίνιο	Αλουμίνιο				
		Νικέλιο	Νικέλιο				
		Πολυμερή	Πολυμερή				
3	μηχανική στεγανοποίηση(τσιμού χες), αποστάτες	Σιλικόνη	Σιλικόνη	Γυαλί	Τεφλόν PTFE	Τεφλόν PTFE	Ο ηλεκτρολύτης είναι σε επαφή με τις διπολικές πλάκες
		λάστιχο αιθυλενίου προπυλενίου μονομερούς διενίου EPDM	λάστιχο αιθυλενίου προπυλενίου μονομερούς διενίου EPDM	υαλο-κεραμικά στεγανοποιητικά			
		Τεφλόν PTFE	Τεφλόν PTFE	συγκολλητικά μετάλλων			
		Νήμα ινών με επικάλυψη τεφλόν PTFE	Νήμα ινών με επικάλυψη τεφλόν PTFE	mica			
4	Συνήθης Ηλεκτρολύτης	Μεμβράνη υπερφθορο-σουλφονικού οξέως (Nafion by Dupont)	Μεμβράνη υπερφθορο-σουλφονικού οξέως (Nafion by Dupont)	Σταθεροποιη-μένη με ύτρια ζirkονία (YSZ)	Υδροξείδιο του καλίου	Υγρό φωσφορικό οξύ	Τετηγμένα ανθρακικά άλατα
	Πάχος ηλεκτρολύτη	50 - 175μm	50 - 175μm	25 - 250μm	N/A	N/A	0,5 - 1mm
	Μεταφερόμενο Ιόν	$H^+$	$H^+$	$O^{2-}$	$OH^-$	$H^+$	$CO_3^{2-}$
	Συνήθης καταλύτης ανόδου	Pt	Pt/Ru	Νικέλιο/YSZ	Pt/Pa	Pt	Νικέλιο
	Πάχος στρώματος καταλύτη ανόδου	10 - 30μm	10 - 30μm	25 - 150μm	N/A	10 - 30μm	0,2 - 1,5mm

Πίνακας 2.1 Συνηθέστερα υλικά κατασκευής κυψελών καυσίμου

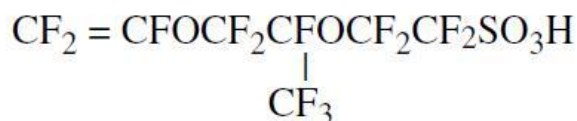
### 3.1 Στρώμα Ηλεκτρολύτη

Το στρώμα ηλεκτρολύτη είναι απαραίτητο για να λειτουργήσει σωστά μια κυψέλη καυσίμου. Όπως έχει αναφερθεί στο προηγούμενο κεφάλαιο, στις κυψέλες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών, όταν το καύσιμο ταξιδεύει προς το στρώμα του καταλύτη, το μόριο του καυσίμου σπάει σε πρωτόνια ( $H^+$ ) και ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν στο εξωτερικό κύκλωμα για να τροφοδοτήσουν το φορτίο και τα πρωτόνια υδρογόνου(ιόντα) ταξιδεύουν μέσω του ηλεκτρολύτη μέχρι να φτάσουν στην κάθοδο, όπου ενώνονται με το οξυγόνο για να σχηματίσουν νερό. Στις κυψέλες υψηλών θερμοκρασιών και στις αλκαλικές κυψέλες, το οξυγόνο αντιδρά στην κάθοδο για την παραγωγή είτε υδροξειδίου ( $OH^-$ ), ή ανθρακικού ιόντος ( $CO_3^{2-}$ ), ή ιόντος οξυγόνου ( $O^{2-}$ ). Το ιόν ταξιδεύει μέσω του ηλεκτρολύτη για να αντιδράσει με το υδρογόνο στην κάθοδο.

Ανάλογα με τον τύπο του κυττάρου καυσίμου, τα ηλεκτρόνια παράγονται είτε στην άνοδο είτε στην κάθοδο. Ανεξάρτητα από τον τύπο του κυττάρου, ο ηλεκτρολύτης πρέπει να πληρεί τις ακόλουθες απαιτήσεις:

- Να έχει υψηλή ιοντική αγωγιμότητα
- Να εμποδίζει τη διέλευση των αντιδρώντων
- Να είναι χημικά και μηχανικά σταθερός
- Να έχει χαμηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα
- Να παρουσιάζει ευκολία στην κατασκευή και διαθεσιμότητα
- Να είναι χαμηλού κόστους

Το να βρεθεί ένα υλικό που να καλύπτει όλες αυτές τις απαιτήσεις είναι δύσκολο. Οι πιο δύσκολες από τις απαιτήσεις αυτές είναι η υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, και η σταθερότητα του υλικού τόσο σε οξειδωτικό όσο και σε αναγωγικό περιβάλλον. Το κλασικό υλικό ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται σήμερα στις κυψέλες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών είναι ένα πλήρως φθοριωμένο υλικό με βάση το τεφλόν (υπερφθοροσουλφονικό οξύ-PFSA), που παρήχθη από την DuPont για διαστημικές εφαρμογές στη δεκαετία του 1960. Αυτή η μεμβράνη, με μια δομή με βάση το τεφλόν (PTFE), είναι σχετικά ισχυρή και σταθερή, τόσο σε οξειδωτικό όσο και σε αναγωγικό περιβάλλον, έχοντας υψηλή πρωτονική αγωγιμότητα (0,2 S/cm) στις τυπικές θερμοκρασίες λειτουργίας κυψελών PEMFC και DMFC. Στο Σχήμα 3-1 απεικονίζεται η χημική δομή του υλικού αυτού.



Σχήμα 3.1 Χημικός τύπος μεμβράνης Nafion της Dupont

Οι ηλεκτρολύτες DuPont έχουν τη γενική εμπορική επωνυμία Nafion, και ο τύπος που χρησιμοποιείται πιο συχνά είναι ο αριθμός 117. Οι μεμβράνες Nafion είναι σταθερές έναντι χημικής έκθεσης σε ισχυρές βάσεις, ισχυρά οξειδωτικά και αναγωγικά οξέα,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2$  και  $\text{O}_2$  σε θερμοκρασίες μέχρι  $125^\circ\text{C}$ . Παρόμοια υλικά έχουν αναπτυχθεί για PEMFC και DMFC από την Dupont, Gore και Associates, Asahi Glass, Asahi Chemical και Pall.

Η μεμβράνη αγωγής πρωτονίων αποτελείται συνήθως από μια κύρια ένωση με βάση το τεφλόν (PTFE), στην οποία έχουν προσαρτηθεί ομάδες σουλφονικού οξέος.

Η μεμβράνη αγωγής πρωτονίων λειτουργεί καλά στις κυψέλες καυσίμου, διότι τα κατιόντα υδρογόνου ( $\text{H}^+$ ) μετακινούνται πηδώντας από μια θέση  $\text{SO}_3$  σε άλλη θέση  $\text{SO}_3$  διαμέσου του υλικού, φθάνοντας στην άλλη πλευρά της μεμβράνης. Η μεμβράνη πρέπει να παραμένει υγρή για να διατηρεί την ιδιότητα της ιοντικής αγωγιμότητας. Αυτό περιορίζεται θερμοκρασία λειτουργίας των κυψελών καυσίμου PEM κάτω από το σημείο βρασμού του νερού και καθιστά τη διαχείριση του νερού ένα σημείο κλειδί για την ανάπτυξη των κυψελών καυσίμου PEM. Το Σχήμα 3-2 απεικονίζει τις θέσεις  $\text{SO}_3$  στη μεμβράνη Nafion.

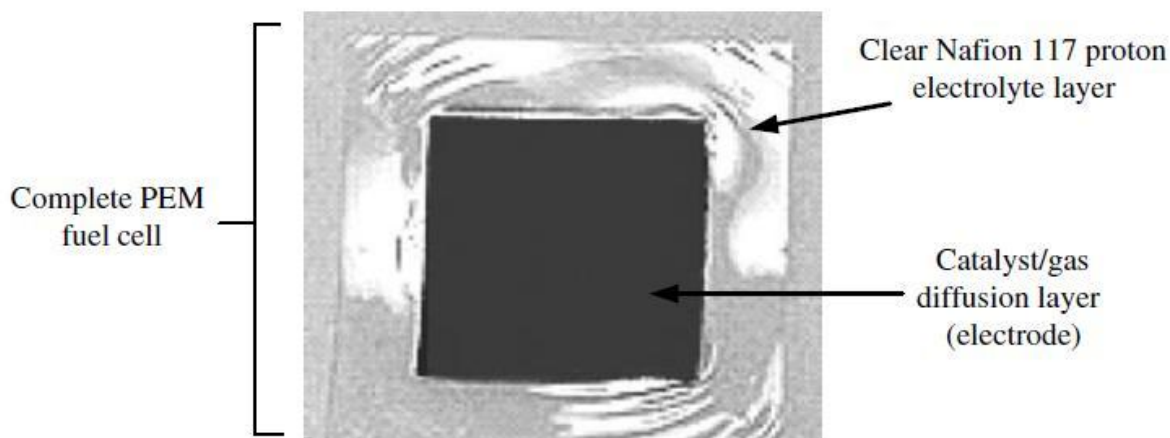


Σχήμα 3.2 Εικονική αναπαράσταση δομής μεμβράνης τύπου nafionτης Dupont

Οι μεμβράνες τύπου Nafion διατίθενται σε διάφορα πάχη και μπορεί να κοπούν σε οποιοδήποτε μέγεθος. Είναι διαθέσιμες σε πάχη  $25,4\mu\text{m}$  (Nafion NRE-211),  $50,8\mu\text{m}$  (Nafion



MAA-212), 127 $\mu\text{m}$  (Nafion 115), 183 $\mu\text{m}$  (Nafion 117) και 254 $\mu\text{m}$  (Nafion NE-1110). Είναι διαφανείς μεμβράνες, οι οποίες πρέπει να υφίστανται προσεκτικούς χειρισμούς ώστε να αποφεύγονται ρωγμές ή ελαττώματα. Στο σχήμα 3-3 φαίνεται μια μεμβράνη Nafion ενός κυττάρου καυσίμου PEM.



Σχήμα 3.3 MEA (Membrane Electrode Assembly) κυψέλης καυσίμου PEM

Οι μεμβράνες τύπου Nafion παρουσιάζουν χαμηλή ιοντική αντίσταση. Έτσι για πάχος μεμβράνης 100 $\mu\text{m}$  η πτώση τάσης είναι μόνο 0,05 V σε πυκνότητα ρεύματος 1A/cm<sup>2</sup>. Παράλληλα εμφανίζουν και αρκετά μειονεκτήματα, όπως το κόστος, η μηχανική υποστήριξη που απαιτείται για την εφαρμογή τους σε ένα κύτταρο καυσίμου και ο περιορισμός στη θερμοκρασία λειτουργίας τους. Ο σχεδιασμός και το κόστος του συστήματος που απαιτείται για τη διατήρηση της υγρασίας των μεμβρανών, αυξάνουν την πολυπλοκότητα και την τιμή ενός ολοκληρωμένου συστήματος συστοιχίας κυττάρων καυσίμου. Η απόδοση της κυψέλης αυξάνει με τη θερμοκρασία λειτουργίας. Η αύξηση όμως της θερμοκρασίας οδηγεί σε αφυδάτωση των μεμβρανών και μείωση της ιοντικής αγωγιμότητάς τους, ενώ επηρεάζει τη δομική τους ευστάθεια, οδηγεί σε γήρανσή τους και αυξάνει τις παρασιτικές απώλειες με αύξηση της διαπερατότητας των αντιδρώντων σε αυτή. Επομένως οι μεμβράνες Nafion πρέπει να διατηρούνται σε υγρασία κατά τη διάρκεια λειτουργίας τους προκειμένου να εμφανίζουν υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, κάτι που απαιτεί θερμοκρασίες λειτουργίας της κυψέλης κάτω από το σημείο βρασμού του νερού. Η μεγαλύτερη πρόκληση είναι η ανεύρεση υλικών χαμηλού κόστους που να μπορούν να τις αντικαταστήσουν. Εναλλακτικά, μεμβράνες υδρογονανθράκων εμφανίζουν μερικά πλεονεκτήματα έναντι των μεμβρανών τύπου Nafion, όπως το κόστος, η εμπορική διαθεσιμότητα και η μεγάλη κατακράτηση νερού σε ένα ευρύ

φάσμα θερμοκρασιών, με το απορροφούμενο νερό να κατακρατείται στις πολικές ομάδες των πολυμερικών αλυσίδων. Τέσσερις κυρίως κατηγορίες μεμβρανών αποτελούν σήμερα αντικείμενο έρευνας: 1) οι υπερφθοριωμένες, 2) οι μερικώς φθοριωμένες, 3) οι μη φθοριωμένες (συμπεριλαμβανομένων των υδρογονανθράκων) και 4) σύνθετα υλικά (composite) μη φθοριωμένα (συμπεριλαμβανομένων των υδρογονανθράκων). Υπάρχει ένα ευρύ φάσμα ιδιοτήτων μεταξύ των μεμβρανών κάθε κατηγορίας. Πάντως οι περισσότερες μεμβράνες υποβαθμίζονται σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 250 έως 500°C.

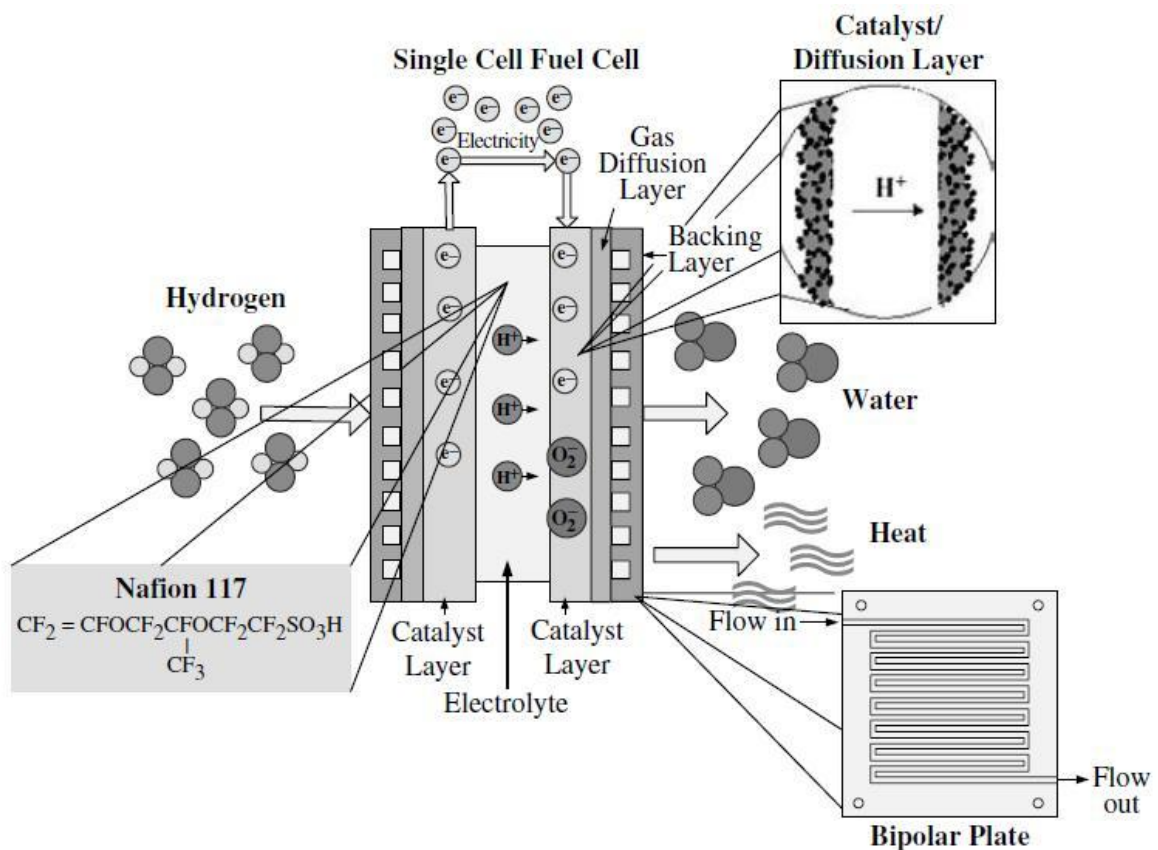
### 3.2 Στρώμα ηλεκτροδίων

Το στρώμα των ηλεκτροδίων είναι το άλλο κρίσιμο εξάρτημα ενός κυττάρου καυσίμου. Το στρώμα του ηλεκτροδίου αποτελείται από τον καταλύτη και το πορώδες ηλεκτρόδιο ή στρώμα διάχυσης αερίου. Όταν το καύσιμο συναντά το στρώμα των ηλεκτροδίων στα κανάλια ροής των πλακών από γραφίτη, διαχέεται εντός του πορώδους ηλεκτροδίου ή του στρώματος διάχυσης των αερίων, όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 2. Το αντιδραστήριο ταξιδεύει προς το στρώμα του καταλύτη, όπου διασπάται σε ιόντα, ηλεκτρόνια και άλλα μόρια ή ανασυνδυάζεται σε νέα μόρια, ανάλογα με τον τύπο του κυττάρου καυσίμου και με το εάν η αντίδραση λαμβάνει χώρα στην άνοδο ή κάθοδο. Τα ηλεκτρόνια οδεύουν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος για να τροφοδοτήσουν το φορτίο και τα ιόντα ταξιδεύουν μέσω του ηλεκτρολύτη μέχρι να φτάσουν στο άλλο ηλεκτρόδιο και να σχηματίσουν νερό ή άλλα μόρια. Ανεξάρτητα από τον τύπο του κυττάρου καυσίμου, το στρώμα του καταλύτη πρέπει να είναι πολύ αποτελεσματικό στη διάσπαση των μορίων σε πρωτόνια και ηλεκτρόνια, να έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια και να είναι κατά προτίμηση χαμηλού κόστους.

Το στρώμα διάχυσης των αερίων ή το πορώδες στρώμα των ηλεκτροδίων πρέπει να πληρεί τις ακόλουθες προϋποθέσεις:

- Να έχει μεγάλη ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα
- Να είναι χημικά και μηχανικά σταθερό
- Να παρουσιάζει ευκολία παραγωγής και διάθεσης
- Να είναι χαμηλού κόστους
- Να αλληλεπιδρά ικανοποιητικά, θερμοκρασιακά, χημικά και φυσικά, με τα υπόλοιπα μέρη της κυψέλης καυσίμου
- Να παρουσιάζει ικανοποιητικό πορώδες.

Η ανεύρεση ενός υλικού που να πληρεί όλες αυτές τις απαιτήσεις είναι δύσκολη. Οι πιο δύσκολες απαιτήσεις είναι η εύρεση ενός καταλύτη χαμηλού κόστους, που να είναι αποτελεσματικός στη διάσπαση των αντιδρώντων σε πρωτόνια και ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόδια κυψελών καυσίμου είναι λεπτά στρώματα καταλύτη, όπου λαμβάνουν χώρα οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Κατασκευάζονται συνήθως από σωματίδια πλατίνας υποστηριζόμενα πάνω σε πορώδη άνθρακα. Προκειμένου να καταλύονται οι αντιδράσεις, τα σωματίδια του καταλύτη πρέπει να έρχονται σε επαφή τόσο με αγωγούς ιόντων όσο και με ηλεκτρονιακούς αγωγούς. Επιπλέον, πρέπει να υπάρχουν δίοδοι για τα αντιδρώντα, προκειμένου να φτάσουν τις θέσεις του καταλύτη, και δίοδοι για την απομάκρυνση των προϊόντων της αντίδρασης. Προκειμένου να επιτευχθούν αποδεκτές ταχύτητες αντιδράσεων, πρέπει η ενεργή επιφάνεια των κέντρων του καταλύτη να είναι αρκετές φορές μεγαλύτερη από το γεωμετρικό εμβαδόν των ηλεκτροδίων. Ως εκ τούτου, τα ηλεκτρόδια κατασκευάζονται με μεγάλο πορώδες. Μια απεικόνιση του καταλύτη, του ηλεκτρολύτη, και του στρώματος διάχυσης αερίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 3-4.



Σχήμα 3.4 Στρώματα και υλικά ενός κυττάρου καυσίμου PEM

Οι περισσότεροι κατασκευαστές κυψελών καυσίμου PEM έχουν επιλέξει την τεχνική της ανάπτυξης ηλεκτροδίων λεπτών στρωμάτων (thin-film) απευθείας πάνω στην επιφάνεια της μεμβράνης. Τα οφέλη των ηλεκτροδίων thin-film περιλαμβάνουν χαμηλότερη τιμή, καλύτερη χρήση του καταλύτη και βελτίωση της μεταφοράς μάζας. Το πάχος ενός τέτοιου ηλεκτροδίου είναι τυπικά 5 έως 15 μικρά και η ποσότητα του καταλύτη είναι μεταξύ 0,1 και 0,5 mg/cm<sup>2</sup> για την άνοδο και την κάθοδο.

Καθώς για την καταλυτική δράση το εμβαδόν της ενεργούς επιφάνειας του καταλύτη έχει μεγαλύτερη σημασία από το βάρος του, είναι σημαντικό να χρησιμοποιούνται μικρά σωματίδια πλατίνας (4 nm ή μικρότερα), ομοίμορφα διεσπαρμένα στην επιφάνεια του υλικού υποστήριξης του καταλύτη, το οποίο είναι συνήθως κατασκευασμένο από σκόνες άνθρακα υψηλής μεσοπορώδους περιοχής (>75 m<sup>2</sup> /g). Τυπικά υλικά υποστήριξης είναι τα Vulcan XC72R, Black Pearls BP2000, Ketjen Black International, ή Chevron Shawinigan. Προκειμένου να περιγραφεί η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων, μπορεί να υπολογιστεί το εμβαδόν της επιφάνειας των σωματιδίων πλατίνας (Pt) ανά μονάδα μάζας από την παρακάτω σχέση, κάνοντας την παραδοχή ότι το σύνολο των σωματιδίων πλατίνας είναι σφαιρικά:

$$A_s = \frac{\int f(D)\pi D^2 dD}{\int f(D)\rho_{Pt}\left(\frac{\pi D^3}{6}\right)dD} = \frac{6}{\rho_{Pt}D_{32}} \quad (3-1)$$

όπου  $\rho_{Pt}$  είναι η πυκνότητα του μαύρου λευκόχρυσου και  $D_{32}$  η μέση διάμετρος όλων των σωματιδίων, που υπολογίζεται από το λόγο του όγκου προς την επιφάνεια. Η ενεργή επιφάνεια ανά μονάδα μάζας μπορεί να εκτιμηθεί από τη μέση  $D_{32}$  και μια τυπική τιμή της είναι 28 m<sup>2</sup>/gPt. Το στρώμα του ηλεκτροδίου θα πρέπει να είναι ικανοποιητικά λεπτό για την ελαχιστοποίηση των πιθανών απωλειών τάσης από την ταχύτητα μεταφοράς των πρωτονίων και από τη διεύθυνση του αντιδρώντος αερίου στο βάθος του στρώματος του ηλεκτροκαταλύτη. Η ενεργή επιφάνεια του καταλύτη θα πρέπει επίσης να μεγιστοποιηθεί. Ως εκ τούτου, πρέπει να επιλέγονται υψηλότερες αναλογίες Pt/C (>40% κατά βάρος). Στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί ότι η απόδοσή του κυττάρου παραμένει αμετάβλητη όταν η αναλογία Pt/C κυμαίνεται από 10% έως 40%, με μια ποσότητα πλατίνας ανά μονάδα επιφάνειας ίση με 0,4 mg/cm<sup>2</sup>. Όταν η ποσότητα αυτή αυξάνεται πέραν του 40%, η απόδοση των κυττάρων στην πραγματικότητα μειώνεται. Αυτό υποδεικνύει ότι η απόδοση των κυψελών καυσίμου μπορεί να αυξηθεί με καλύτερη χρησιμοποίηση/διασπορά του λευκόχρυσου στο στρώμα του καταλύτη, αντί της αύξησης της ποσότητας της Pt στα

ηλεκτρόδια. Ο τύπος του καταλύτη που απαιτείται σε ένα PEMFC ή DMFC εξαρτάται από τον τύπο του χρησιμοποιούμενου καυσίμου. Η ανοχή στο μονοξείδιο του άνθρακα είναι ένας σημαντικός παράγοντας, ιδιαίτερα όταν η μεθανόλη που τροφοδοτείται στο κύτταρο καυσίμου προέρχεται από αναμορφωτή ατμού. Η αναμορφωμένη μεθανόλη μπορεί να περιέχει έως 25% διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), μαζί με μια μικρή ποσότητα (1%) μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Η απόδοση των κυψελών καυσίμου μειώνεται παρουσία πολύ μικρών συγκεντρώσεων CO (μερικά μέρη στο εκατομμύριο), λόγω της ισχυρής χημικής προσρόφησης του CO πάνω στον καταλύτη. Δύο μέθοδοι επίλυσης της δηλητηρίασης με CO είναι με αναμόρφωση του καυσίμου ή με χρήση περισσοτέρων του ενός καταλυτών στην άνοδο. Αν το καύσιμο παρέχεται μέσω αναμορφωτή στην κυψέλη καυσίμου, η συγκέντρωση CO πρέπει να μειωθεί σε τουλάχιστον 100 ppm εάν ο τύπος κυψελών καυσίμου είναι PEMFC ή PAFC. Δεδομένου ότι είναι αναγκαία η σχετικά υψηλή φόρτωση του καταλύτη με πλατίνα, το κόστος του καταλύτη μπορεί να είναι πολύ υψηλό για αρκετές εμπορικές εφαρμογές. Εάν ένα κελί καυσίμου τύπου PEM λειτουργεί σε  $E=0,6V$  και  $i=500mA/cm^2$ , η πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου είναι:

$$P_{cell} = E \cdot I = 0.6V \cdot 0.5Acm^{-2} = 0.3Wcm^{-2}$$

Αφού κάθε κύτταρο απαιτεί συνολικά ποσότητα πλατίνας  $m_{Pt}=0,8mgPt/cm^2$  και ένα αυτοκίνητο μπορεί να απαιτήσει συστοιχία κυψελών ισχύος εξόδου ίσης με  $P_{stack}=50kW$ , ενώ η τιμή της πλατίνας είναι 35€/g (Lastupdate: 3/2014), το κόστος της πλατίνας μπορεί να υπολογιστεί ως εξής:

$$Pt_{cost} = \frac{P_{stack}}{P_{cell}} * m_{Pt} * Price = \frac{50000}{0.3} * 0.8 * 10^{-3} * 35 = 4666 \text{ €} \quad (3-2)$$

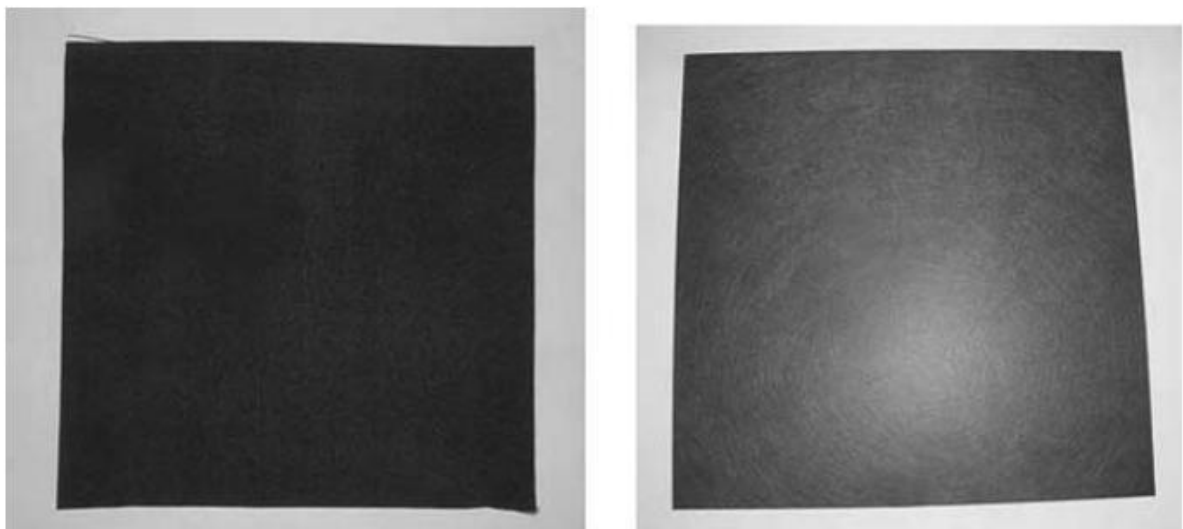
το οποίο είναι πολύ υψηλό για τον καταλύτη λευκοχρύσου και μόνο. Λόγω του υψηλού κόστους της πλατίνας, συνεχίζεται η έρευνα για εναλλακτικούς τύπους καταλυτών, προκειμένου να καταστεί το κόστος των κυψελών καυσίμου συγκρίσιμο με τους παραδοσιακούς κινητήρες εσωτερικής καύσης, τις μπαταρίες και άλλες συμβατικές πηγές ενέργειας.

### 3.3 Στρώμα διάχυσης αερίων

Το στρώμα διάχυσης αερίων βρίσκεται μεταξύ του στρώματος του καταλύτη και των διπολικών πλακών. Σε ένα PEMFC, DMFC ή PAFC, τα στρώματα κυψελών καυσίμου (MEA) βρίσκονται μεταξύ των πλακών ροής των αντιδρώντων. Σε κάθε πλευρά του στρώματος του

καταλύτη υπάρχουν στρώματα διάχυσης αερίου. Αυτά παρέχουν ηλεκτρική επαφή μεταξύ των ηλεκτροδίων και των διπολικών πλακών και διανέμουν τα αντιδρώντα αέρια στα ηλεκτρόδια. Επίσης αφήνουν το παραγόμενο νερό να εξέλθει από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου και επιτρέπουν τη διέλευση του νερού μεταξύ των ηλεκτροδίων και των καναλιών ροής των διπολικών πλακών. Τα στρώματα διάχυσης αερίων κατασκευάζονται από πορώδες, ηλεκτρικά αγώγιμο υλικό (συνήθως ύφασμα άνθρακα ή χαρτί άνθρακα). Μια απεικόνιση του υφάσματος άνθρακα και του χαρτιού Toray φαίνεται στο σχήμα 3.5. Το υπόστρωμα μπορεί να κατεργαστεί με ένα φθοριωμένο πολυμερές και αιθάλη για βελτίωση της διαχείρισης του νερού και των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του. Αυτά τα υλικά βελτιώνουν τη διάχυση των αντιδρώντων αερίων στο σύστημα “μεμβράνη/ηλεκτρόδιο”. Η δομή του στρώματος επιτρέπει στο αέριο να απλώνεται καθώς διαχέεται, ώστε να μεγιστοποιείται το εμβαδόν της επιφάνειας επαφής του καταλύτη. Τα πάχη των διαφόρων υλικών διάχυσης αερίου κυμαίνονται μεταξύ 0,0017 και 0,04cm, η πυκνότητά τους κυμαίνεται μεταξύ 0,21 και 0,73g/cm<sup>2</sup> και το πορώδες τους μεταξύ 70% και 80%.

Το στρώμα διάχυσης αερίων, GDL (Gas Diffusion Layer), βοηθά επίσης στη διαχείριση του νερού σε ένα PEMFC και DMFC, επειδή επιτρέπει μόνο σε μια κατάλληλη ποσότητα υδρατμών να έρθει σε επαφή με τη μεμβράνη και να την κρατήσει στην κατάλληλη υγρασία. Επιπλέον, υποβοηθά την έξοδο του υγρού νερού από την κάθοδο ώστε να αποτραπεί το ενδεχόμενο πλημμυρών των πόρων. Το στρώμα αυτό είναι συνήθως αδιάβροχο, προκειμένου να διασφαλιστεί να μην φράξουν με νερό οι πόροι του υφάσματος ή χαρτιού άνθρακα. Το πιο συνηθισμένο υλικό θωράκισης από το νερό είναι το τεφλόν PTFE.



Σχήμα 3.5 Gas Diffusion Layer από ύφασμα άνθρακα και χαρτί άνθρακα

Οι ιδιότητες μερικών από τα εμπορικά διαθέσιμα χαρτιά άνθρακα φαίνονται στον πίνακα 3.2. Οι Ralph et al. Βρήκαν ότι τα υφασμάτινα στρώματα άνθρακα προσφέρουν ένα σαφές πλεονέκτημα σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος σε κύτταρα Ballard Mark V. Με τη χρήση ενός υφάσματος άνθρακα, η κλίση της ψευδογραμμικής περιοχής της γραφικής παράστασης του δυναμικού του κυττάρου συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος μειώθηκε από 0,27 σε 0,21Qcm<sup>2</sup>, ενώ αυξήθηκε σημαντικά και το μέγιστο ρεύμα. Επίσης βρέθηκε ότι το ύφασμα βελτιώνει τη μεταφορά μάζας στην κάθοδο, λόγω της βελτιωμένης διαχείρισης του νερού και της βελτίωσης του ρυθμού διάχυσης του οξυγόνου. Τέλος το πορώδες της επιφάνειας και η υδροφοβικότητα του υποστρώματος του υφάσματος ευνοούν την μεταφορά του νερού.

α/α	Χαρτί άνθρακα	Πάχος (mm)	Πορώδες (%)	Πυκνότητα (gr/cm <sup>3</sup> )
1	Torray DGPB-090	0.30	77	0.45
2	Kureha E-715	0.35	60 – 80	0.35 – 0.40
3	Spectracarb 2050A-1041	0.25	60 - 90	

Πίνακας 3.2 Ιδιότητες εμπορικά διαθέσιμων χαρτιών άνθρακα χρησιμοποιούμενα στα στρώματα διάχυσης καυσίμου κυψελών PEMFCs

Υπάρχουν διάφορες τεχνικές επεξεργασίας των υλικών της στοιβάδας διάχυσης αερίου. Οι περισσότερες από αυτές χρησιμοποιούνται για να κάνουν το υλικό μέσο διάχυσης υδρόφοβο, ώστε να αποφευχθεί το φαινόμενο της πλημμύρας στην κυψέλη καυσίμου. Έτσι η άνοδος ή η κάθοδος ή και οι δύο μπορεί να υποστούν επεξεργασία με PTFE. Το υλικό διάχυσης εμβαπτίζεται εντός ενός διαλύματος 5% έως 30% PTFE, ακολουθεί ξήρανση και στη συνέχεια πυροσυσσωμάτωση. Η διεπιφάνεια με το στρώμα του καταλύτη μπορεί να επιτυγχάνεται με μια επικάλυψη ή με ένα μικροπορώδες στρώμα, ώστε να διασφαλίζεται η καλύτερη ηλεκτρική επαφή και η αποδοτικότερη μεταφορά νερού προς και από το στρώμα διάχυσης. Αυτό το στρώμα αποτελείται από άνθρακα ή σωματίδια γραφίτη αναμεμιγμένα με PTFE σαν συνδετικό υλικό. Οι προκύπτοντες πόροι είναι μεταξύ 0,1 και 0,5 μικρά, και ως εκ τούτου είναι πολύ μικρότεροι από το μέγεθος των πόρων χαρτιού από ίνες άνθρακα. Το πορώδες των μέσων διάχυσης αερίου είναι μεταξύ 70 και 80 τοις εκατό. Το πορώδες του στρώματος διάχυσης αερίου μπορεί να υπολογιστεί από το πραγματικό του βάρος, το πάχος και την πυκνότητα της στερεάς φάσης του. Το πορώδες εξαρτάται επίσης από το ποσοστό συμπίεσης:

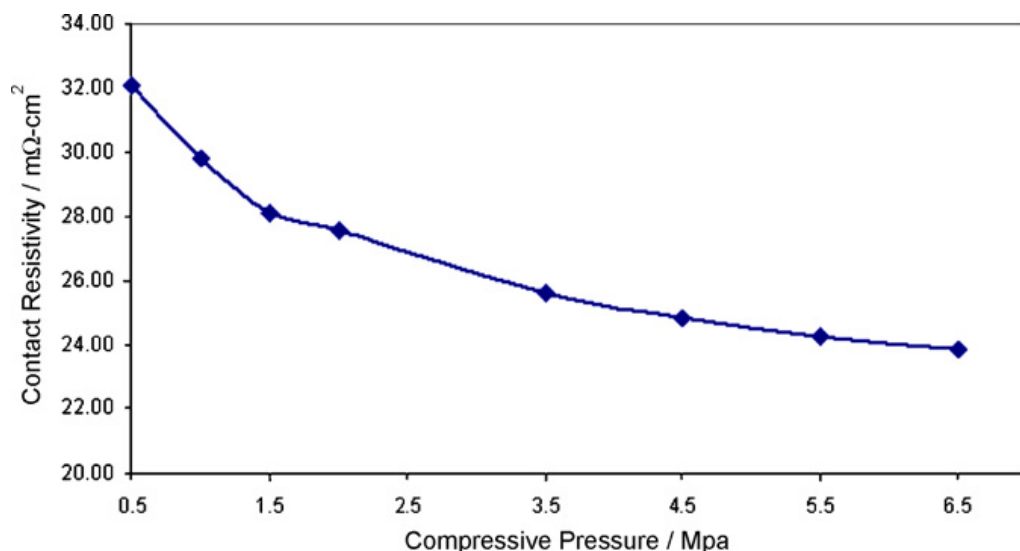
$$\varepsilon = 1 - \frac{W_A}{\rho_{real}d} \quad (3-3)$$

Όπου  $W_A$  είναι το πραγματικό βάρος ( $\text{g/cm}^2$ ),  $\rho$  η πυκνότητα της στερεάς φάσης και  $d$  το πάχος (είτε συμπιεσμένο ή ασυμπιεστο). Μια από τις λειτουργίες του στρώματος διάχυσης είναι η ηλεκτρική σύνδεση μεταξύ του στρώματος του καταλύτη και των διπολικών πλακών. Η αντίσταση τόσο του υλικού όσο και η αντίσταση μέσω του στρώματος του υλικού διάχυσης αερίου είναι σημαντικές. Το στρώμα διάχυσης αερίου συμπιέζεται τυπικά ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι απώλειες λόγω αντίστασης επαφής. Οι συντελεστές διάχυσης περιλαμβάνουν την επίδραση του πορώδους και της δομής του υλικού. Ο συντελεστής Darcy συσχετίζεται με την πτώση πίεσης και είναι ανάλογο με το ρυθμό ογκομετρικής ροής :

$$Q = K_D \frac{A}{\mu l} \Delta P \quad (3-4)$$

Όπου  $Q$  είναι η ογκομετρική ροή ( $\text{m}^3/\text{s}$ ),  $K_D$  ο συντελεστής Darcy ( $\text{m}^2$ ),  $A$  το εμβαδόν της διατομής κάθετα προς τη ροή ( $\text{m}^2$ ),  $\mu$  το ιξώδες του αερίου ( $\text{kg}/\text{m}\cdot\text{s}$ ),  $l$  το μήκος της διαδρομής (πάχος του μέσου διάχυσης) ( $\text{m}$ ) και  $\Delta P$  η πτώση της πίεσης ( $\text{Pa}$ ).

Στο σχήμα 3.6 παρουσιάζεται η μεταβολή της αντίστασης επαφής σε σχέση με την πίεση επαφής για μια σύνθετη και με τραχειά επιφάνεια διπολική πλάκα σε επαφή με επιφάνεια χαρτιού Toray.



Σχήμα 3.6 Αντίσταση επαφής σε σχέση με την πίεση επαφής, για μια σύνθετη και με τραχειά επιφάνεια διπολική πλάκα σε επαφή με επιφάνεια χαρτιού Toray.



### 3.4 Διπολικές πλάκες

Αφού συναρμολογηθούν τα βασικά στοιχεία των κυττάρων καυσίμου, πρέπει στη συνέχεια τα κύτταρα να τοποθετηθούν σε μια συστοιχία κυψελών, προκειμένου να γίνει η διανομή του καυσίμου και του οξειδωτικού ομοιόμορφα σε αυτά και να συλλεγεί το ρεύμα που θα τροφοδοτήσει τις επιθυμητές συσκευές. Ένα από τα βασικότερα στοιχεία που χρησιμοποιείται για τη σύνδεση σε συστοιχίες των κυττάρων καυσίμου είναι οι διπολικές πλάκες. Ο σχεδιασμός και η βελτιστοποίηση των διπολικών πλακών είναι απαραίτητος για τη δημιουργία της πιο αποδοτικής συστοιχίας κυψελών καυσίμου.

Σε μια κυψέλη καυσίμου με ένα μόνο κύτταρο, δεν υπάρχουν διπολικές πλάκες αλλά μόνο πλάκες ροής αντιδρώντων μιας όψης. Στις κυψέλες καυσίμου όμως με περισσότερα από ένα κύτταρα υπάρχει τουλάχιστον μια διπολική πλάκα. Οι διπολικές πλάκες εκτελούν πολλούς ρόλους στις κυψέλες καυσίμου. Διανέμουν το καύσιμο και το οξειδωτικό εντός του κυττάρου, διαχωρίζουν τα μεμονωμένα κύτταρα στη συστοιχία μεταξύ τους, συλλέγουν το ρεύμα, μεταφέρουν το νερό μακριά από κάθε κύτταρο, εφυδατώνουν τα αέρια και βοηθούν στην ψύξη των κυττάρων. Προκειμένου να εκτελεστούν ταυτόχρονα όλες αυτές οι λειτουργίες χρησιμοποιούνται ειδικά υλικά και σχέδια. Τα συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα σχέδια μπορεί να περιλαμβάνουν ευθύγραμμα πεδία ροής, οφιοειδή, παράλληλα, ή τύπου ακίδας. Τα υλικά επιλέγονται με βάση τη χημική συμβατότητα, αντοχή στη διάβρωση, κόστος, πυκνότητα, ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, ικανότητα διάχυσης αερίου/στεγανότητα, κατεργασιμότητα, όγκο συστοιχίας/kW, αντοχή υλικού και θερμική αγωγιμότητα. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται συχνότερα είναι από ανοξείδωτο χάλυβα, τιτάνιο,  $\text{LaCrO}_3$ ,  $\text{YCrO}_3$ , μη πορώδη γραφίτη και ενισχυμένα πολυμερή. Επίσης έχει ερευνηθεί η χρήση ορισμένων σύνθετων υλικών τα οποία έχουν αρχίσει να χρησιμοποιούνται για την κατασκευή διπολικών πλακών. Οι διπολικές πλάκες έχουν στις δύο πλευρές τους κανάλια ροής αντιδραστηρίων, σχηματίζοντας τα διαμερίσματα καθόδου και ανόδου των κυττάρων στις αντίθετες πλευρές της κάθε διπολικής πλάκας.

Οι περισσότερες διπολικές πλάκες PEMFC και DMFC είναι κατασκευασμένες από γραφίτη εμποτισμένο με ρητίνη. Ο στερεός γραφίτης είναι εξαιρετικά αγωγίμος, χημικά αδρανής και ανθεκτικός στη διάβρωση, αλλά ακριβός και δαπανηρός στην κατασκευή καναλιών ροής. Τα κανάλια ροής των αντιδρώντων χαράσσονται μηχανικά ή ηλεκτροχημικά στις επιφάνειες της διπολικής πλάκας. Αυτές οι μέθοδοι δεν είναι κατάλληλες για μαζική παραγωγή και αυτός είναι και ο λόγος που ερευνώνται νέα υλικά και μέθοδοι κατασκευής.

Μια συστοιχία είναι κατασκευασμένη από πολλά κύτταρα κυψελών καυσίμου και διπολικές πλάκες. Αυξάνοντας τον αριθμό των κυττάρων στη συστοιχία αυξάνεται η τάση, ενώ αυξάνοντας την επιφάνεια αυξάνεται το ρεύμα. Οι διπολικές πλάκες, στις συστοιχίες κυψελών καυσίμου, αντιπροσωπεύουν το μεγαλύτερο μέρος του βάρους και του όγκου της συστοιχίας. Ως εκ τούτου για φορητές συσκευές και κυψέλες καυσίμου αυτοκινήτων είναι απαραίτητο να παράγονται πλάκες με τις μικρότερες δυνατές διαστάσεις (<3 mm σε πάχος). Ο γραφίτης χρησιμοποιείται παραδοσιακά για την κατασκευή των διπολικών πλακών σε κυψέλες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών, λόγω της χημικής σταθερότητάς του στο περιβάλλον λειτουργίας τους. Οι δύο πιο συνηθισμένοι τύποι υλικών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή διπολικών πλακών είναι μεταλλικές πλάκες και πλάκες γραφίτη. Πολλοί τύποι μεταλλικών πλακών έχουν χρησιμοποιηθεί για τις κυψέλες καυσίμου, συμπεριλαμβανομένων του αλουμινίου, του χάλυβα, του τιτανίου και του νικελίου. Οι μεταλλικές πλάκες είναι κατάλληλες για μαζική παραγωγή και επίσης μπορούν να μορφοποιηθούν σε πολύ λεπτά φύλλα, κάτι που έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση του βάρους μιας συστοιχίας κυψελών καυσίμου. Οι διπολικές πλάκες εκτίθενται σε διαβρωτικό περιβάλλον με συνέπεια ιόντα διαλυμένου μετάλλου διαχέονται εντός του ηλεκτρολύτη, γεγονός που οδηγεί σε μείωση της ιοντικής αγωγιμότητάς του όπως και της διάρκειας ζωής των κυψελών καυσίμου. Για περιορισμό της διάβρωσης και των αρνητικών συνεπειών της είναι απαραίτητο οι μεταλλικές πλάκες να επικαλύπτονται με κατάλληλες επιστρώσεις. Οι χρησιμοποιούμενες επικαλύψεις είναι συνήθως από γραφίτη, χρυσό, άργυρο, παλλάδιο, λευκόχρυσο, άνθρακα, αγώγιμα πολυμερή και άλλες. Κατά τη χρήση των προστατευτικών επικαλύψεων πρέπει να λαμβάνονται υπόψη μεταξύ άλλων: (1) η αντοχή στη διάβρωση της επικάλυψης, (2) οι μικροπόροι και οι μικρορωγμές στην επικάλυψη και (3) η διαφορά μεταξύ του συντελεστή θερμικής διαστολής του μετάλλου και της επικάλυψης. Οισύνθετες πλάκες γραφίτη-άνθρακα κατασκευάζονται χρησιμοποιώντας θερμοπλαστικά ή θερμοσκληρυνόμενα υλικά με αγώγιμα υλικά πληρώσεως. Αυτά τα υλικά είναι συνήθως χημικώς σταθερά στο περιβάλλον των κυψελών καυσίμου και είναι κατάλληλα για μαζικής παραγωγής τεχνικές μορφοποίησης, όπως χύτευση με συμπίεση, χύτευση με μεταφορά, ή χύτευση με έκχυση. Συχνά για την κατασκευή και τον σχεδιασμό αυτών των πλακών γίνεται ένας συμβιβασμός μεταξύ της ευκολίας μορφοποίησης τους και των λειτουργικών ιδιοτήτων τους. Οι σημαντικότερες ιδιότητες που πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψη κατά το σχεδιασμό των πλακών αυτών είναι οι ανοχές, η στρέβλωση και η επιφανειακή φθορά τους. Ορισμένα από τα προβλήματα κατά τη χρήση τους είναι ότι είναι ισχυρικά εύθραυστες και ογκώδεις. Πάντως αν και η ηλεκτρική αγωγιμότητά τους είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μικρότερη από αυτή των

μεταλλικών πλακών, οι απώλειες λόγω της ειδικής αντίστασης είναι της τάξης μεγέθους μόνο λίγων χιλιοστών του V. Μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους των συστοιχιών κυψελών καυσίμου είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα. Οι μεγαλύτερες απώλειες τάσης προκύπτουν από τη διεπιφανειακή επαφή μεταξύ των διπολικών πλακών και των στρωμάτων διάχυσης αερίου. Η διεπιφανειακή απώλεια τάσης μπορεί να προσδιοριστεί με τοποθέτηση μιας διπολικής πλάκας μεταξύ δύο στρωμάτων διάχυσης αερίου και μέτρηση στη συνέχεια της πτώσης τάσης κατά τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος μέσω αυτών. Η συνολική πτώση τάσης μεταβάλλεται σημαντικά με την πίεση σύσφιξης των πλακών αυτών. Η συνολική αντίσταση των υλικών της διπολικής πλάκας και των μέσων διάχυσης αερίου είναι ανεξάρτητη από τη δύναμη σύσφιξης, αλλά η αντίσταση επαφής είναι αυτή που εξαρτάται σημαντικά από αυτή.

### 3.4.1 Μεταλλικές πλάκες με επίστρωση

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται συνήθως για την κατασκευή μεταλλικών διπολικών πλακών είναι το αλουμίνιο, ανοξείδωτοι χάλυβες, τιτάνιο και νικέλιο. Οι διπολικές πλάκες πρέπει να είναι χημικά ανθεκτικές, γιατί διαφορετικά λαμβάνει χώρα διάβρωση και διάλυσή τους. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιούνται προστατευτικές επικαλύψεις. Οι επικαλύψεις των διπολικών πλακών θα πρέπει να είναι ανθεκτικές στη διάβρωση και να προστατεύουν τις πλάκες από το περιβάλλον λειτουργίας. Τα υλικά επικαλύψεων για πλάκες άνθρακα περιλαμβάνουν τον γραφίτη, αγωγίμα πολυμερή, άνθρακα τύπου διαμαντιού και οργανικά αυτοσυναρμολογούμενα μονοπολυμερή, ενώ για μεταλλικές πλάκες περιλαμβάνουν ευγενή μέταλλα, νιτρίδια μετάλλων και καρβίδια μετάλλων. Στον πίνακα 3.3 παρουσιάζονται διάφορες επικαλύψεις διπολικών πλακών [Bogur και Vanderborgh κ.α].

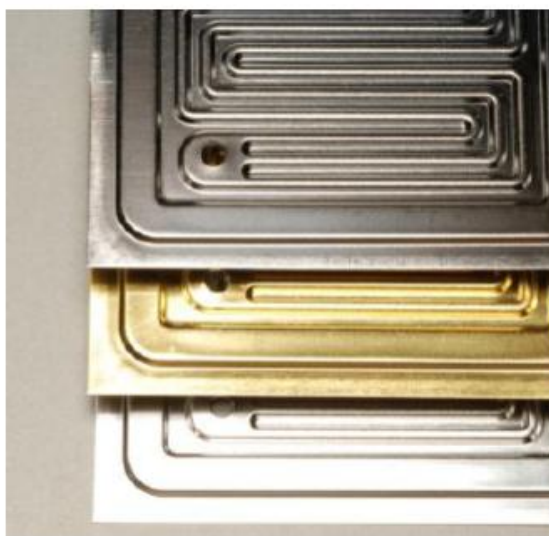
Υλικά επικάλυψης διπολικών πλακών		
α/α	Υλικό / Ρητίνη	Υλικό πλήρωσης / ίνες
1	Ανοξείδωτος Χάλυβας	μη διαθέσιμο
2	Γραφίτης	μη διαθέσιμο
3	Αλουμίνιο	μη διαθέσιμο
4	Τιτάνιο	μη διαθέσιμο
5	Νικέλιο	μη διαθέσιμο
6	Πολυ (φθοριωμένο βινυλιδένιο)	Άνθρακας / σωματίδια γραφίτη
7	Πολυπροπυλένιο	Σκόνη γραφίτη
8	Ρεζόλη φαινυλο-αλδεϋδης ή νοβολάκα φαινυλο-αλδεϋδης	Σκόνη γραφίτη ή σωματίδια κοκ-γραφίτη / ίνες κυτταρίνης
9	Φαινολική ρητίνη	Σκόνη γραφίτη / ίνες άνθρακα
10	Βινυλικός εστέρας	Σκόνη γραφίτη / ινίδια βαμβακιού

Πίνακας 2.3 Συνήθη υλικά επικάλυψης διπολικών πλακών [Bogur & Vanderborgh και άλλοι]

Κατά την επιλογή μιας επικάλυψης, ορισμένες σημαντικές παράμετροι που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη είναι η αγωγιμότητα, η αντοχή στη διάβρωση, η θερμική διαστολή, και η απουσία μικροπόρων και μικρορωγμών. Οι διαφορές θερμοκρασίας στις οποίες μπορεί να εκτεθούν οι πλάκες, θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά την επιλογή της επικάλυψης και του τύπου της μεταλλικής πλάκας, επειδή τα δύο υλικά μπορεί να διαστέλλονται και να συστέλλονται με διαφορετικό ρυθμό. Μικροπόροι και μικρορωγμές μπορεί να οδηγήσουν επίσης σε αστοχία εάν το μέταλλο βάσης εκτεθεί στο όξινο περιβάλλον των κυψελών καυσίμου. Η διαφορά των συντελεστών θερμικής διαστολής, καθώς και οι μικρορωγμές και μικροπόροι, μπορούν να ελαχιστοποιηθούν παρεμβάλλοντας ενδιάμεσα στρώματα επικάλυψης. Για την εναπόθεση επιστρώσεων σε μεταλλικές διπολικές πλάκες χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι. Οι διαδικασίες περιλαμβάνουν τεχνικές φυσικής εναπόθεσης ατμών, όπως εξάτμιση με τη βοήθεια δέσμης ηλεκτρονίων, τεχνικές ψεκασμού και διάσπασης μέσω εκφόρτισης τόξου, τεχνικές χημικής εναπόθεσης ατμών και χημικές τεχνικές υγρής φάσης, όπως ηλεκτροχημική και χημική εναπόθεση, χημική ανοδίωση/οξειδωση και βαφή. Σύνοψη των τεχνικών επικάλυψης διαφόρων τύπων μεταλλικών διπολικών πλακών παρουσιάζεται στον πίνακα 3.4. Επίσης στο σχήμα 3.7 παρουσιάζονται διπολικές μεταλλικές πλάκες με επικάλυψη.

	Τύπος Επικάλυψης	Τεχνική επικάλυψης	Μεταλλικό Υλικό Διπολικής Πλάκας
1	Χρυσός (συνήθως χρειάζεται ένα ενδιάμεσο στρώμα, όπως Ni)	Ηλεκτραπόθεση μέσω παλμικού ρεύματος	Αλουμίνιο, Τιτάνιο, Νικέλιο Ανοξειδωτος Χάλυβας
2	Στρώμα φύλλου γραφίτη (συνήθως χρειάζεται ένα ενδιάμεσο στρώμα, όπως σωματίδια γραφίτη σε έναν οργανικό διαλύτη)	Βάψιμο ή πίεση	Αλουμίνιο, Τιτάνιο, Νικέλιο
3	Επίστρωση τελικού στρώματος γραφίτη (συνήθως χρειάζεται ένα ενδιάμεσο στρώμα, όπως τιτάνιο, Cr, ή ένας συνδυασμός διαφόρων στρωμάτων)	Φυσική εναπόθεση ατμών (PVD) ή χημική επίστρωση μέσω ανοδίωσης / οξειδωσης	Αλουμίνιο, Τιτάνιο, Νικέλιο Ανοξειδωτος Χάλυβας
4	Οξειδίο κασσίτερου- ινδίου	Ατμοποίηση μέσω δέσμης ηλεκτρονίων	Ανοξειδωτος Χάλυβας
5	Οξειδίο του μολύβδου (συνήθως χρειάζεται ένα ενδιάμεσο στρώμα, όπως μόλυβδος)	Εναπόθεση ατμών και ψεκασμός	Ανοξειδωτος Χάλυβας
6	Ανοξειδωτος χάλυβας (συνήθως χρειάζεται ένα ενδιάμεσο στρώμα, όπως νικελίου-φωσφόρου ή νιτρίδιο του τιτανίου)	Φυσική ή χημική εναπόθεση ατμών (CVD), χημική εναπόθεση	Αλουμίνιο, Τιτάνιο, Ανοξειδωτος Χάλυβας

Πίνακας 2.4 Υλικά και μέθοδοι επίστρωσης μεταλλικών διπολικών πλακών



Σχήμα 3.7 Διπολικές πλάκες με επίστρωση

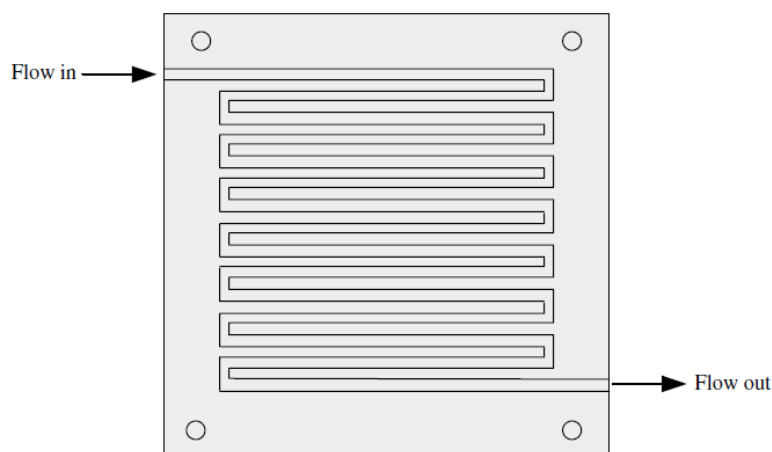
### 3.4.2 Συνθετικές διπολικές πλάκες

Κατά την τελευταία δεκαετία ερευνώνται νέα υλικά για κυψέλες καυσίμου που να είναι χαμηλού κόστους και εύκολα στην κατεργασία και μορφοποίηση. Πολλές από τις νέες αυτές πλάκες είναι με βάση μεταλλική ή με βάση άνθρακα. Μια ενδιαφέρουσα σχεδίαση, που αναπτύχθηκε από το Los Alamos National Laboratory, συνδυάζει πορώδη γραφίτη, πολυανθρακικό πλαστικό και ανοξείδωτο χάλυβα, με στόχο την αξιοποίηση των πλεονεκτημάτων του κάθε ενός από αυτά τα υλικά. Ο ανοξείδωτος χάλυβας παρέχει σταθερότητα στη δομή ενώ ο γραφίτης είναι ανθεκτικός στη διάβρωση. Το πολυανθρακικό παρέχει χημική σταθερότητα και μπορεί να χυτευθεί σε οποιοδήποτε σχήμα, ώστε να διαμορφωθούν οι κατάλληλες αυλακώσεις και τα απαιτούμενα εξαρτήματα. Αυτή η πολυεπίπεδη πλάκα φαίνεται να είναι μια καλή εναλλακτική λύση από χημική, φυσική, ηλεκτρική και οικονομική πλευρά.

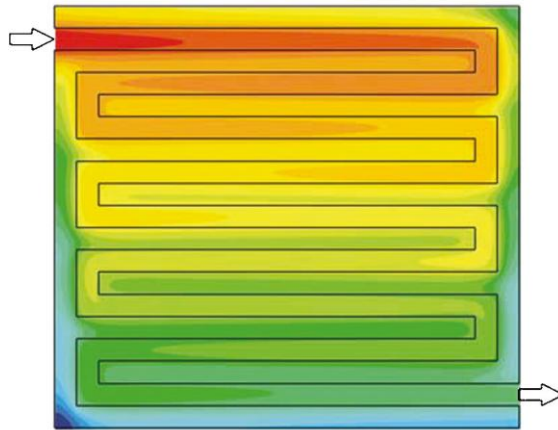
Εκτεταμένη έρευνα έχει διεξαχθεί και για τη χρήση σύνθετων διπολικών πλακών με βάση τον άνθρακα. Τέτοιες πλάκες έχουν κατασκευαστεί χρησιμοποιώντας θερμοπλαστικά (πολυπροπυλένιο, πολυαιθυλένιο και πολυφθοριωμένο βινυλιδένιο) ή θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες (φαινολικές, εποξικές, και εστέρες βινυλίου), με πληρωτικά και με ή χωρίς ενίσχυση με ίνες. Πρόσφατα οι κατασκευαστές διπολικών πλακών παράγουν διπολικές πλάκες με θερμοπλαστικές ρητίνες, επειδή είναι εύκολα διαμορφώσιμες μέσω έκχυσης και χύτευσης και ανακυκλώσιμες.

### 3.4.3 Σχεδιασμός καναλιών ροής αντιδρώντων

Τα κανάλια μέσω των οποίων ρέουν τα αντιδρώντα στις κυψέλες καυσίμου, πρέπει να σχεδιάζονται έτσι ώστε να ελαχιστοποιείται η πτώση πίεσης (μειώνοντας το ενδεχόμενο απαίτησης χρήσης αντλίας) και ταυτόχρονα να εξασφαλίζεται η επαρκής και ομοιόμορφα κατανεμημένη μεταφορά μάζας προς την επιφάνεια του καταλύτη διαμέσου του στρώματοςδιάχυσης των αντιδρώντων αερίων, ώστε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση. Τα τρία πιο συνηθισμένα μοτίβα σχεδίασης των καναλιών των διπολικών πλακών είναι το οφιοειδές (σχήμα 3.8), το παράλληλο (σχήμα 3.10) και το ασυνεχές παράλληλο (σχήμα 3.11). Όπως φαίνεται στο σχήμα 3.8, η οφιοειδής διαδρομή ροής είναι συνεχής από την αρχή ως το τέλος. Πλεονέκτημα της οφιοειδούς ροής είναι ότι οποιοδήποτε εμπόδιο στη διαδρομή δεν θα μπλοκάρει όλη την μετά το εμπόδιο δραστηριότητα. Μειονέκτημα είναι το γεγονός ότι το αντιδραστήριο εξαντλείται κατά μήκος του καναλιού, γεγονός που απαιτεί την παροχή της απαραίτητης ποσότητας αντιδρώντος αερίου για την αποφυγή υπερβολικών απωλειών πόλωσης.

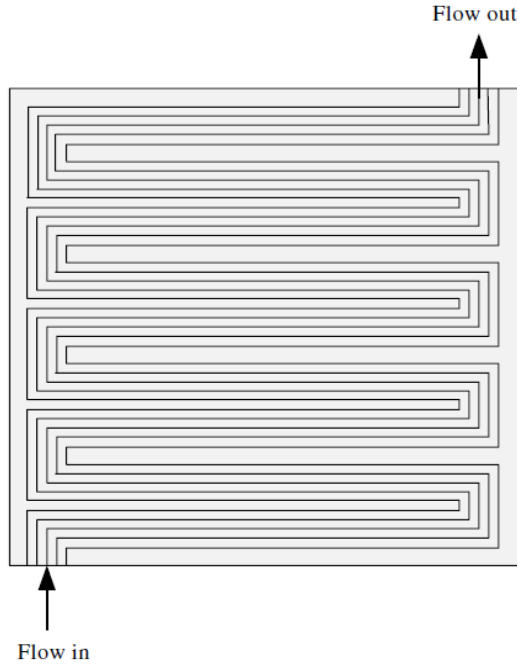


Σχήμα 3.8 Οφιοειδές μοτίβο σχεδίασης καναλιών ροής σε διπολική πλάκα



Σχήμα 3.8.1 Σχηματική αναπαράσταση της συγκέντρωσης οξυγόνου στο στρώμα διάχυσης αερίου της καθόδου (GDL) ενός μονού οφιοειδή καναλιού ροής. Κόκκινο: υψηλή συγκέντρωση οξυγόνου, Μπλε: χαμηλή συγκέντρωση οξυγόνου.

Όταν χρησιμοποιείται σαν οξειδωτικό αέρας, συνήθως προκύπτουν προβλήματα με την κατανομή της παροχής του αντιδρώντος αερίου και τη διαχείριση του παραγόμενου νερού στην κάθοδο. Όταν η κυψέλη καυσίμου λειτουργεί για μεγάλες χρονικές περιόδους, το σχηματιζόμενο νερό συσσωρεύεται στην κάθοδο. Στην περίπτωση αυτή, απαιτείται πίεση για τη μετακίνηση του νερού έξω από τα κανάλια. Ο οφιοειδής σχεδιασμός είναι σχετικά αποδοτικός, όσον αφορά την ομοιόμορφη κατανομή του αντιδρώντος αερίου σε όλη την επιφάνεια του ηλεκτροδίου της κυψέλης καυσίμου. Ωστόσο, μπορεί να προκαλέσει υψηλή απώλεια πίεσης λόγω της σχετικά μακριάς διαδρομής της ροής του αερίου (σχήμα 3.8.1). Για υψηλές πυκνότητες ρεύματος λειτουργίας, πολύ μεγάλες πλάκες ή όταν χρησιμοποιείται αέρας σαν οξειδωτικό, έχουν προταθεί εναλλακτικά μοτίβα με βάση τον οφιοειδή σχεδιασμό για τα κανάλια παροχής των αντιδρώντων. Πολλαπλοί συνεχείς διάυλοι ροής, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 3.9, μπορεί να χρησιμοποιηθούν για να περιοριστεί η πτώση της πίεσης και να μειωθεί το ποσό της ενέργειας που απαιτείται για τη συμπίεση του αέρα μέσα από ένα μονό οφιοειδές κανάλι. Με τον σχεδιασμό αυτό αποφεύγεται ο σχηματισμός περιοχής συσσώρευσης νερού στην επιφάνεια της καθόδου. Η πτώση πίεσης του αντιδρώντος αερίου μέσω των διαύλων είναι μικρότερη από αυτή στο μονό οφιοειδές κανάλι, αλλά εξακολουθεί να είναι υψηλή λόγω της μακράς διαδρομής ροής κάθε οφιοειδούς καναλιού.



Σχήμα 3.9 Μοτίβο πολλαπλών οφιοειδών καναλιών παροχής αντιδρώντων διπολικής πλάκας

Παρά το γεγονός ότι κάποιες από τις μειώσεις της πίεσης των αντιδρώντων μπορεί να αυξήσουν το βαθμό δυσκολίας της ανακυκλοφορίας του υδρογόνου, αποδεικνύονται χρήσιμες στα PEMFCs για την απομάκρυνση του παραγόμενου υπό μορφή ατμού νερού. Η συνολική

πίεση του αντιδρώντος αερίου είναι:  $P_T = P_{vap} + P_{gas}$  όπου  $P_{vap}$  και  $P_{gas}$  είναι οι μερικές πιέσεις του υδρατμού και του αντιδρώντος αερίου αντίστοιχα, στο ρεύμα του αντιδρώντος αερίου. Οι ρυθμοί της μοριακής ροής του υδρατμού και του αντιδρώντος αερίου μπορεί να συσχετιστούν ως ακολούθως:

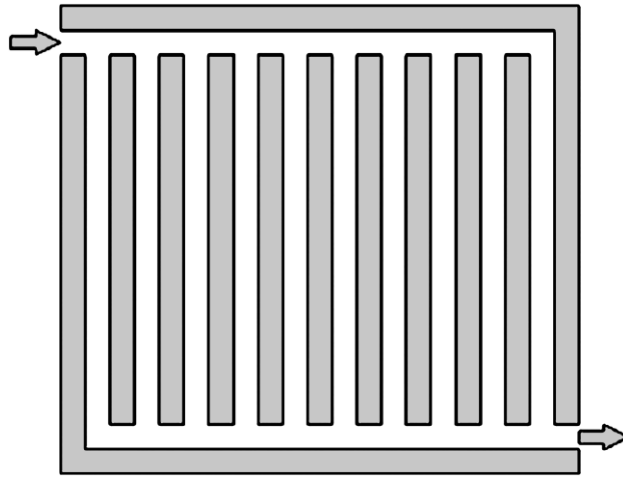
$$\frac{N_{vap}}{N_{gas}} = \frac{P_{vap}}{P_{gas}} = \frac{P_{vap}}{P_T - P_{vap}} \quad (3-5)$$

Επομένως η συνολική πτώση πίεσης κατά μήκος ενός καναλιού ροής θα αυξήσει την ποσότητα των υδρατμών που μπορεί να μεταφερθεί και να απομακρυνθεί μέσω της ροής του αντιδρώντος αερίου, εάν διατηρηθεί η σχετική υγρασία. Αυτό μπορεί να βοηθήσει στην απομάκρυνση του νερού στα ρεύματα ροής της ανόδου και της καθόδου.

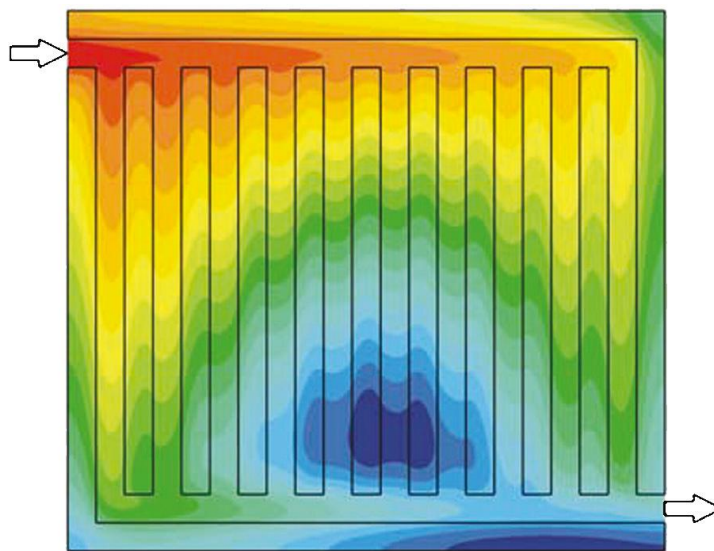
Στην εφαρμογή του σχεδιαστικού μοτίβου παράλληλης ροής, σχήμα 3.10, τα κανάλια ροής απαιτούν λιγότερη ροή μάζας ανά κανάλι και προσφέρουν περισσότερο ομοιόμορφη διανομή αερίου με μειωμένη πτώση πίεσης, σχήμα 3.10.1. Εάν χρησιμοποιείται αέρας σαν οξειδωτικό, διαπιστώνεται ότι μπορεί να παρουσιαστούν χαμηλές και ασταθείς τάσεις, μετά από μεγάλες περιόδους λειτουργίας, λόγω της συσσώρευσης νερού και της κατανομής του αντιδρώντος στην κάθοδο. Όταν η κυψέλη καυσίμου λειτουργεί συνεχώς, το νερό συσσωρεύεται στα



κανάλια ροής. Το μειονέκτημα του μοτίβου παράλληλης ροής είναι ότι ένα εμπόδιο σε ένα κανάλι έχει σαν αποτέλεσμα την ανακατανομή της ροής μεταξύ των υπόλοιπων καναλιών και τη δημιουργία έτσι μιας νεκρής ζώνης γύρω από το εμπόδιο.



Σχήμα 3.10 Μοτίβο παράλληλης ροής αντιδρώντων διπολικής πλάκας



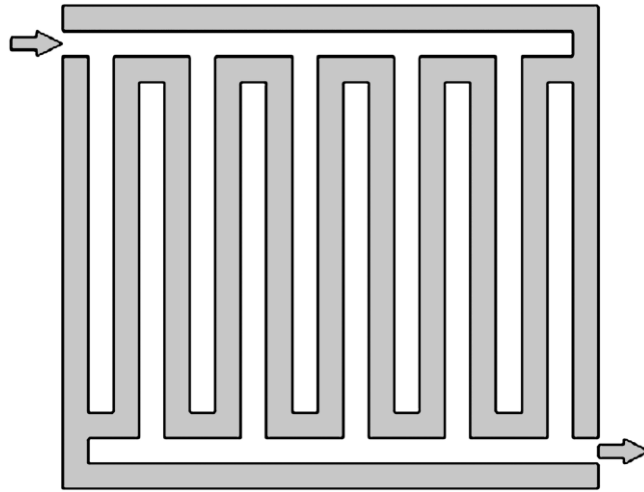
Σχήμα 3.10.1 Σχηματική αναπαράσταση της συγκέντρωσης οξυγόνου στο στρώμα διάχυσης αερίου της καθόδου (GDL) του παράλληλου μοτίβου ροής. Κόκκινο: υψηλή συγκέντρωση οξυγόνου, Μπλε: χαμηλή συγκέντρωση οξυγόνου

Η ποσότητα του νερού σε κάθε κανάλι μπορεί να ποικίλλει, γεγονός που οδηγεί σε άνιση κατανομή του αντιδρώντος αερίου. Το πρόβλημα αυτό μπορεί επίσης να εμφανιστεί στο μοτίβο ροής τύπου ακίδας που θα συζητηθεί αργότερα. Ένα άλλο ζήτημα με τον σχεδιασμό αυτό είναι ότι τα κανάλια έχουν σύντομες διαδρομές και λίγες αλλαγές κατεύθυνσης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η πτώση πίεσης στα κανάλια να είναι χαμηλή, αλλά η πτώση πίεσης στο σύστημα σωληνώσεων πολλαπλής διανομής της συστοιχίας μπορεί να μην είναι. Γενικά οι

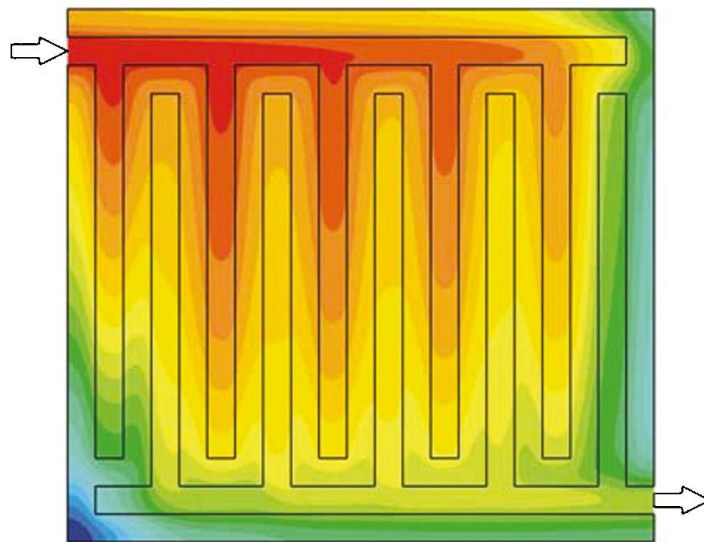
πρώτες κυψέλες της συστοιχίας, κοντά στην εισαγωγή του αντιδρώντος, έχουν μεγαλύτερη ποσότητα ροής από αυτές προς το τέλος.

Στο μοτίβο με ασυνεχή παράλληλα κανάλια ροής (σχήμα 3.11), η ροή του αντιδρώντος είναι παράλληλη προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Τα κανάλια ροής δεν είναι συνεχή από την είσοδο μέχρι την έξοδο της διπολικής πλάκας και είναι τυφλά, γεγονός που αναγκάζει τη ροή του αντιδραστηρίου, υπό πίεση, να περάσει μέσα από το πορώδες στρώμα διάχυσης αερίου ώστε να φθάσει τα κανάλια ροής που συνδέονται με τη συστοιχία. Ο σχεδιασμός αυτός μπορεί να απομακρύνει το νερό αποτελεσματικά από τα ηλεκτρόδια, γεγονός που αποτρέπει τις πλημμύρες και βελτιώνει την απόδοση. Η ασυνεχής παράλληλη διαμόρφωση των καναλιών της διπολικής πλάκας είναι μια καλή επιλογή, δεδομένου ότι το αέριο ωθείται μέσα στο ενεργό στρώμα των ηλεκτροδίων, αποτρέποντας τις πλημμύρες και τους περιορισμούς διάχυσης του αντιδρώντος αερίου. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται μερικές φορές ότι ο σχεδιασμός αυτός ξεπερνά τις προσδοκίες του συμβατικού σχεδιασμού των καναλιών ροής, ιδιαίτερα στην πλευρά της καθόδου του κυττάρου καυσίμου, σχήμα 3.11.1. Οι περισσότερες όμως εργασίες στη βιβλιογραφία αναφέρουν ότι ο παραδοσιακός σχεδιασμός των πολλαπλών οφιοειδών καναλιών ξεπερνά σε αποτελεσματικότητα όλα τα άλλα μοτίβα.

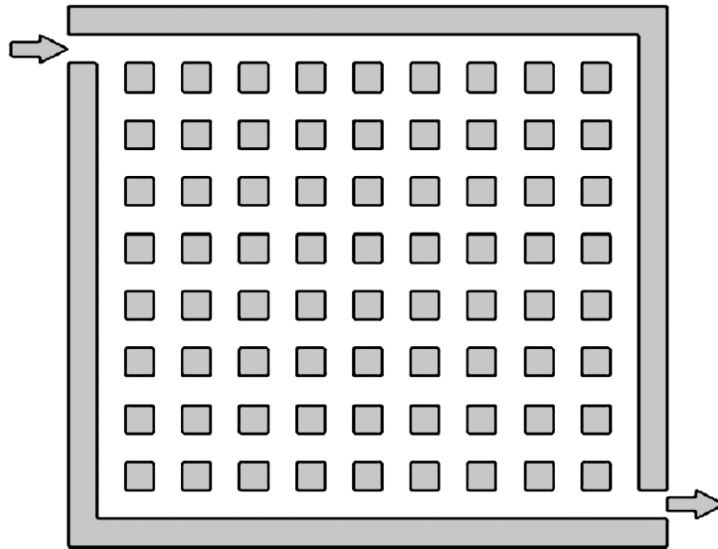
Αντί των παραδοσιακών μοτίβων καναλιών ροής που συνήθως κατασκευάζονται με πίεση ή έγχυση σε καλούπι με φορμαρισμένο σχέδιο, το σχήμα 3.12 δείχνει ένα άλλο μοτίβο ροής αποτελούμενο από ακίδες που μπορεί να είναι διαφόρων γεωμετρικών σχημάτων. Τα πιο κοινά σχήματα ακίδων είναι ορθογώνιες ή σωληνοειδείς ακίδες που προεξέχουν από τις πλάκες. Τα αέρια/υγρά ρέουν διαμέσου των αυλακιών που σχηματίζονται από τις ακίδες. Το μοτίβο ροής μέσω ακίδων οδηγεί σε μια χαμηλή πτώση πίεσης, σχήμα 3.12.1, ωστόσο είναι πιθανόν να δημιουργηθούν περιοχές συσσώρευσης των αντιδρώντων και να προκύψει μη κανονική και ομοιόμορφη κατανομή του αντιδραστηρίου και μικρή απόδοσης κυψέλης καυσίμου. Ο αριθμός Reynolds αυτού του τύπου σχεδιασμού διπολικών πλακών μπορεί να κυμαίνεται από μερικές δεκάδες έως ελάχιστες εκατοντάδες.



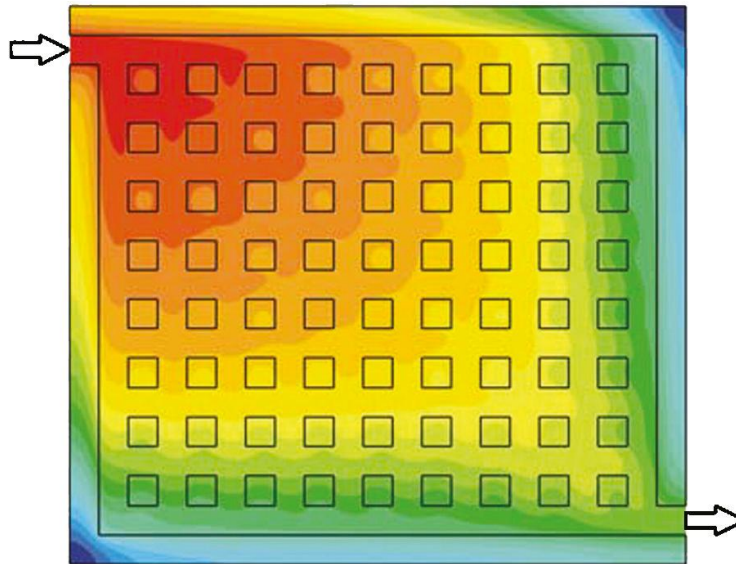
Σχήμα 3.11 Μοτίβο με ασυνεχή παράλληλα κανάλια παροχής



Σχήμα 3.11.1 Σχηματική αναπαράσταση της συγκέντρωσης οξυγόνου στο στρώμα διάχυσης αερίου της καθόδου (GDL), του μοτίβου με ασυνεχή παράλληλα κανάλια ροής. Κόκκινο: υψηλή συγκέντρωση οξυγόνου, Μπλε: χαμηλή συγκέντρωση οξυγόνου

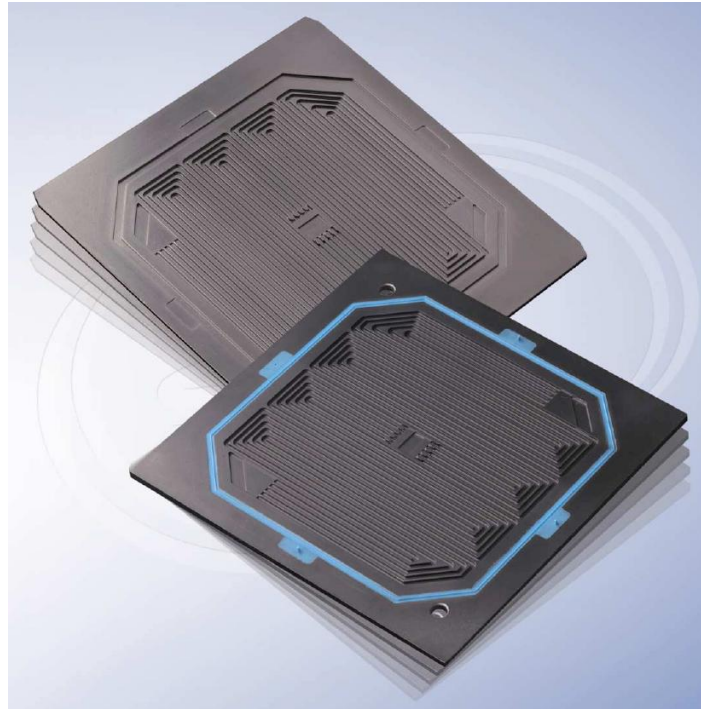


Σχήμα 3.12 Μοτίβο παροχής αντιδραστηρίου από ακίδες



Σχήμα 3.12.1 Σχηματική αναπαράσταση της συγκέντρωσης του οξυγόνου στο στρώμα διάχυσης αερίου της καθόδου (GDL) ενός μοτίβου ροής τύπου ακίδας. Κόκκινο: υψηλή συγκέντρωση οξυγόνου, Μπλε: χαμηλή συγκέντρωση οξυγόνου

Στο σχήμα 3.13 παρουσιάζονται ορισμένες εμπορικές διπολικές πλάκες που έχουν μορφοποιηθεί με καλούπι.



Σχήμα 3.13 Διπολικές πλάκες διαμορφωμένες σε καλούπι της εταιρείας Schunk

### 3.5 Περιγραφή κατασκευής εργαστηριακής κυψέλης καυσίμου PEM

Μετά από την παρουσίαση όλων των ανωτέρω, που αφορούν τη συμπεριφορά και τις ιδιότητες των διαθέσιμων υλικών για την κατασκευή μιας κυψέλης καυσίμου, θα προχωρήσουμε στην κατασκευή μιας εργαστηριακής κυψέλης καυσίμου PEM, με καύσιμο καθαρό υδρογόνο. Για τον σκοπό αυτό θα πρέπει να καθοριστούν οι προδιαγραφές και να γίνει η επιλογή των κατάλληλων υλικών. Στόχος είναι μετά την κατασκευή της εργαστηριακής κυψέλης να διεξαχθούν μετρήσεις, προκειμένου να πιστοποιηθούν τα θεωρητικά δεδομένα. Για τον λόγο αυτό, αλλά και προκειμένου να περιοριστούν όσο το δυνατόν οι τεχνικές αλλά και οικονομικές απαιτήσεις, επελέγη να κατασκευαστεί ένα μόνο κύτταρο καυσίμου υδρογόνου.

Το κύτταρο καυσίμου θα έχει επιφάνεια  $25\text{cm}^2$ , με αντίστοιχες διαστάσεις  $5\text{cm}\times 5\text{cm}$ .

**Πλάκες γραφίτη:** Οι πλάκες παροχής αντιδρώντων θα είναι κατασκευασμένες από γραφίτη, προερχόμενο από την εταιρεία Mersen, ποιότητας: grade 2191. Τα χαρακτηριστικά του υλικού φαίνονται παρακάτω στον Πίνακα 3.5.

## PROPERTIES OF GRAPHITE GRADE 2191

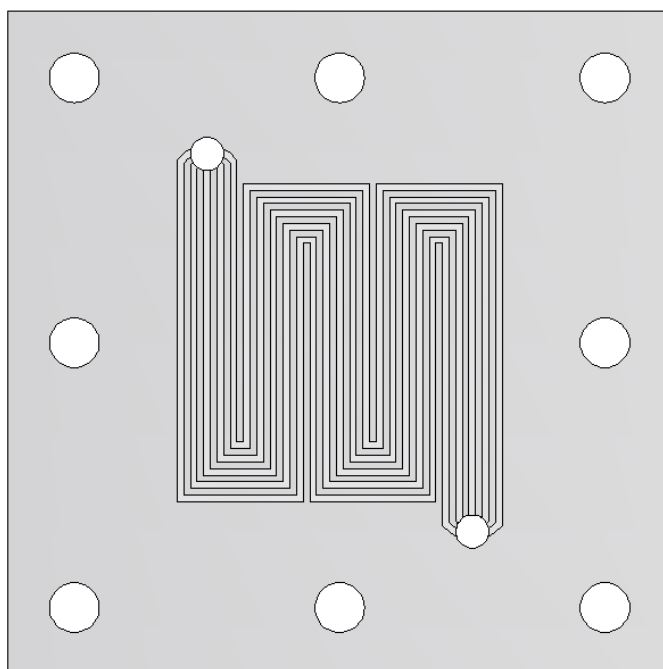
<b>GENERAL</b>	<b>PROPERTIES</b>	<b>Typical Values</b>	
		<b>English Units</b>	<b>SI Units</b>
<p>Isomolded fine grained graphite, high thermal conductivity, high strength. Excellent resistance to thermal shock and erosion. Maximum service temperature in air 800 F (427 °C); maximum inert atmosphere service temperature 5,000 F (2760 °C)</p> <p><b>TYPICAL APPLICATIONS</b> Continuous casting dies, book molds, hot pressing dies, molds and heating elements.</p>	<b>Bulk Density</b>	109 lbs/ft <sup>3</sup>	1,75 g/cm <sup>3</sup>
	<b>Grain Size</b>	0.0006 inch	15 μm
	<b>Specific Resistance</b>	0.00043 ohm-in	1090 μohm.cm
	<b>Flexural Strength</b>	6,400 psi	44 MPa
	<b>Tensile Strength</b>	4,160 psi	29 MPa
	<b>Compressive Strength</b>	14,000 psi	97 MPa
	<b>Hardness - Rockwell L</b>	80	80
	<b>Coefficient of Thermal Expansion (400 to 500°C)</b>	2.3 x 10E-6/°F	4,2 x 10E-6/°C
	<b>Porosity</b>	0,12	0,12
	<b>Thermal Conductivity</b>	67 Btu-Ft/Ft <sup>2</sup> Hr°F	116 W/m°C
<b>Modulus of Elasticity</b>	1.5 x 10E6 psi	10,1 GPa	
<b>Ash</b>	750 ppm	750 ppm	

Πίνακας 2.5 Χαρακτηριστικά χρησιμοποιηθέντος γραφίτη για την κατασκευή των πλακών παροχής αντιδρώντων

Οι λόγοι που επιλέχθηκε το παραπάνω υλικό, αφού συγκρίθηκε με κάποια άλλα διαθέσιμα, ήταν η πολύ καλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητά του, όπως επίσης και η πυκνότητα, σκληρότητα και το πορώδες του.

Προκειμένου να επιτευχθεί καλή παροχή των αντιδρώντων αλλά και ικανοποιητικός βαθμός απομάκρυνσης των προϊόντων από τα ηλεκτρόδια, επιλέχθηκε να γίνει η διαμόρφωση των πλακών ροής με το μοτίβο πολλαπλών οφιοειδών αυλακώσεων. Αυτό αναμένεται να δώσει ικανοποιητική κατανομή της πίεσης των αντιδρώντων στα ηλεκτρόδια της κυψέλης, όπως επίσης και επαρκή απομάκρυνση του παραγόμενου νερού από το ηλεκτρόδιο της καθόδου, διατηρώντας τη μεμβράνη στην απαιτούμενη υγρασία.

Το τελικό σχέδιο διαμόρφωσης των πλακών της ανόδου και της καθόδου φαίνεται στο παρακάτω σχήμα 3.14.



All Dimensions in mm  
Graphite Plate 4mm thick  
Channel Depth: 1.3 - 1.6mm

Σχήμα 3.14 Σχέδιο διαμόρφωσης πλακών ανόδου και καθόδου εργαστηριακού κυττάρου καυσίμου PEM

Από το σχέδιο φαίνεται ότι υπάρχουν πέντε ανεξάρτητα κανάλια ροής διαμορφωμένα σε οφιοειδές σχήμα, που ξεκινούν από την κοινή είσοδο παροχής αντιδρώντος, κάτω δεξιά, διατρέχουν όλη την ενεργή επιφάνεια της πλάκας γραφίτη και εξέρχονται από μια κοινή πάλι έξοδο, πάνω αριστερά. Τα πάχος του κάθε αύλακα ροής είναι 1mm, ενώ το βάθος του 1,6mm.

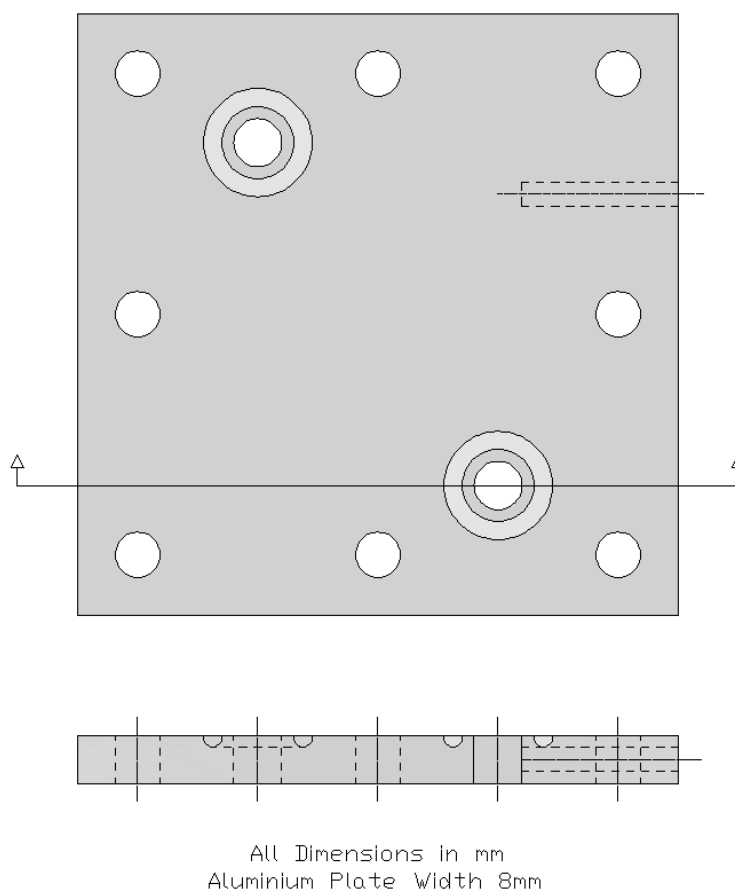
Ο συντελεστής 1,6 προτείνεται από κατασκευαστές διπολικών πλακών ως ιδανικός.

Το πάχος της πλάκας γραφίτη είναι 4mm, >3mm όπως ορίζεται προκειμένου να επιτευχθεί καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, θερμική αγωγή και ικανοποιητική μηχανική στήριξη.

Η διαμόρφωση των αλακιών έγινε με μηχανικό τρόπο, μέσω μηχανής CNCRouter.

**Ακραίες πλάκες συλλογής ρεύματος:** Για την αποκομιδή του ρεύματος από τις πλάκες, ανόδου και καθόδου, θα τοποθετηθούν εκατέρωθεν πλάκες συλλογής ρεύματος από αλουμίνιο, πάχους 8mm. Ο ρόλος τους εκτός από τη συλλογή του ρεύματος είναι και η ομοιόμορφη υποστήριξη των πλακών γραφίτη υπό συνθήκες πίεσης, που θα ασκηθεί, προκειμένου να εξασφαλιστεί καλή αγωγιμότητα μεταξύ των στρωμάτων διάχυσης των αντιδρώντων όπως επίσης και καλή στεγανότητα ανάμεσα τους. Για την εξασφάλιση της

στεγανότητας θα χρησιμοποιηθούν δύο φύλλα από τεφλόν (PTFE) μεταξύ της μεμβράνης και των πλακών. Το σχέδιο των πλακών συλλογής ρεύματος φαίνεται στο παρακάτω σχέδιο 3.15.



Σχήμα 3.15 Σχέδιο ακραίων πλακών συλλογής ρεύματος από αλουμίνιο

Στις ακραίες αυτές πλάκες έχει προβλεφθεί η ενσωμάτωση αισθητήρα θερμοκρασίας, προκειμένου να ελέγχεται η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης και να λαμβάνονται μετρήσεις που αφορούν αυτή. Λόγω του μικρού μεγέθους ισχύος του κυττάρου δεν αναμένεται να καταστεί δυνατή, μόνο από τη λειτουργία του κυττάρου, η ανύψωση της θερμοκρασίας λειτουργίας του έως το επιθυμητό όριο των 80°C. Για το πρόβλημα αυτό θα στερεωθούν επιφανειακά των πλακών ηλεκτρικά θερμαντικά επιθέματα από σιλικόνη, που θα ελέγχονται από κατάλληλο ελεγκτή ώστε να επιτυγχάνεται πάντα η επιθυμητή θερμοκρασία λειτουργίας του κυττάρου καυσίμου.

Επίσης έχει προβλεφθεί μηχανισμός ελέγχου της υγρασίας εισόδου του αντιδρώντος αέρα στην κάθοδο, έτσι ώστε να λαμβάνεται υπόψη στα αποτελέσματα των μετρήσεων, όπως επίσης να μεθοδεύεται και η αποκομιδή σχετικών μετρήσεων.



**Μεμβράνη πέντε στρωμάτων:** Καρδιά του κυττάρου καυσίμου αποτελεί η πολυμερική μεμβράνη αγωγής πρωτονίων με τα ηλεκτρόδια εκατέρωθεν, φορτωμένα με τον καταλύτη αλλά και τα στρώματα διάχυσης των αντιδρώντων αερίων. Λόγω του ότι η κατεργασία τους είναι εξειδικευμένη και απαιτούνται αντίστοιχες συσκευές, το σετ των προαναφερθέντων στρωμάτων παρέχεται από διάφορες εταιρείες, έτοιμο κατεργασμένο σε συγκεκριμένες ή ειδικές διαστάσεις.

Ένας από τους λόγους που επιλέχθηκαν οι συγκεκριμένες διαστάσεις της ενεργούς επιφάνειας του κυττάρου καυσίμου ήταν και αυτός, προκειμένου να συμβαδίζει με τις διαστάσεις των διαθέσιμων στην αγορά μεμβρανών. Τα χαρακτηριστικά της μεμβράνης που επιλέχθηκε με τα στρώματα των ηλεκτροδίων, καταλύτη και τα στρώματα διάχυσης των αντιδρώντων αερίων φαίνονται στον παρακάτω πίνακα 3.6.

<b>Membrane</b>	
<b>Type</b>	Nafion 212
<b>Thickness (mil)</b>	2
<b>Catalyst</b>	
<b>Anode Catalyst</b>	60wt% Pt on Vulcan (Carbon)
<b>Anode Loading</b>	0.5 mg/cm <sup>2</sup>
<b>Cathode Catalyst</b>	60wt% Pt on Vulcan (Carbon)
<b>Cathode Loading</b>	0.5 mg/cm <sup>2</sup>
<b>Gas Diffusion Layer</b>	
<b>Anode GDL</b>	GDL-CT
<b>Cathode GDL</b>	GDL-CT
<b>Fiber Type</b>	Cloth
<b>Thickness (microns)</b>	410

Πίνακας 2.6 Χαρακτηριστικά μεμβράνης κυττάρου καυσίμου 5 στρωμάτων

### 3.6 Ανάλωση υδρογόνου

Από τους νόμους των Boyle-Mariotte και του Gay-Lussac προκύπτει ότι ο όγκος ορισμένης μάζας ιδανικού αερίου είναι συνάρτηση της πίεσης και της θερμοκρασίας του.

$$PV = cT$$

Δηλαδή το γινόμενο της πίεσης επί του όγκου ορισμένης μάζας ιδανικού αερίου είναι ανάλογο της απόλυτης θερμοκρασίας. Η σταθερά  $c$  στη σχέση αυτή εξαρτάται από τη μάζα

του αερίου. Αν θεωρήσουμε 1 mol ιδανικού αερίου, η σταθερά  $c$  έχει για όλα τα ιδανικά αέρια την ίδια τιμή που συμβολίζεται με  $R$ . Δηλαδή για 1 mol ιδανικού αερίου θα έχουμε:

$$PV_m = RT$$

Αν έχουμε  $n$  mols αερίου, τότε θα πρέπει να πολλαπλασιάσουμε το δεξιό μέλος της σχέσης επί  $n$ . Δηλαδή:

$$PV_m = nRT \quad (3-6)$$

ή

$$PV_m = \frac{g}{M_m} RT \quad (3-7)$$

όπου  $g$  είναι η μάζα του αερίου σε γραμμάρια (g) και  $M_m$  είναι η γραμμομοριακή μάζα του.

$$M_{mH_2} = 2,0158 (gmol^{-1})$$

$R=8,314 (J/mol.degK)$  ή  $R=0,08205 (L.atm/mol.deg.K)$  και ονομάζεται παγκόσμια σταθερά των αερίων.

$P=atm.$  ,  $V_m=L$  ,  $T=deg.K$

Η παραπάνω σχέση είναι γνωστή ως καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων.

Οπότε σύμφωνα με την (3-6), μπορούμε να υπολογίσουμε την ποσότητα των αντιδρώντων αερίων που θα καταναλώσει η κυψέλη μας σε LPM εφόσον είναι γνωστά τα μεγέθη της πίεσης ( $P$ ) της θερμοκρασίας ( $T$ ) και της καταναλισκόμενης μάζας τους ( $mol.sec^{-1}$ ).

Η ταχύτητα ανάλωσης των αντιδρώντων, υδρογόνου και οξυγόνου, όπως επίσης και η ταχύτητα παραγωγής προϊόντων, νερό, υπολογίζεται μέσω του νόμου του Faraday:

$$N_{H_2} = \frac{I}{2F} [mol.sec^{-1}] \quad (3-8)$$

$$N_{O_2} = \frac{I}{4F} [mol.sec^{-1}] \quad (3-9)$$

$$N_{H_2O} = \frac{I}{2F} [mol.sec^{-1}] \quad (3-10)$$

όπου  $N$  η ταχύτητα ανάλωσης υδρογόνου και οξυγόνου όπως και αντίστοιχα παραγωγής νερού ( $mol.sec^{-1}$ ),  $I$  είναι το ρεύμα (A) και  $F$  είναι η σταθερά Faraday ( $96485,3399 C.mol^{-1}$ ).

Η ταχύτητα ανάλωσης μάζας αντιδρώντων και παραγωγής προϊόντων ( $g.sec^{-1}$ ) υπολογίζεται επίσης ως εξής:

$$m_{H_2} = \frac{I}{2F} M_{H_2} = N_{H_2} * M_{H_2} [g.sec^{-1}] \quad (3-11)$$

$$m_{O_2} = \frac{I}{4F} M_{O_2} = N_{O_2} * M_{O_2} [\text{g.sec}^{-1}] \quad (3-12)$$

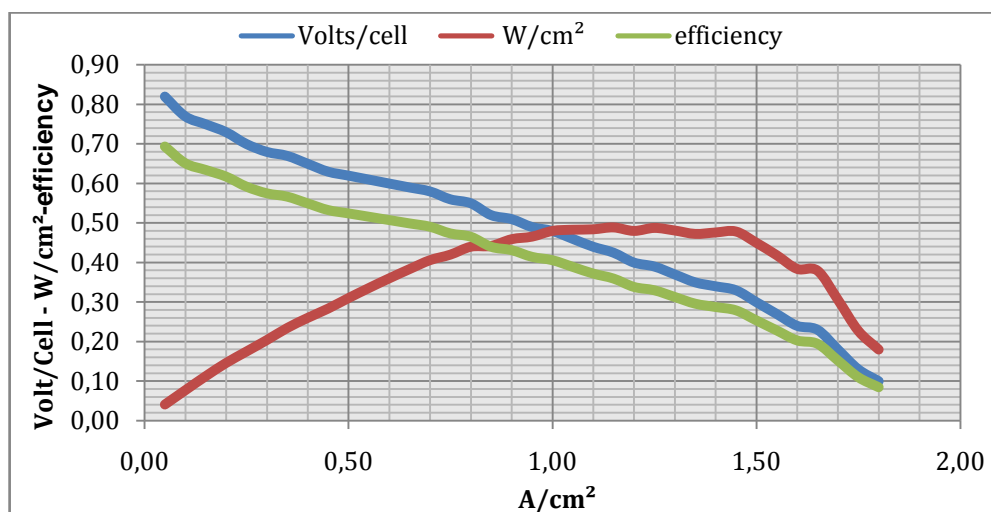
$$m_{H_2O} = \frac{I}{2F} M_{H_2O} = N_{H_2O} * M_{H_2O} [\text{g.sec}^{-1}] \quad (3-13)$$

όπου  $M_{H_2}$ ,  $M_{O_2}$ ,  $M_{H_2O}$  είναι τα μοριακά βάρη [ $\text{g.mol}^{-1}$ ] του υδρογόνου, οξυγόνου και νερού αντίστοιχα.

Στον παρακάτω πίνακα 3.7 και στο σχήμα 3.16 φαίνονται οι πίνακες και οι καμπύλες αντίστοιχα των συναρτήσεων  $V = f(i)$ ,  $P = f(i)$  και  $n = f(i)$  όπως δίνονται από τις μετρήσεις του κατασκευστή της μεμβράνης. Όπου  $i$ : πυκνότητα ρεύματος ( $\text{A.cm}^{-2}$ ).

α/α	I (Amps/cm <sup>2</sup> )	V (Volts/cell)	P (W/cm <sup>2</sup> )	Efficiency-n
1	0,05	0,82	0,04	0,69
2	0,10	0,77	0,08	0,65
3	0,15	0,75	0,11	0,63
4	0,20	0,73	0,15	0,62
5	0,25	0,70	0,18	0,59
6	0,30	0,68	0,20	0,57
7	0,35	0,67	0,23	0,57
8	0,40	0,65	0,26	0,55
9	0,45	0,63	0,28	0,53
10	0,50	0,62	0,31	0,52
11	0,55	0,61	0,34	0,52
12	0,60	0,60	0,36	0,51
13	0,65	0,59	0,38	0,50
14	0,70	0,58	0,41	0,49
15	0,75	0,56	0,42	0,47
16	0,80	0,55	0,44	0,46
17	0,85	0,52	0,44	0,44
18	0,90	0,51	0,46	0,43
19	0,95	0,49	0,47	0,41
20	1,00	0,48	0,48	0,41
21	1,05	0,46	0,48	0,39
22	1,10	0,44	0,48	0,37
23	1,15	0,43	0,49	0,36
24	1,20	0,40	0,48	0,34
25	1,25	0,39	0,49	0,33
26	1,30	0,37	0,48	0,31
27	1,35	0,35	0,47	0,30
28	1,40	0,34	0,48	0,29
29	1,45	0,33	0,48	0,28
30	1,50	0,30	0,45	0,25
31	1,55	0,27	0,42	0,23
32	1,60	0,24	0,38	0,20
33	1,65	0,23	0,38	0,19
34	1,70	0,18	0,31	0,15
35	1,75	0,13	0,23	0,11
36	1,80	0,10	0,18	0,08

Πίνακας 2.7 Μετρήσεις V, P και n κυψέλης, με nafion212 & 0,4mg Pt/cm<sup>2</sup>, συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος i.



Σχήμα 3.16 Γραφικές παραστάσεις των συναρτήσεων  $V = f(i)$ ,  $P = f(i)$ ,  $n = f(i)$

Εάν υποθέσουμε ότι η κυψέλη λειτουργεί με έξοδο  $1Acm^{-2}$  ή  $0.48Wcm^{-2}$  στους  $80^{\circ}C$  τότε σύμφωνα με τον πίνακα 2.6 η μέγιστη τάση εξόδου μπορεί να φτάσει έως τα 1,183V. Από τον πίνακα 3.7 η τάση εξόδου στην περιοχή λειτουργίας που επιλέχθηκε είναι

$$0,48V. \text{ Άρα η απόδοση βάσει της } \overline{\Delta g_f} \text{ είναι } n\% = \frac{0,48}{1,183} * 100 = 40,6\% .$$

Στη συνέχεια θα υπολογίσουμε την κατανάλωση  $H_2$  γι' αυτό το σημείο λειτουργίας.

Η ενεργή επιφάνεια της κυψέλης είναι  $25cm^2$  άρα  $I_{total} = 1A.cm^{-2} * 25cm^2 = 25A$

$$\text{Σύμφωνα με την (3-8)} \quad N_{H_2} = \frac{25(A)}{2 * 96485.3399(C.mol^{-1})} = 0,13.10^{-3} mol.Sec^{-1}$$

Άρα από την (3-11) μπορούμε να υπολογίσουμε τη μάζα κατανάλωσης του απαιτούμενου αερίου:

$$m_{H_2} = N_{H_2} * M_{H_2} = 0,13.10^{-3} (mol.sec^{-1}) * 2,0158 (g.mol^{-1}) = 0.262.10^{-3} (g / Sec) \\ = 0,01572 (g/min) = 15,72 (mg/min)$$

και από την καταστατική εξίσωση των αερίων (3.8), με πίεση εισερχόμενου αερίου 1atm, τον όγκο του απαιτούμενου αερίου σε πίεση 1atm και θερμοκρασία  $20^{\circ}C$  (293,15K).

$$PV_m = nRT \Rightarrow V_m = \frac{nRT}{P} = \frac{0,13.10^{-3} * 0,08205 * 293,15}{1} = 0,003 (L.sec^{-1})$$

που σημαίνει ότι η τροφοδοσία της εισόδου του αερίου  $H_2$  το οποίο θα τροφοδοτεί την κυψέλη με πίεση 1atm και θα βρίσκεται, πριν εισέλθει σε αυτή, σε θερμοκρασία δωματίου  $20^{\circ}C$ , θα είναι 0,003L/sec ή 0,18L/min.

### 3.7 Ανάλωση αέρα

Η κατανάλωση του αέρα που θα απαιτηθεί για να οξειδωθεί το καύσιμο υδρογόνο υπολογίζεται όπως παρακάτω:

Η περιεκτικότητα του  $O_2$  στον ατμοσφαιρικό αέρα είναι 20% .

Η απαίτηση σε  $O_2$  [ $mol.sec^{-1}$ ] για την οξείδωση βάσει της (3-9)

$$N_{O_2} = \frac{25(A)}{4 * 96485.3399(C.mol^{-1})} = 0,065.10^{-3} mol.Sec^{-1}$$

και επειδή το μοριακό βάρος του  $O_2$  είναι  $M_{O_2} = 15,9994 (g.mol^{-1})$  βάσει της (3-12):

$$m_{O_2} = N_{O_2} * M_{O_2} = 0,065.10^{-3} (mol.sec^{-1}) * 15,9994 (g.mol^{-1}) = 1,04.10^{-3} (g.sec^{-1})$$

Επειδή όμως η περιεκτικότητα του  $O_2$  στον ατμοσφαιρικό αέρα είναι 20% θα απαιτηθεί

$$\text{μεγαλύτερη μάζα αέρα: } N_{air} = \frac{N_{O_2}}{0,20} = \frac{0,065 * 10^{-3}}{0,20} = 0,325.10^{-3} (mol.sec^{-1})$$

Για να υπολογίσω και τον όγκο του αέρα σε θερμοκρασία 20°C και πίεση 1atm χρησιμοποιώ την καταστατική εξίσωση των αερίων (3-6).

Γνωρίζουμε ότι  $M_{air} = 28,9645 (g.mol^{-1})$  οπότε:

$$PV_{air} = nRT \Rightarrow V_{air} = \frac{nRT}{P} = 0,325.10^{-3} * 0,08205 * 293,15 = 7,82.10^{-3} (L.sec^{-1})$$

ή 0,47 LPM.

### 3.8 Παραγωγή νερού

Αντίστοιχα μπορεί να υπολογιστεί η παραγωγή νερού της κυψέλης όπως και από την παραγωγή νερού να υπολογιστεί το καταναλωθέν  $H_2$  και  $O_2$  .

Έτσι για να υπολογίσουμε την ποσότητα του νερού που θα παραχθεί από την κυψέλη

$$\text{σύμφωνα με την (3-10)} \quad N_{H_2O} = \frac{25(A)}{2 * 96485.3399(C.mol^{-1})} = 0,13.10^{-3} mol.Sec^{-1}$$

Άρα από την (3-13) κα λαμβάνοντας υπ'οψη το μοριακό βάρος του νερού

$M_{H_2O} = 18,0152 (g.mol^{-1})$  μπορώ να υπολογίσω το βάρος του παραγόμενου νερού:

$$m_{H_2O} = N_{H_2O} * M_{H_2O} = 0,13.10^{-3} (mol.sec^{-1}) * 18,0152 (g.mol^{-1}) = 2,34.10^{-3} (g.sec^{-1})$$

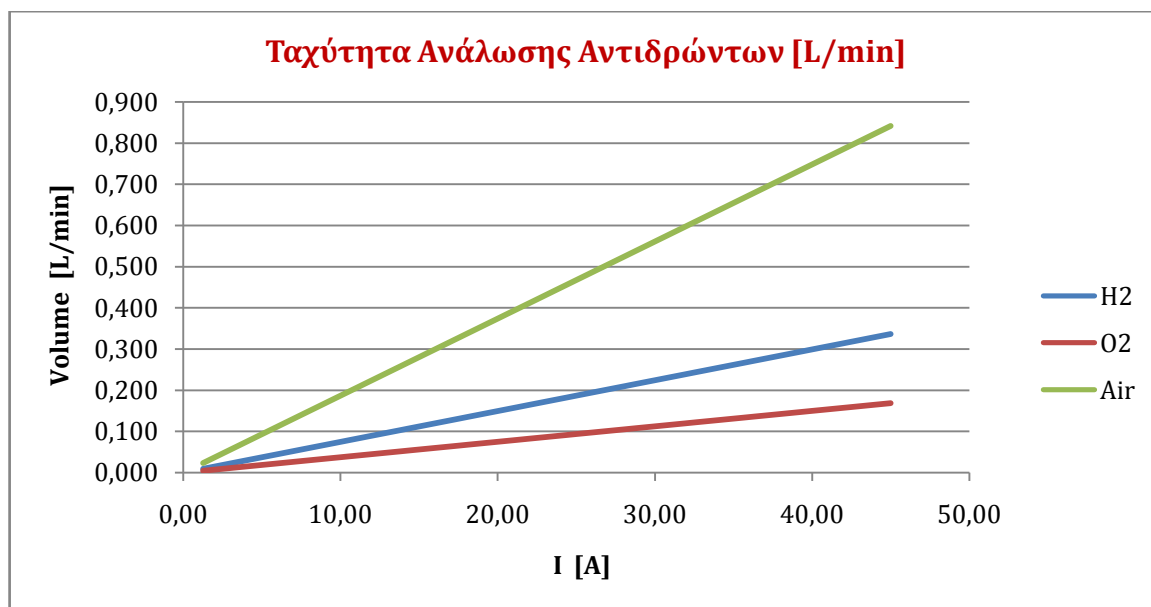
= 0,14 (g/min) = 140 (mg/min) ή 0,14.10<sup>-3</sup> (LPM)

Στον παρακάτω συγκεντρωτικό πίνακα 3.8 φαίνονται αναλυτικά σε όλο το φάσμα των μετρήσεων ρεύματος του κυττάρου καυσίμου οι απαιτούμενες για την οξείδωση ποσότητες των αντιδρώντων  $H_2$  και  $O_2$  όπως επίσης και του προϊόντος  $H_2O$ .

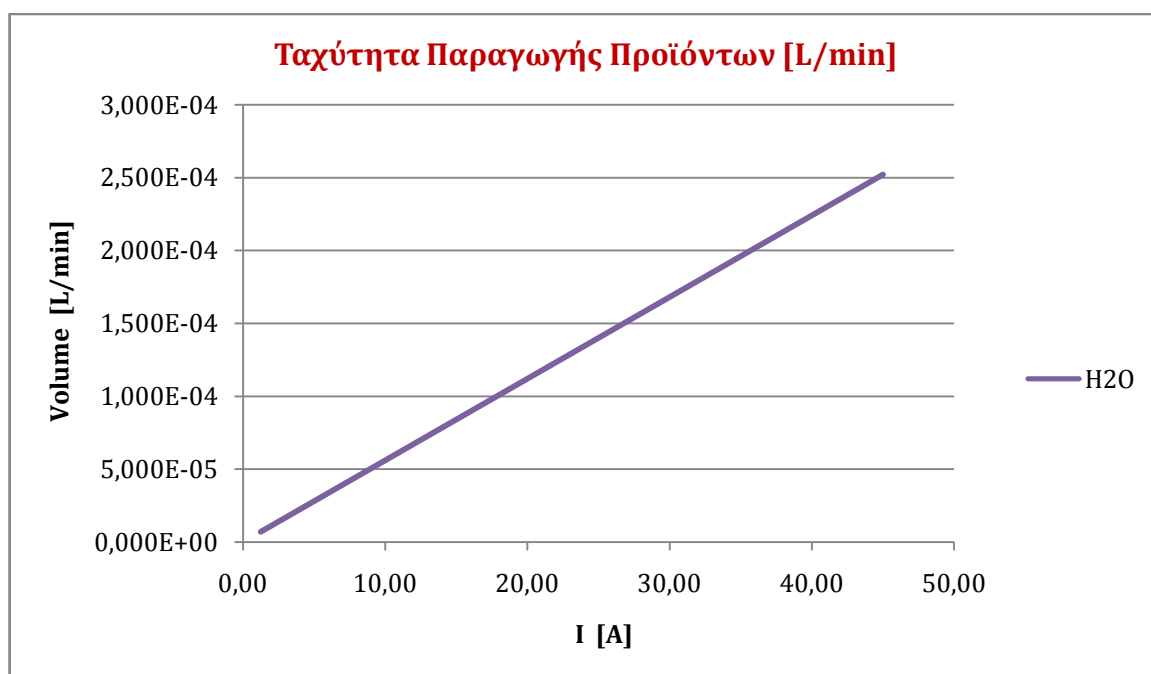
α/α	I [A]	Ταχύτητα Κατ./Παραγ. [mol/sec]				Ταχύτητα Κατ./Παραγ. [L/min]			
		H2	O2	Air	H2O	H2	O2	Air	H2O
1	1,25	6,478E-06	3,239E-06	1,619E-05	6,478E-06	0,009	0,005	0,023	7,002E-06
2	2,50	1,296E-05	6,478E-06	3,239E-05	1,296E-05	0,019	0,009	0,047	1,400E-05
3	3,75	1,943E-05	9,717E-06	4,858E-05	1,943E-05	0,028	0,014	0,070	2,101E-05
4	5,00	2,591E-05	1,296E-05	6,478E-05	2,591E-05	0,037	0,019	0,093	2,801E-05
5	6,25	3,239E-05	1,619E-05	8,097E-05	3,239E-05	0,047	0,023	0,117	3,501E-05
6	7,50	3,887E-05	1,943E-05	9,717E-05	3,887E-05	0,056	0,028	0,140	4,201E-05
7	8,75	4,534E-05	2,267E-05	1,134E-04	4,534E-05	0,065	0,033	0,164	4,901E-05
8	10,00	5,182E-05	2,591E-05	1,296E-04	5,182E-05	0,075	0,037	0,187	5,601E-05
9	11,25	5,830E-05	2,915E-05	1,457E-04	5,830E-05	0,084	0,042	0,210	6,302E-05
10	12,50	6,478E-05	3,239E-05	1,619E-04	6,478E-05	0,093	0,047	0,234	7,002E-05
11	13,75	7,125E-05	3,563E-05	1,781E-04	7,125E-05	0,103	0,051	0,257	7,702E-05
12	15,00	7,773E-05	3,887E-05	1,943E-04	7,773E-05	0,112	0,056	0,280	8,402E-05
13	16,25	8,421E-05	4,210E-05	2,105E-04	8,421E-05	0,122	0,061	0,304	9,102E-05
14	17,50	9,069E-05	4,534E-05	2,267E-04	9,069E-05	0,131	0,065	0,327	9,803E-05
15	18,75	9,717E-05	4,858E-05	2,429E-04	9,717E-05	0,140	0,070	0,351	1,050E-04
16	20,00	1,036E-04	5,182E-05	2,591E-04	1,036E-04	0,150	0,075	0,374	1,120E-04
17	21,25	1,101E-04	5,506E-05	2,753E-04	1,101E-04	0,159	0,079	0,397	1,190E-04
18	22,50	1,166E-04	5,830E-05	2,915E-04	1,166E-04	0,168	0,084	0,421	1,260E-04
19	23,75	1,231E-04	6,154E-05	3,077E-04	1,231E-04	0,178	0,089	0,444	1,330E-04
20	25,00	1,296E-04	6,478E-05	3,239E-04	1,296E-04	0,187	0,093	0,467	1,400E-04
21	26,25	1,360E-04	6,802E-05	3,401E-04	1,360E-04	0,196	0,098	0,491	1,470E-04
22	27,50	1,425E-04	7,125E-05	3,563E-04	1,425E-04	0,206	0,103	0,514	1,540E-04
23	28,75	1,490E-04	7,449E-05	3,725E-04	1,490E-04	0,215	0,108	0,538	1,610E-04
24	30,00	1,555E-04	7,773E-05	3,887E-04	1,555E-04	0,224	0,112	0,561	1,680E-04
25	31,25	1,619E-04	8,097E-05	4,049E-04	1,619E-04	0,234	0,117	0,584	1,750E-04
26	32,50	1,684E-04	8,421E-05	4,210E-04	1,684E-04	0,243	0,122	0,608	1,820E-04
27	33,75	1,749E-04	8,745E-05	4,372E-04	1,749E-04	0,252	0,126	0,631	1,890E-04
28	35,00	1,814E-04	9,069E-05	4,534E-04	1,814E-04	0,262	0,131	0,654	1,961E-04
29	36,25	1,879E-04	9,393E-05	4,696E-04	1,879E-04	0,271	0,136	0,678	2,031E-04
30	37,50	1,943E-04	9,717E-05	4,858E-04	1,943E-04	0,280	0,140	0,701	2,101E-04
31	38,75	2,008E-04	1,004E-04	5,020E-04	2,008E-04	0,290	0,145	0,725	2,171E-04
32	40,00	2,073E-04	1,036E-04	5,182E-04	2,073E-04	0,299	0,150	0,748	2,241E-04
33	41,25	2,138E-04	1,069E-04	5,344E-04	2,138E-04	0,308	0,154	0,771	2,311E-04
34	42,50	2,202E-04	1,101E-04	5,506E-04	2,202E-04	0,318	0,159	0,795	2,381E-04
35	43,75	2,267E-04	1,134E-04	5,668E-04	2,267E-04	0,327	0,164	0,818	2,451E-04
36	45,00	2,332E-04	1,166E-04	5,830E-04	2,332E-04	0,337	0,168	0,841	2,521E-04

Πίνακας 2.8 Ποσότητες αντιδρώντων και προϊόντος

Βάσει του ανωτέρω πίνακα 3.8 σχηματίζονται και οι αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις, όπως φαίνονται στο παρακάτω σχήμα 3.17 και 3.18.



Σχήμα 3.17 Ταχύτητα ανάλωσης αντιδρώντων.



Σχήμα 3.18 Ταχύτητα παραγωγής προϊόντων (νερού).

## 4<sup>ο</sup> ΚΕΦΑΛΑΙΟ

### “ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ – ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ”

#### 4.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο γίνεται ανάλυση της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την εξαγωγή αποτελεσμάτων από τη μόνιμη κατάσταση λειτουργίας ενός κελιού καυσίμου τεχνολογίας PEM, για το οποίο η επιλογή των παραμέτρων περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο 3. Μελετάται η επίδραση της θερμοκρασίας, όπως επίσης και των μερικών πιέσεων των αντιδρώντων στην απόδοση του κελιού, μεταβάλλοντας το φορτίο εξόδου και καταγράφονται οι αντίστοιχες καταστάσεις λειτουργίας. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων σχολιάζονται και συγκρίνονται με τα θεωρητικά αναμενόμενα, όπως επίσης και με αντίστοιχα αποτελέσματα άλλων ερευνητών.

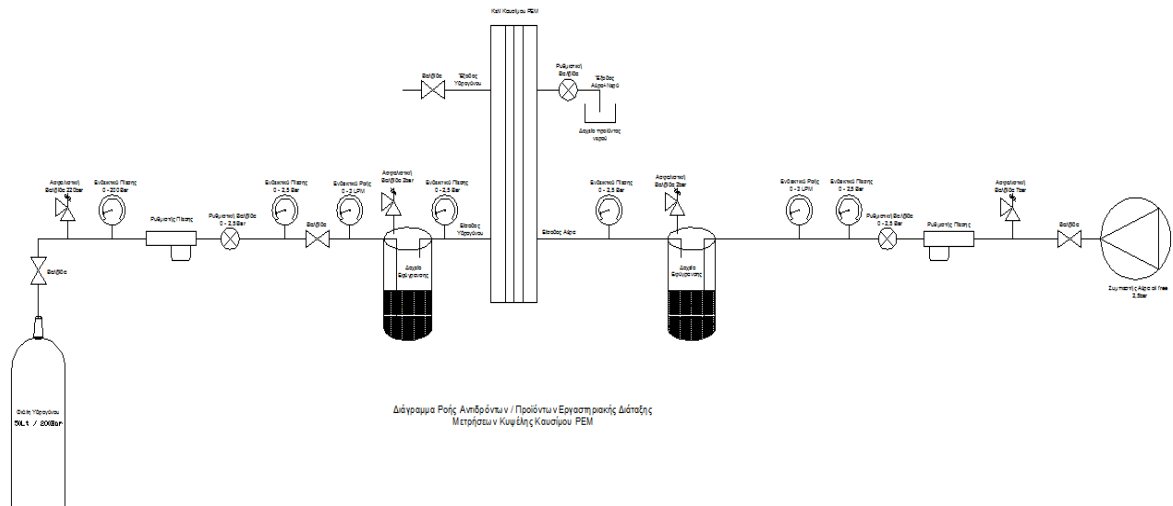
#### 4.2 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από δύο βασικές επί μέρους διατάξεις. Το πρώτο τμήμα που σχετίζεται με τη διαχείριση και ροή των αντιδρώντων και προϊόντων και το δεύτερο που αφορά τη διαχείριση των ηλεκτρικών ρευμάτων και της θερμοκρασίας λειτουργίας του κελιού.

##### 4.2.1 Διάταξη ροής αντιδρώντων και προϊόντων

Η διάταξη ροής των αντιδρώντων και προϊόντων περιγράφεται στο διάγραμμα ροής του σχήματος 4.1 και αναλύεται πιο κάτω.





Σχήμα 4.1 Διάγραμμα ροής αντιδρώντων και προϊόντων εργαστηριακής διάταξης μετρήσεων.

Στο πρώτο τμήμα η παροχή των αντιδρώντων εξασφαλίζεται, για το υδρογόνο καθαρότητας 99,99% από μια φιάλη χωρητικότητας 60Lt και πίεσης 200bar, όπως φαίνεται στην εικόνα 4.2, και για το οξυγόνο από συμπιεστή ατμοσφαιρικού αέρα τύπου μεμβράνης (χωρίς λάδι), με δυνατότητα μέγιστης πίεσης εξόδου 2,5bar, όπως φαίνεται στην εικόνα 4.3.



Εικόνα 4.2 Φιάλη αερίου χωρητικότητας 60Lt πίεσης 200bar



Εικόνα 4.3 Συμπιεστής ατμοσφαιρικού αέρα (χωρίς λάδι)

Προκειμένου να μειωθεί η πίεση του αερίου υδρογόνου στην πίεση λειτουργίας έως 2,5bar παρεμβάλλεται ένας κατάλληλος ρυθμιστής όπως φαίνεται στην εικόνα 4.4.



Εικόνα 4.4 Ρυθμιστής πίεσης

Για τη μέτρηση της ροής των αντιδρώντων παρεμβάλλονται επίσης ροόμετρα μάζας όπως φαίνονται στην εικόνα 4.5.



Εικόνα 4.5 Ροόμετρα μάζας

Λόγω της ανάγκης εφύγρανσης των αντιδρώντων αερίων πριν εισέλθουν στο κελί καυσίμου σχεδιάστηκε κατάλληλο σύστημα υγραντήρων. Για την ασφάλεια της διάταξης έχουν επίσης προσαρμοστεί ασφαλιστικές εκτονωτικές βαλβίδες στα 30psi και στα δυο κυκλώματα των αερίων, όπως φαίνεται στην εικόνα 4.6.



Εικόνα 4.6 Ασφαλιστική βαβίδα 30psi

Τέλος για τον έλεγχο των πιέσεων των αντιδρώντων έχουν προσαρμοστεί κατάλληλα όργανα μέτρησης της πίεσης. Όλη αυτή η διάταξη φαίνεται στο διάγραμμα ροής του σχήματος 4.1 όπως επίσης και στην εικόνα 4.6.



Εικόνα 4.6 Εργαστηριακή διάταξη διαχείρισης αντιδρώντων

#### 4.2.2 Ηλεκτρολογική διάταξη

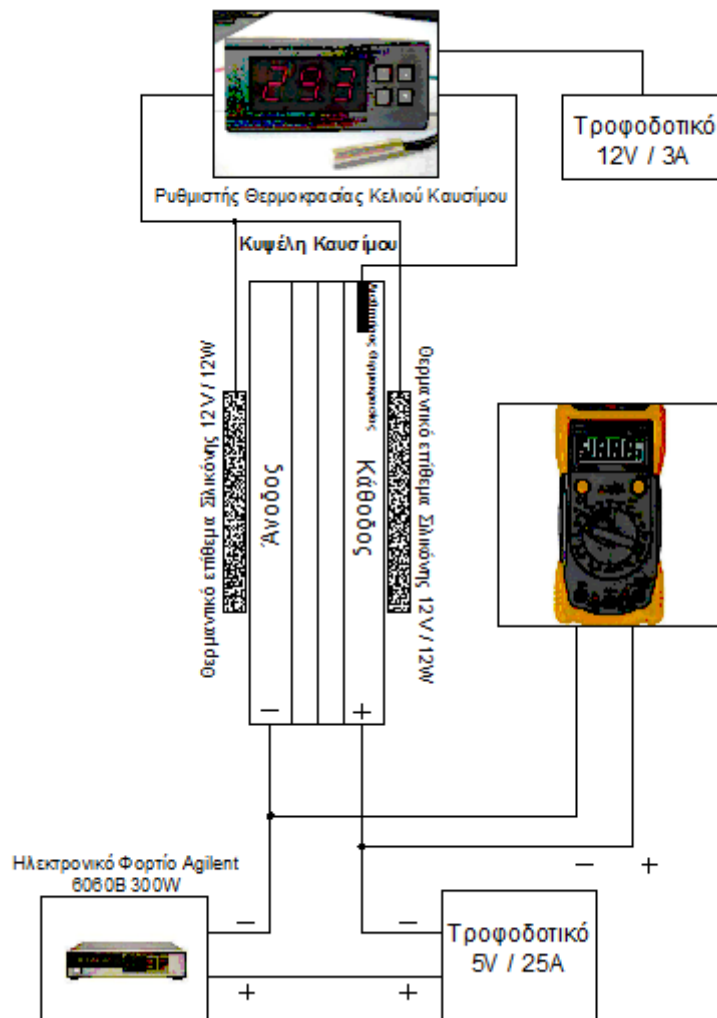
Το δεύτερο τμήμα της πειραματικής διάταξης αποτελείται από την ηλεκτρολογική διάταξη διαχείρισης των ρευμάτων εξόδου του κελιού, τα οποία εκτιμάται ότι θα ξεπεράσουν τα 25A, τη διάταξη του ηλεκτρονικού φορτίου, τη διάταξη μέτρησης και διαχείρισης της θερμοκρασίας του κελιού όπως επίσης και τη διάταξη των οργάνων μέτρησης. Το ηλεκτρολογικό μονογραμμικό σχέδιο φαίνεται στο σχήμα 4.7.

##### 4.2.2.1 Ηλεκτρικό κύκλωμα ισχύος

Το ηλεκτρικό κύκλωμα ισχύος αποτελείται από ηλεκτρικούς αγωγούς διατομής 16mm<sup>2</sup>, οι οποίοι μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια που παράγονται στην άνοδο του κελιού καυσίμου, προς την κάθοδο για να ολοκληρωθεί η αντίδραση παραγωγής του προϊόντος νερού.

Η ποσότητα των ηλεκτρονίων, και κατά συνέπεια το μέγεθος του ρεύματος που θα διατρέξει αυτό το εξωτερικό κύκλωμα, εξαρτάται από το φορτίο που θα τοποθετήσουμε στη διαδρομή. Μεγαλύτερο φορτίο (μικρότερη ωμική αντίσταση) συνεπάγεται μεγαλύτερο ρεύμα και αντίστροφα μικρότερο φορτίο (μεγαλύτερη ωμική αντίσταση) συνεπάγεται μικρότερο ρεύμα.

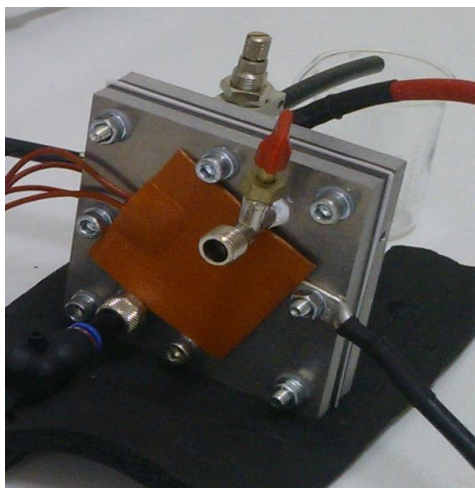
Για να μελετηθεί η συμπεριφορά του κελιού, δηλαδή να σχηματιστεί η καμπύλη τάσης-έντασης ρεύματος (V,I) με μεγάλη λεπτομέρεια και ακρίβεια απαιτείται η μεταβολή του ρεύματος σε ένα ευρύ φάσμα, μεταξύ περίπου 0 – 25A και μάλιστα με πυκνά βήματα. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί μόνο με τη χρήση ενός ηλεκτρονικού φορτίου. Το φορτίο που χρησιμοποιήθηκε για το λόγο αυτό είναι της εταιρείας Agilent μοντέλο 6060B. Αυτό το ηλεκτρονικό φορτίο έχει δυνατότητα να λειτουργεί σε ένα φάσμα ρευμάτων 0 – 60A, τάσης 3 - 60V και ισχύος έως 300W. Το κάτω όριο της τάσης λειτουργίας του φορτίου μας αναγκάζει να χρησιμοποιήσουμε μια πηγή συνδεδεμένη σε σειρά με το κελί καυσίμου, του οποίου η τάση δεν θα ξεπεράσει το 1V, προκειμένου να ξεπεράσουμε το κάτω κατώφλι διέγερσης του ηλεκτρονικού φορτίου. Η πηγή που επιλέχθηκε για το λόγο αυτό αποτελείται από ένα τροφοδοτικό συνδεδεμένο σε σειρά με το κελί, όπως φαίνεται στο ηλεκτρικό διάγραμμα του σχήματος 4.7, με τάση εξόδου 5V και μέγιστο ρεύμα 25A.



Σχήμα 4.7 Ηλεκτρικό σχέδιο διασύνδεσης κελιού καυσίμου με το φορτίο και ελέγχου θερμοκρασίας

#### 4.2.2.2 Ρύθμιση θερμοκρασίας κελιού καυσίμου

Για να διερευνηθεί η λειτουργία του κελιού καυσίμου σε μια περιοχή θερμοκρασιών από τους 40°C έως και τους 80°C, θα πρέπει να είναι εφικτή αφενός η παρακολούθηση της θερμοκρασίας σε πραγματικό χρόνο αφετέρου η δυνατότητα ρύθμισής της στο επιθυμητό επίπεδο. Λόγω της ύπαρξης ενός μόνο κελιού, η θερμοκρασία που θα αναπτύσσεται σε αυτό δεν θα είναι εύκολο να διατηρηθεί σε υψηλές τιμές, όταν τα ρεύματα που θα επιλέγονται θα είναι μικρά, οπότε απαιτείται η χρήση βοηθητικής πηγής θερμότητας, η οποία εξασφαλίζεται μέσω δύο θερμαντικών επιθεμάτων (pad) σιλικόνης, τα οποία τοποθετούνται εκατέρωθεν των πλακών συλλογής ρεύματος ανόδου και καθόδου, όπως φαίνονται στο ηλεκτρικό σχέδιο 4.7 αλλά και στην εικόνα 4.8.



Εικόνα 4.8 Κελί καυσίμου PEM με θερμαντικό επίθεμα σιλικόνης

Η τάση λειτουργίας αυτών των θερμαντικών στοιχείων είναι 12V και η ισχύς τους 12W έκαστο. Ο έλεγχος αυτών των θερμαντικών στοιχείων γίνεται μέσω θερμοστάτη, εικόνα 4.9, ο οποίος μας δίνει και την πραγματική τιμή της με τη βοήθεια αισθητήρα θερμοκρασίας, ο οποίος εισέρχεται μέσα σε μια από τις πλάκες συλλογής ρεύματος, σε κατάλληλα διαμορφωμένη για το λόγο αυτό υποδοχή.

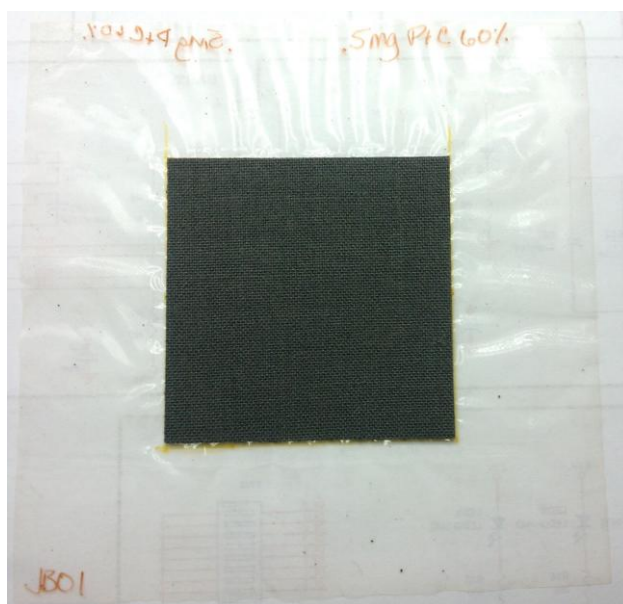


Εικόνα 4.9 Θερμοστάτης

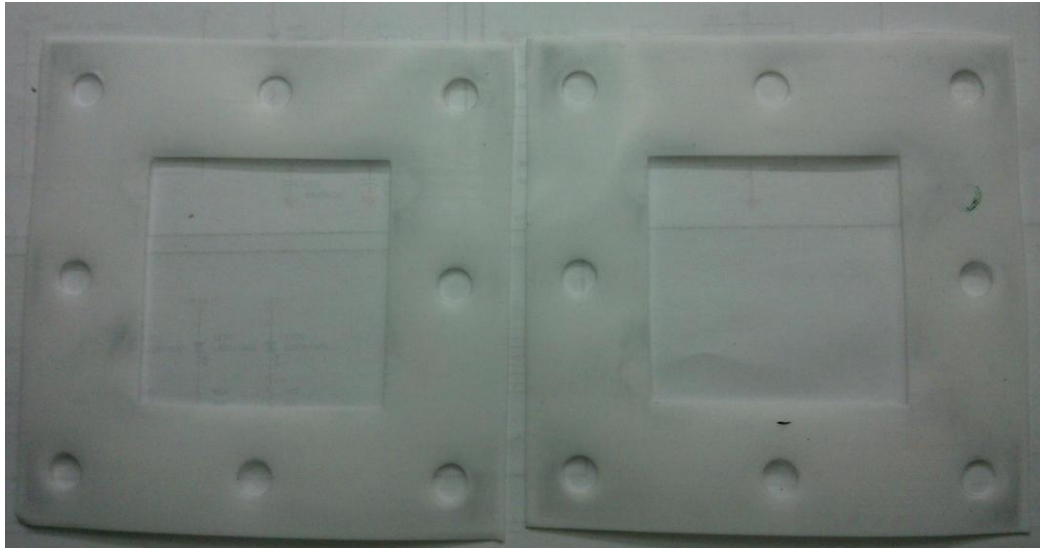
### 4.3 Πειραματικό κελί καυσίμου PEM

Το κελί καυσίμου τεχνολογίας PEM, εικόνα 4.8, κατασκευάστηκε με σκοπό να μελετηθεί η συμπεριφορά του και κατ'επέκταση η τεχνολογία της πολυμερικής μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων χαμηλών θερμοκρασιών. Αποτελείται από τα εξής στοιχεία:

- Μια πέντε στρωμάτων μεμβράνη MEA (Membrane Electrode Assembly), εικόνα 4.10, η οποία προμηθεύτηκε από την εταιρεία FuelCellsEtc ([www.fuelcellsetc.com](http://www.fuelcellsetc.com)) και αποτελείται από την πολυμερική μεμβράνη τύπου Nafion 212 της εταιρείας Dupont, συνολικής επιφάνειας 100x100mm, τα δύο ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου, διαστάσεων 50x50mm, κατασκευασμένα από ύφασμα άνθρακα στο οποίο έχει εναποτεθεί πλατίνα σε ποσότητα  $0,5\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  και είναι προσαρμοσμένα με θερμική κατεργασία πάνω στις δυο όψεις της πολυμερικής μεμβράνης, το στρώμα διάχυσης αερίων, επιφάνειας 50x50mm και πάχους 410μm, από ύφασμα άνθρακα που είναι προσαρμοσμένο μαζί με τα ηλεκτρόδια.
- Τις δύο στεγανοποιητικές φλάντζες από τεφλόν, εικόνα 4.11, διαστάσεων 100x100mm και πάχους 0,25mm, οι οποίες είναι κατάλληλα κομμένες σύμφωνα με το σχέδιο των πλακών.
- Τις πλάκες γραφίτη διανομής των αντιδρώντων αερίων, σχήμα 3.14, πάχους 4mm, στις οποίες έχουν διαμορφωθεί κατάλληλα κανάλια.
- Τις πλάκες αλουμινίου συλλογής ρεύματος, σχήμα 3.15, πάχους 8mm.
- Τους συνδέσμους για τους σωλήνες του συστήματος παροχής των αντιδρώντων αερίων.
- Τις βίδες σύσφιξης των πλακών.



Εικόνα 4.10 Membrane Electrode Assembly



Εικόνα 4.11 Στεγανοποιητικές φλάντζες από τεφλόν διαστάσεων 100x100x0,25mm

#### 4.4 Διεξαγωγή μετρήσεων

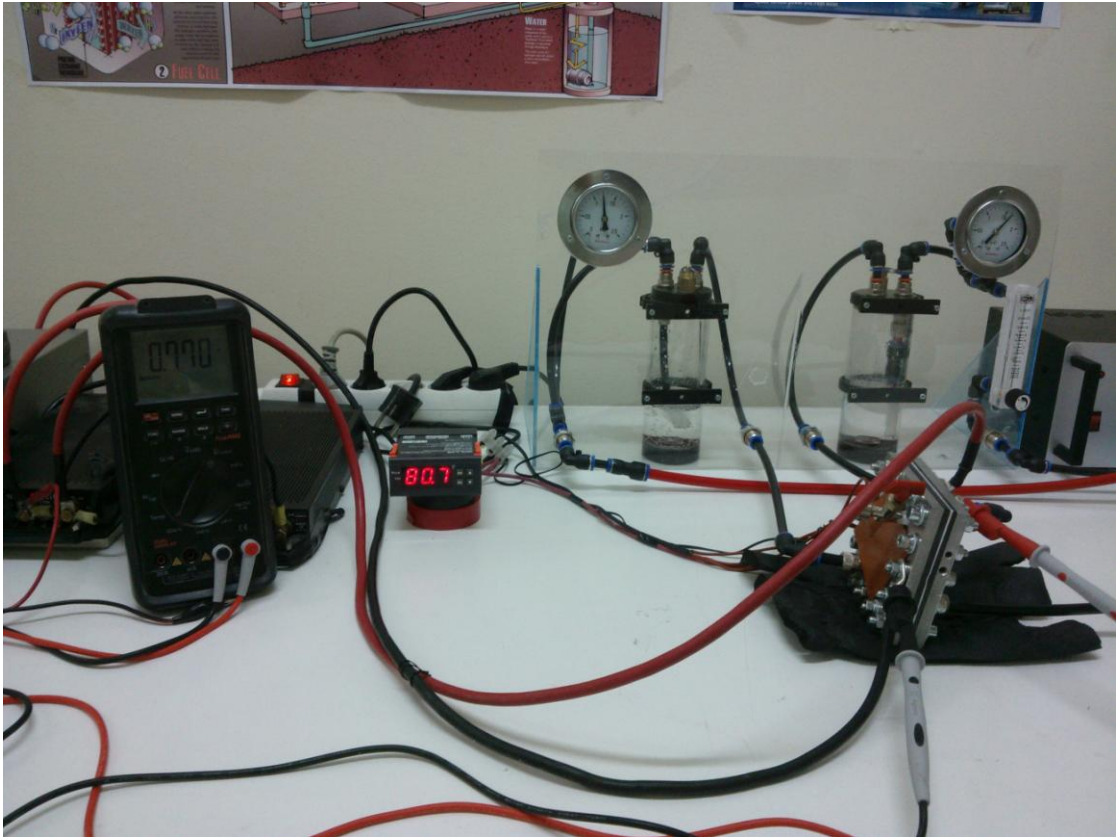
Για να καθοριστεί η διαδικασία των μετρήσεων τέθηκαν δύο βασικοί στόχοι.

Ο πρώτος στόχος είναι η μελέτη της λειτουργίας του κελιού καυσίμου σε μια περιοχή θερμοκρασιών μεταξύ 40°C και 80°C και ο δεύτερος η διερεύνηση της λειτουργίας του στο ανωτέρω θερμοκρασιακό φάσμα υπό διαφορετικές πιέσεις των αντιδρώντων αερίων.

Βάσει των ανωτέρω οι θερμοκρασίες λειτουργίας του κελιού καυσίμου που επελέγησαν για να ληφθούν μετρήσεις είναι 40°C, 50°C, 60°C, 70°C και 80°C. Αντίστοιχα οι πιέσεις των αερίων που θα μελετηθούν είναι 0,4bar, 0,8bar και 1,2bar. Σε κάθε περίπτωση μεταβάλλεται, μέσω του ηλεκτρονικού φορτίου, το επιβαλλόμενο φορτίο στην έξοδο, προκειμένου να διαμορφώνεται η καμπύλη (V-I) του κελιού καυσίμου, ενώ η καμπύλη (P-I) παράγεται υπολογιστικά από την πρώτη. Από το σύνολο των καμπυλών λειτουργίας αναμένεται να προσδιοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες, όπως επίσης και τα όρια λειτουργίας του κελιού. Κατά τη διαδικασία των μετρήσεων παρατηρήθηκε ότι καλύτερη απόδοση του κελιού επιτυγχανόταν όταν η πίεση του αντιδρώντος αέρα παρεχόταν επαυξημένη με ένα συντελεστή 1,4 σε σχέση με την πίεση του αντιδρώντος καυσίμου υδρογόνου, οπότε η αναλογία αυτή διατηρήθηκε σε όλη τη διαδικασία των μετρήσεων που ακολούθησαν.

Επίσης αξίζει να αναφερθεί ότι το κελί στο οποίο ελήφθησαν οι μετρήσεις που παρουσιάζονται παρακάτω είναι η πρώτη μετασκευή του αρχικού σχεδίου. Οι αλλαγές που απαιτήθηκε να γίνουν ήταν η αύξηση του αριθμού των κοχλιών σύσφιξης και η αντικατάσταση των αρχικών πλαστικών ροδελών από άλλες από τεφλόν. Αυτό έγινε λόγω της χαμηλής απόδοσης του αρχικού μοντέλου, η οποία οφειλόταν στην έλλειψη ικανοποιητικής

στεγανότητας όπως και στην χαλάρωση της σύσφιξης μεταξύ των πλακών με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η πειραματική διάταξη κατά τη διάρκεια λήψης των μετρήσεων φαίνεται στην παρακάτω εικόνα 4.12.



Εικόνα 4.12 Διάταξη κατά τη διαδικασία μέτρησης

Η ανωτέρω εικόνα 4.12 ελήφθη κατά τη διαδικασία μέτρησης σε θερμοκρασία κελιού καυσίμου 80°C και με παροχή αντιδρώντος καυσίμου με πίεση 1,2 bar.

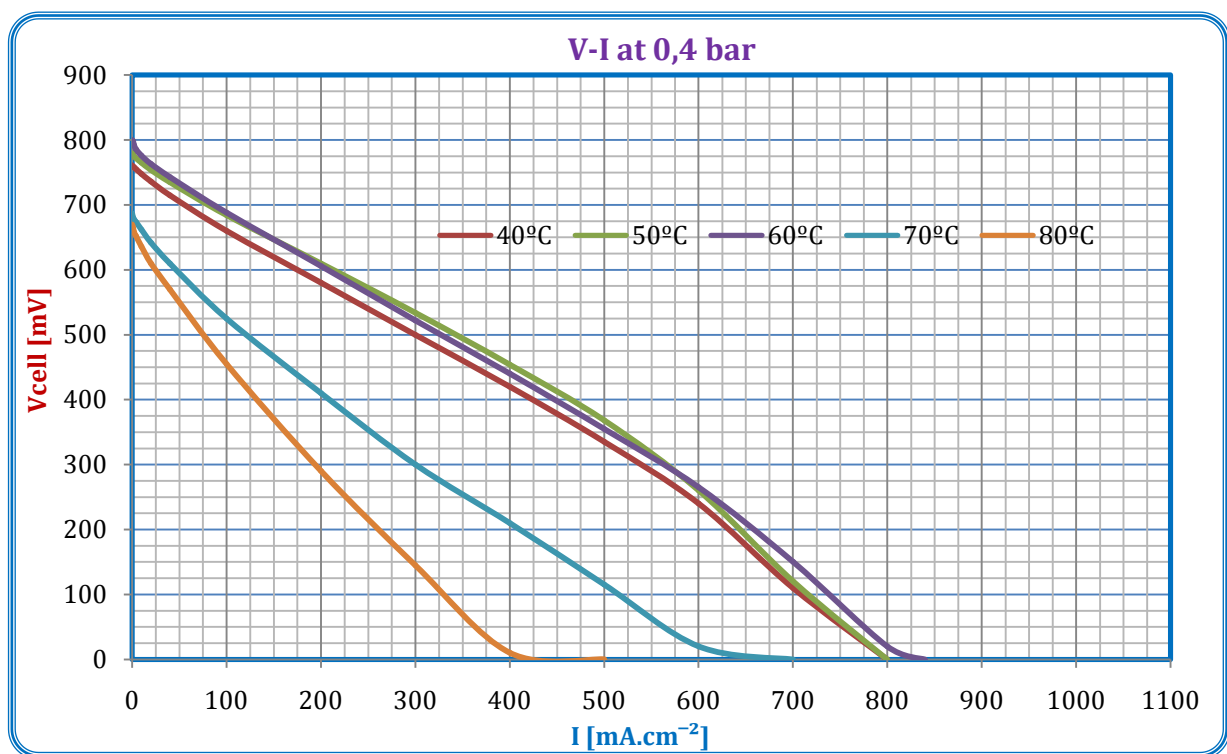
#### **4.4.1 Επίδραση της Θερμοκρασίας στην απόδοση του κελιού καυσίμου σε πίεση αντιδρώντος καυσίμου υδρογόνου 0,4 bar**

Με τις μετρήσεις αυτές διερευνάται η απόδοση του κελιού καυσίμου μέσω των συναρτήσεων  $f_v=V(I)$  και  $f_p=P(I)$ , διατηρώντας σταθερή την πίεση του αντιδρώντος καυσίμου υδρογόνου στα 0,4 bar και μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία του κελιού από 40°C έως 80°C με βήμα 10°C.

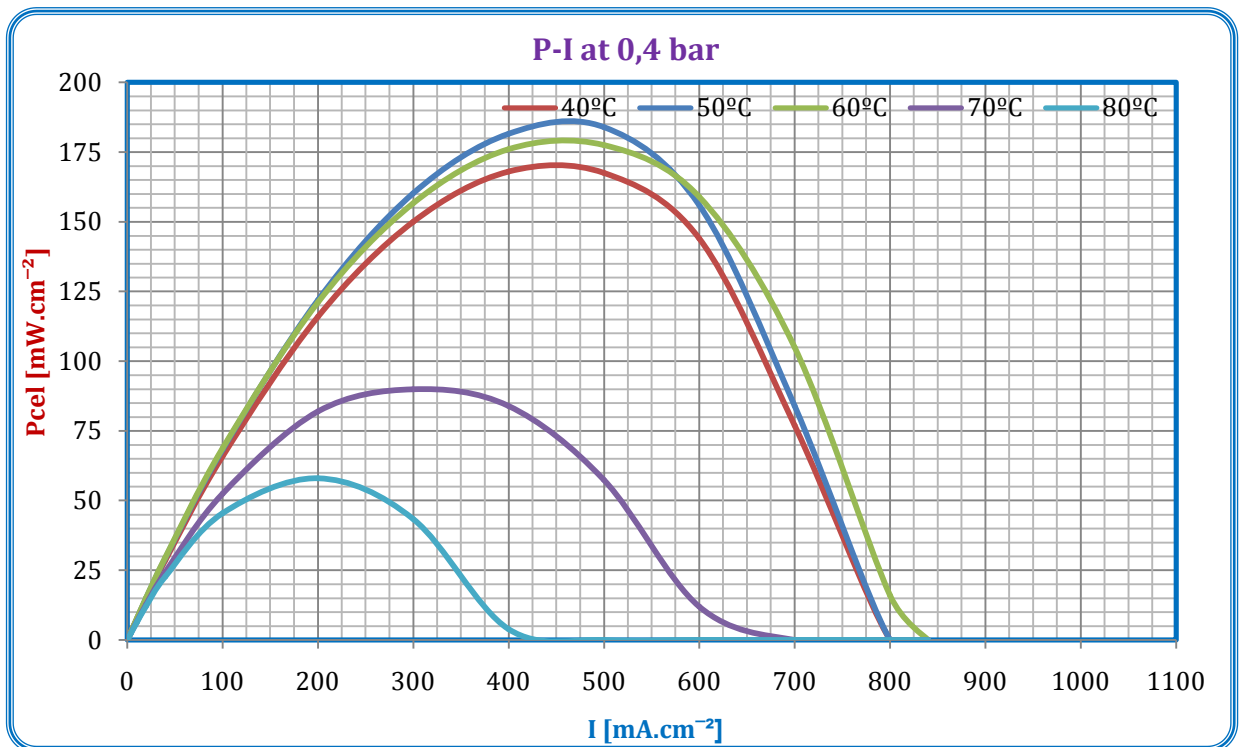


25cm <sup>2</sup> / 0,4/0,6 bar (H <sub>2</sub> /Air)			40°C		50°C		60°C		70°C		80°C	
α/α	I [A]	I [mA.cm <sup>-2</sup> ]	V <sub>cell</sub> [mV]	P <sub>cell</sub> [mW.cm <sup>-2</sup> ]	V <sub>cell</sub> [mV]	P <sub>cell</sub> [mW.cm <sup>-2</sup> ]	V <sub>cell</sub> [mV]	P <sub>cell</sub> [mW.cm <sup>-2</sup> ]	V <sub>cell</sub> [mV]	P <sub>cell</sub> [mW.cm <sup>-2</sup> ]	V <sub>cell</sub> [mV]	P <sub>cell</sub> [mW.cm <sup>-2</sup> ]
1	0,000	0	761	0	780	0	800	0	687	0	670	0
2	0,025	1	759	1	779	1	798	1	681	1	665	1
3	0,050	2	758	2	775	2	792	2	678	1	658	1
4	0,100	4	755	3	772	3	786	3	674	3	652	3
5	0,250	10	748	7	765	8	776	8	662	7	636	6
6	0,500	20	736	15	754	15	763	15	642	13	610	12
7	1,000	40	715	29	735	29	743	30	610	24	570	23
8	2,500	100	660	66	684	68	688	69	525	53	455	46
9	5,000	200	580	116	610	122	606	121	410	82	290	58
10	7,500	300	500	150	534	160	522	157	300	90	145	44
11	10,000	400	420	168	454	182	440	176	210	84	10	4
12	12,500	500	335	168	368	184	355	178	115	58	0	0
13	15,000	600	240	144	260	156	265	159	20	12		0
14	17,500	700	110	77	120	84	150	105	0	0		0
15	20,000	800	0	0	0	0	20	16		0		0
16	21,000	840		0		0	0	0		0		0

Πίνακας 4.1 Μετρήσεις κελιού καυσίμου σε πίεση 0,4 bar και θερμοκρασίες λειτουργίας 40°C έως 80°C



Γράφημα 4.13 Καμπύλες V-I κελιού καυσίμου σε πίεση αντιδρώντος υδρογόνου 0,4 bar και θερμοκρασίες κελιού 40°C έως 80°C



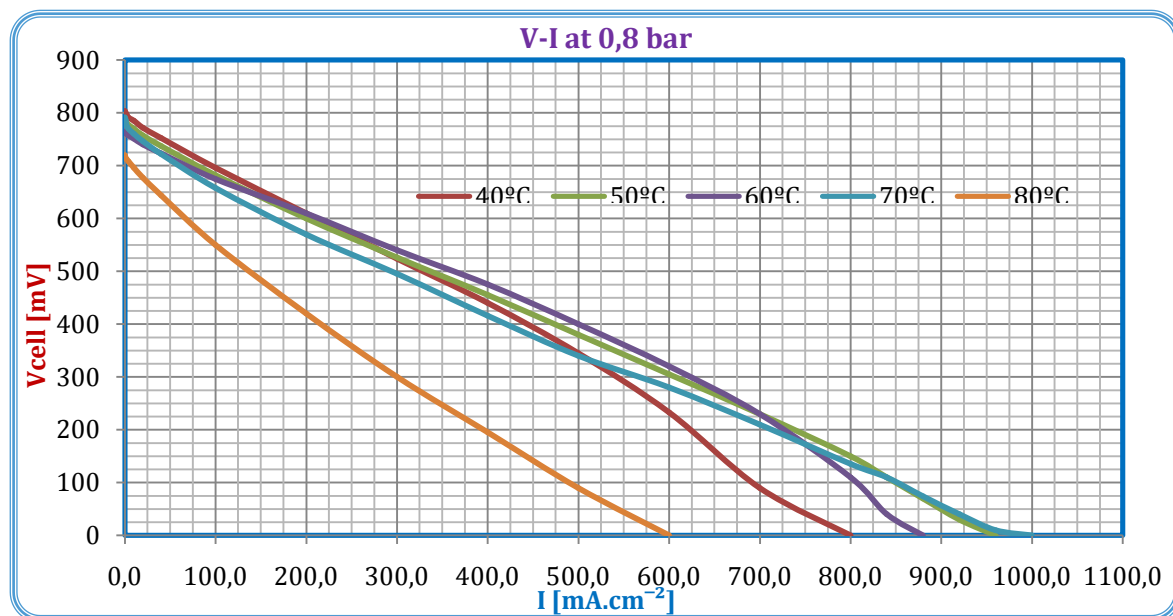
Γράφημα 4.14 Καμπύλες P-I κελιού καυσίμου σε πίεση αντιδρώντος υδρογόνου 0,4 bar και θερμοκρασίες κελιού 40°C έως 80°C

#### 4.4.2 Επίδραση της Θερμοκρασίας στην απόδοση του κελιού καυσίμου σε πίεση αντιδρώντος καυσίμου υδρογόνου 0,8bar

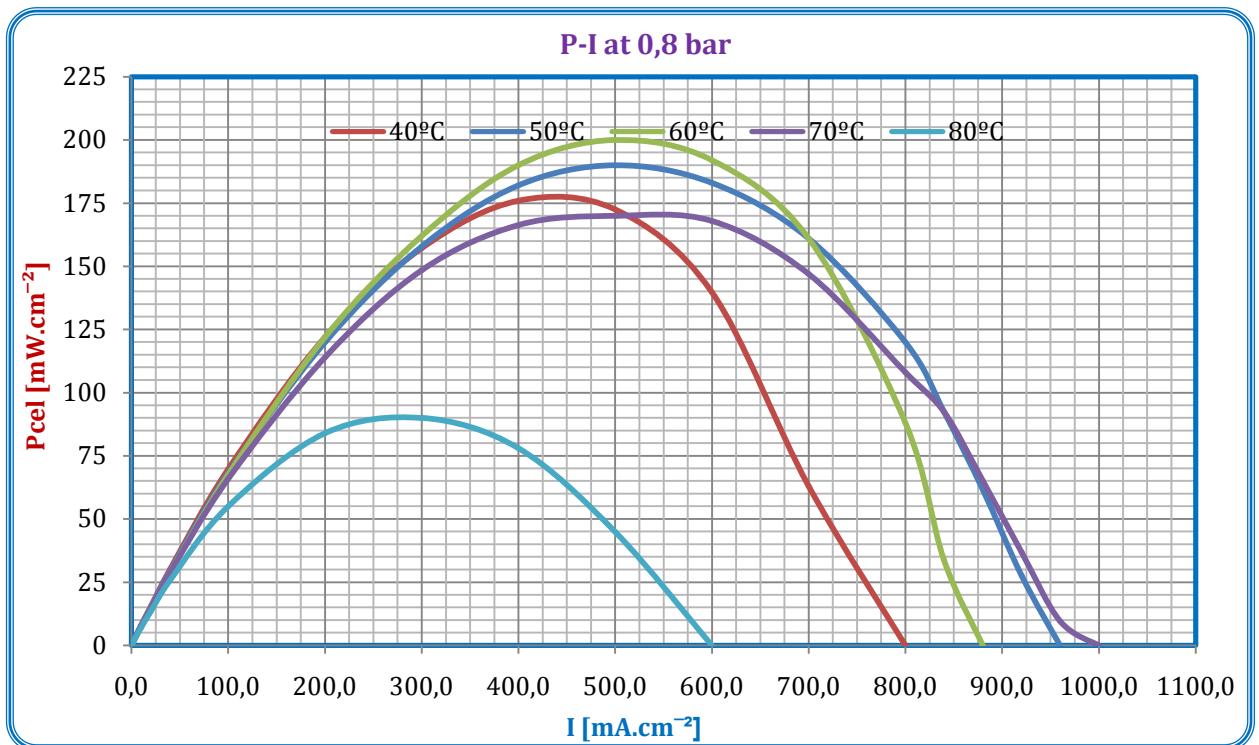
Με τις μετρήσεις αυτές διερευνάται η απόδοση του κελιού καυσίμου μέσω των συναρτήσεων  $i_n=V(I)$  και  $i_p=P(I)$ , διατηρώντας σταθερή την πίεση του αντιδρώντος καυσίμου υδρογόνου στα 0,8bar, και μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία του κελιού από 40°C έως 80°C με βήμα 10°C. Οι μετρήσεις φαίνονται στον πίνακα 4.2 ενώ οι αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις στα γραφήματα 4.15 και 4.16.

25cm <sup>2</sup> / 0,8/1,1 bar (H <sub>2</sub> /Air)			40°C		50°C		60°C		70°C		80°C	
α/α	I [A]	I [mA.cm <sup>-2</sup> ]	V <sub>cell</sub> [mV]	P <sub>cel</sub> [mW.cm <sup>-2</sup> ]	V <sub>cell</sub> [mV]	P <sub>cel</sub> [mW.cm <sup>-2</sup> ]	V <sub>cell</sub> [mV]	P <sub>cel</sub> [mW.cm <sup>-2</sup> ]	V <sub>cell</sub> [mV]	P <sub>cel</sub> [mW.cm <sup>-2</sup> ]	V <sub>cell</sub> [mV]	P <sub>cel</sub> [mW.cm <sup>-2</sup> ]
1	0,000	0	804	0	790	0	765	0	792	0	720	0
2	0,025	1	800	1	785	1	762	1	786	1	715	1
3	0,050	2	797	2	781	2	760	2	776	2	712	1
4	0,100	4	791	3	777	3	757	3	770	3	708	3
5	0,250	10	785	8	770	8	751	8	760	8	696	7
6	0,500	20	772	15	757	15	740	15	746	15	677	14
7	1,000	40	752	30	737	29	723	29	722	29	644	26
8	2,500	100	696	70	682	68	675	68	658	66	550	55
9	5,000	200	610	122	600	120	610	122	570	114	420	84
10	7,500	300	524	157	526	158	540	162	495	149	300	90
11	10,000	400	440	176	455	182	475	190	416	166	195	78
12	12,500	500	345	173	380	190	400	200	340	170	90	45
13	15,000	600	233	140	305	183	320	192	280	168	0	0
14	17,500	700	90	63	230	161	230	161	210	147		
15	20,000	800	0	0	150	120	110	88	135	108		
16	21,000	840			110	92	40	34	110	92		
17	22,000	880			70	62	0	0	74	65		
18	23,000	920			30	28			40	37		
19	24,000	960			0	0			10	10		
20	25,000	1000							0	0		

Πίνακας4.2 Μετρήσεις κελιού καυσίμου σε πίεση 0,8 bar και θερμοκρασίες λειτουργίας 40°C έως 80°C



Γράφημα 4.15 Καμπύλες V-I κελιού καυσίμου σε πίεση αντιδρώντος υδρογόνου 0,8 bar και θερμοκρασίες κελιού 40°C έως 80°C



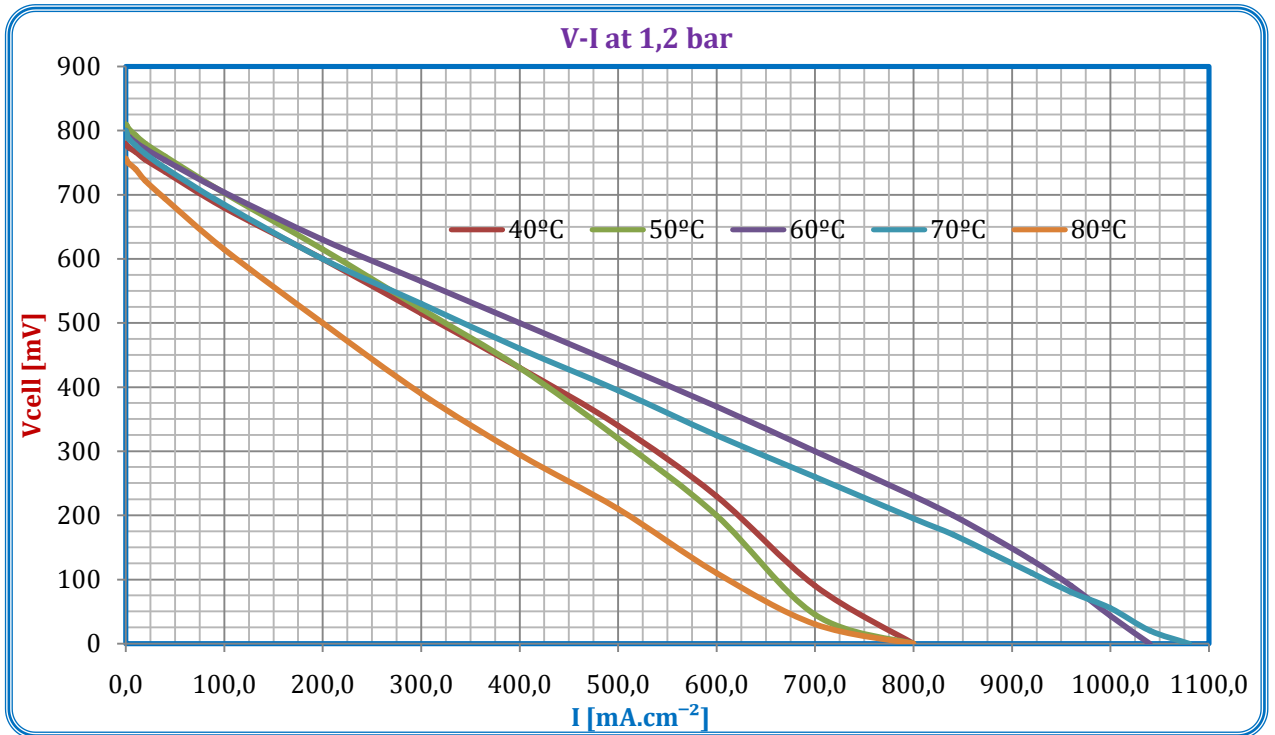
Γράφημα 4.16 Καμπύλες P-I κελιού καυσίμου σε πίεση αντιδρώντος υδρογόνου 0,8 bar και θερμοκρασίες κελιού 40°C έως 80°C

#### 4.4.3 Επίδραση της Θερμοκρασίας στην απόδοση του κελιού καυσίμου σε πίεση αντιδρώντος καυσίμου υδρογόνου 1,2 bar

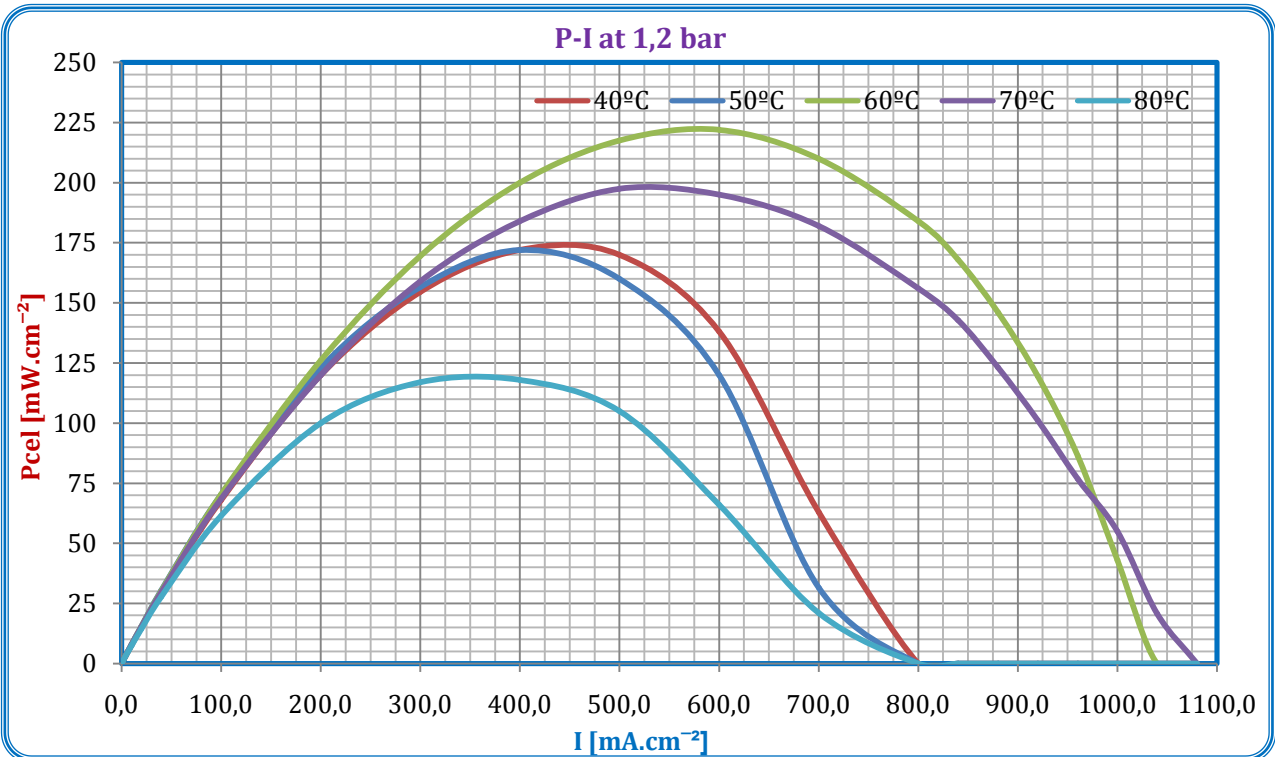
Με τις μετρήσεις αυτές διερευνάται η απόδοση του κελιού καυσίμου μέσω των συναρτήσεων  $i_n=V(I)$  και  $i_p=P(I)$ , διατηρώντας σταθερή την πίεση του αντιδρώντος καυσίμου υδρογόνου στα 1,2 bar, και μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία του κελιού από 40°C έως 80°C με βήμα 10°C. Οι μετρήσεις φαίνονται στον πίνακα 4.3 ενώ οι αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις στα γραφήματα 4.17 και 4.18.

25cm <sup>2</sup> / 1,2/1,6 bar (H <sub>2</sub> /Air)			40°C		50°C		60°C		70°C		80°C	
α/α	I [A]	I [mA.cm <sup>-2</sup> ]	Vcell [mV]	Pcel [mW.cm <sup>-2</sup> ]	Vcell [mV]	Pcel [mW.cm <sup>-2</sup> ]	Vcell [mV]	Pcel [mW.cm <sup>-2</sup> ]	Vcell [mV]	Pcel [mW.cm <sup>-2</sup> ]	Vcell [mV]	Pcel [mW.cm <sup>-2</sup> ]
1	0,000	0	780	0	810	0	800	0	800	0	757	0
2	0,025	1	777	1	808	1	795	1	796	1	754	1
3	0,050	2	776	2	805	2	792	2	790	2	751	2
4	0,100	4	773	3	801	3	790	3	786	3	748	3
5	0,250	10	767	8	793	8	782	8	777	8	740	7
6	0,500	20	755	15	780	16	772	15	764	15	722	14
7	1,000	40	736	29	760	30	754	30	742	30	694	28
8	2,500	100	680	68	703	70	704	70	685	69	615	62
9	5,000	200	600	120	615	123	630	126	600	120	500	100
10	7,500	300	515	155	522	157	565	170	530	159	390	117
11	10,000	400	430	172	430	172	500	200	460	184	295	118
12	12,500	500	340	170	320	160	435	218	395	198	210	105
13	15,000	600	230	138	200	120	370	222	325	195	110	66
14	17,500	700	90	63	45	32	300	210	260	182	30	21
15	20,000	800	0	0	0	0	230	184	195	156	0	0
16	21,000	840		0		0	200	168	170	143		0
17	22,000	880		0		0	166	146	140	123		0
18	23,000	920		0		0	130	120	110	101		0
19	24,000	960		0		0	90	86	80	77		0
20	25,000	1000		0		0	43	43	55	55		0
21	26,000	1040		0		0	0	0	20	21		0
22	27,000	1080		0		0		0	0	0		0

Πίνακας4.3 Μετρήσεις κελιού καυσίμου σε πίεση 1,2 bar και θερμοκρασίες λειτουργίας 40°C έως 80°C



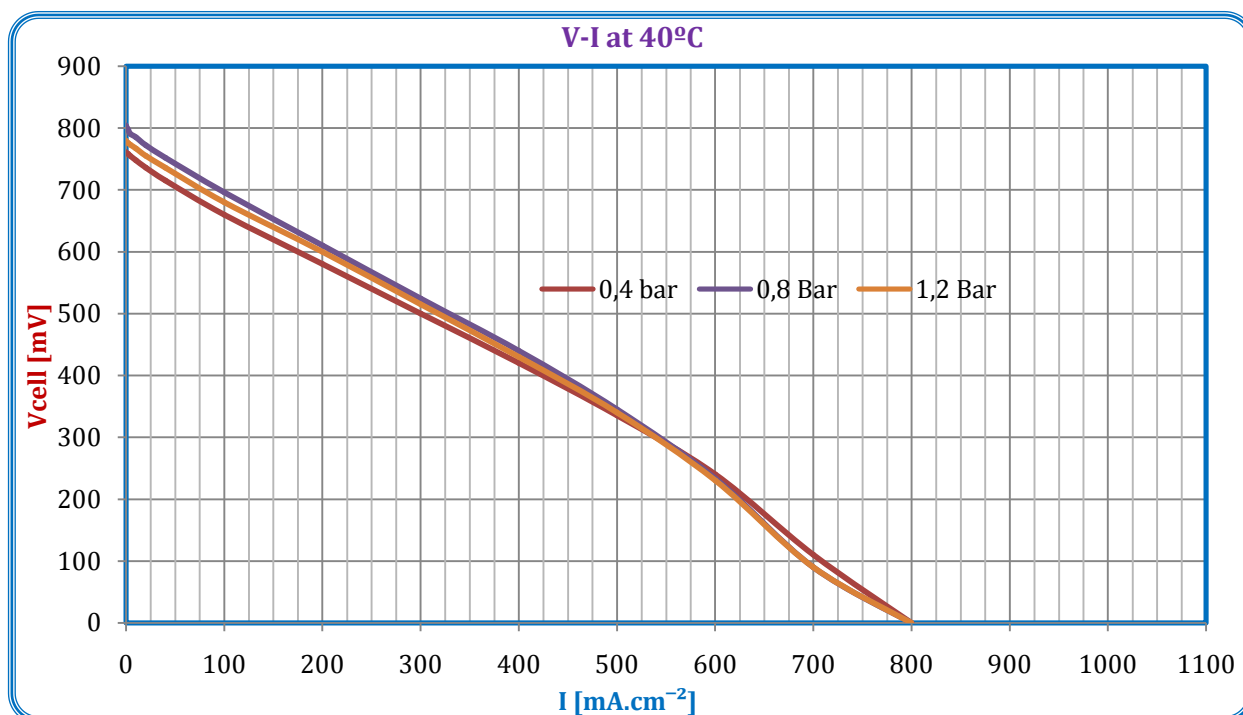
Γράφημα 4.17 Καμπύλες V-I κελιού καυσίμου σε πίεση αντιδρώντος υδρογόνου 1,2 bar και θερμοκρασίες κελιού 40°C έως 80°C



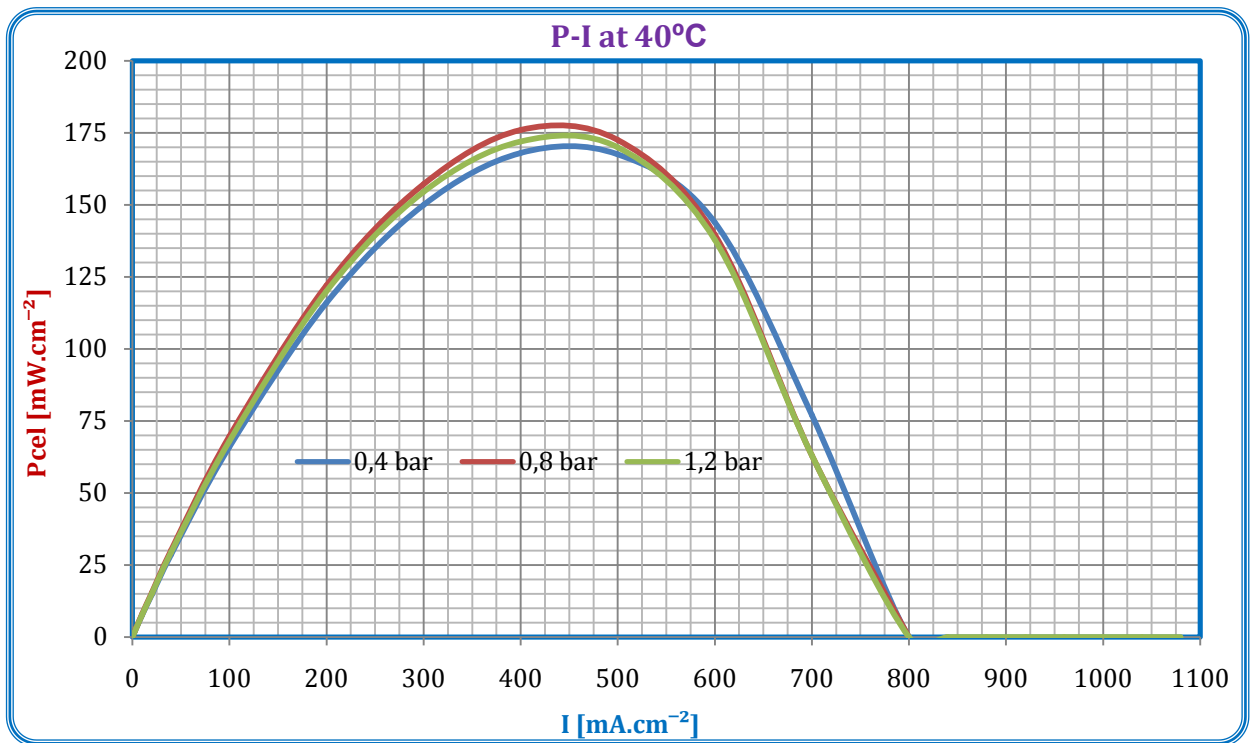
Γράφημα 4.18 Καμπύλες P-I κελιού καυσίμου σε πίεση αντιδρώντος υδρογόνου 1,2 bar και θερμοκρασίες κελιού 40°C έως 80°C

#### 4.4.4 Επίδραση της πίεσης καυσίμου υδρογόνου στην απόδοση του κελιού καυσίμου σε θερμοκρασία λειτουργίας 40°C

Χρησιμοποιώντας τις μετρήσεις των πινάκων 4.1, 4.2 και 4.3 διερευνάται η απόδοση του κελιού καυσίμου μέσω των συναρτήσεων  $v_n=V(I)$  και  $f_p=P(I)$ , διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία στους 40°C και μεταβάλλοντας την πίεση του αντιδρώντος καυσίμου υδρογόνου από τα 0,4bar έως 1,2 bar με βήμα 0,4 bar. Οι γραφικές παραστάσεις φαίνονται στα γραφήματα 4.19 και 4.20.



Γράφημα 4.19 Καμπύλες V-I κελιού καυσίμου σε θερμοκρασία 40°C και πίεση αντιδρώντος υδρογόνου από 0,4 bar έως 1,2 bar

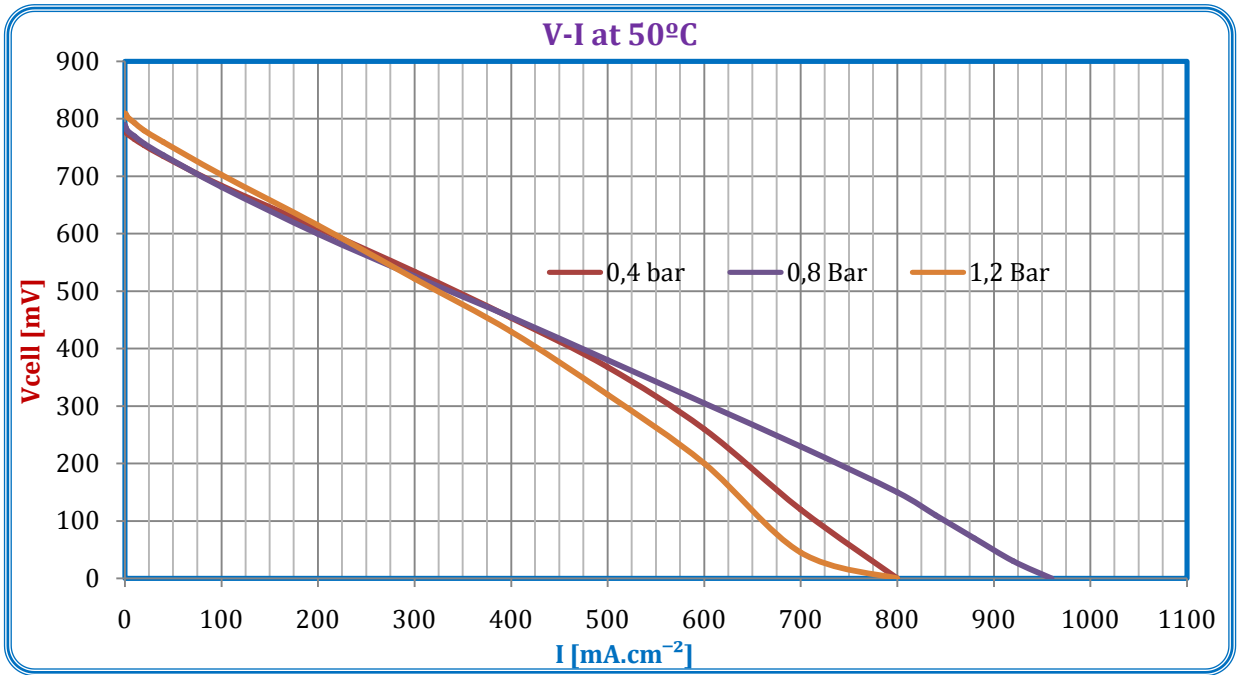


Γράφημα 4.20 Καμπύλες P.I κελιού καυσίμου σε θερμοκρασία 40°C και πίεση αντιδρώντος υδρογόνου από 0,4 bar έως 1,2 bar

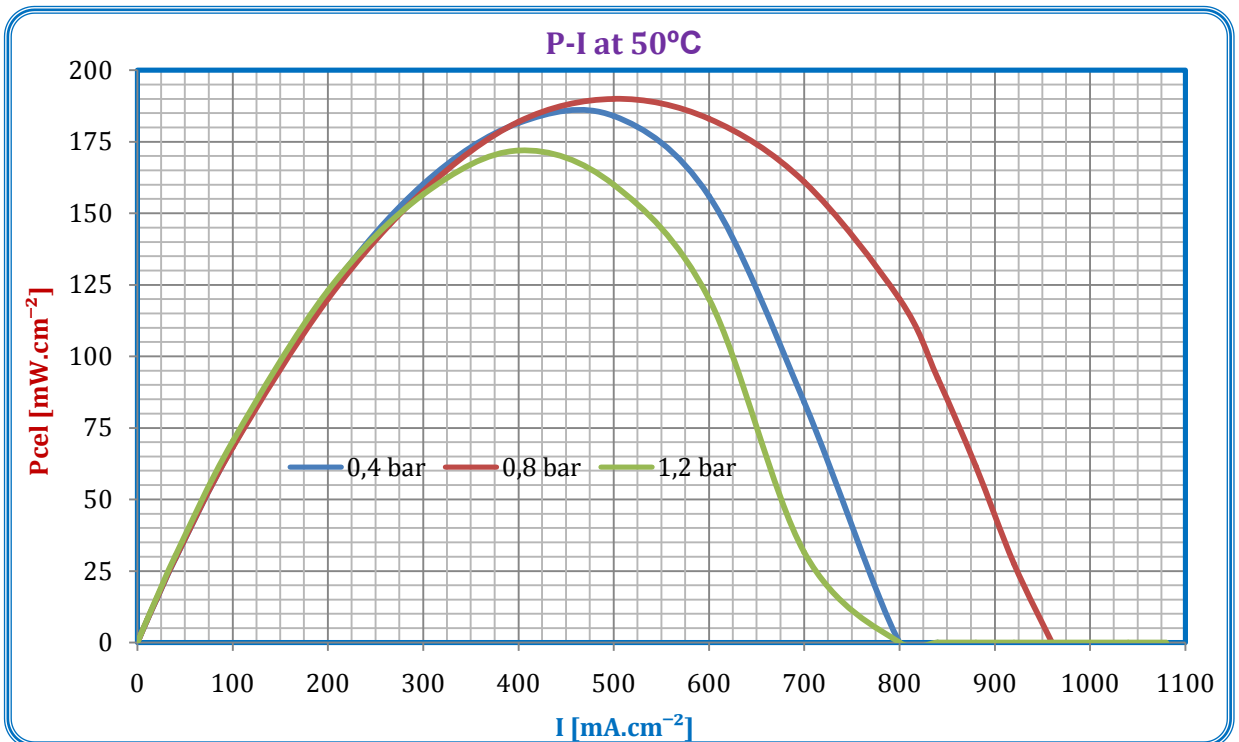
#### 4.4.5 Επίδραση της πίεσης καυσίμου υδρογόνου στην απόδοση του κελιού καυσίμου σε θερμοκρασία λειτουργίας 50°C

Χρησιμοποιώντας τις μετρήσεις των πινάκων 4.1, 4.2 και 4.3 διερευνάται η απόδοση του κελιού καυσίμου μέσω των συναρτήσεων  $f_v=V(I)$  και  $f_p=P(I)$ , διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία στους 50°C και μεταβάλλοντας την πίεση του αντιδρώντος καυσίμου υδρογόνου από τα 0,4bar έως 1,2 bar με βήμα 0,4 bar. Οι γραφικές παραστάσεις φαίνονται στα γραφήματα 4.21 και 4.22.





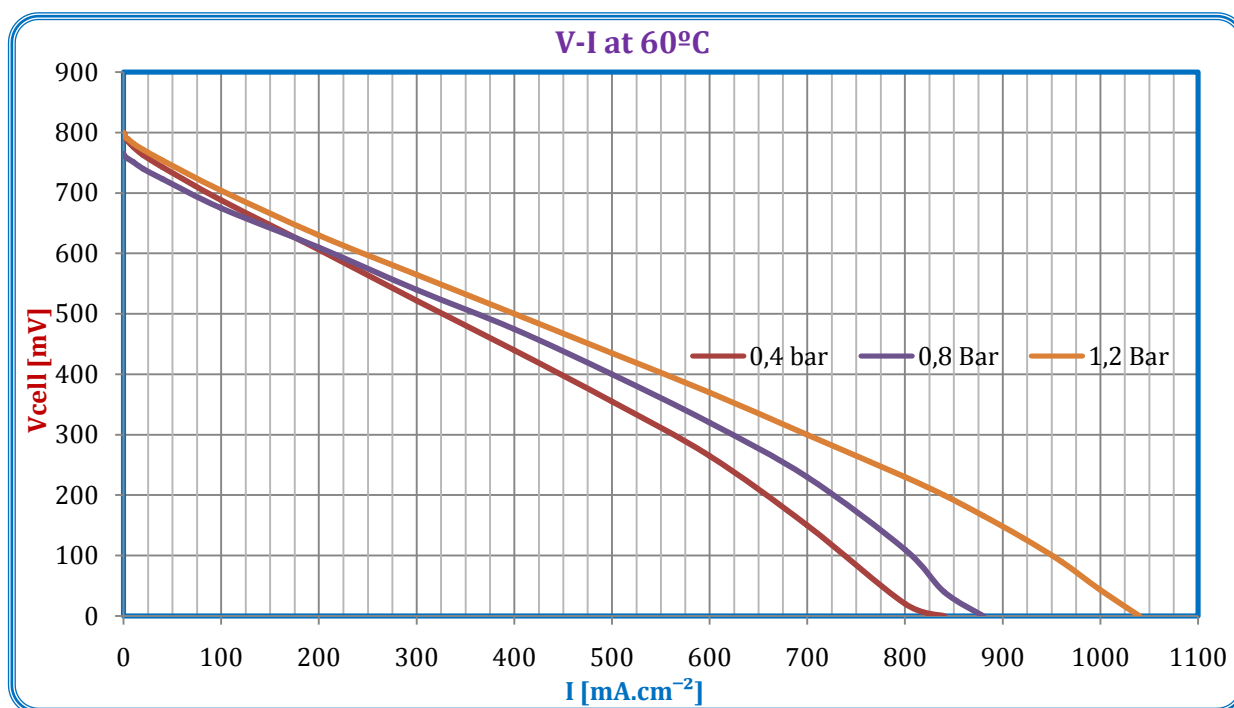
Γράφημα 4.21 Καμπύλες V-I κελιού καυσίμου σε θερμοκρασία 50°C και πίεση αντιδρώντος υδρογόνου από 0,4 bar έως 1,2 bar



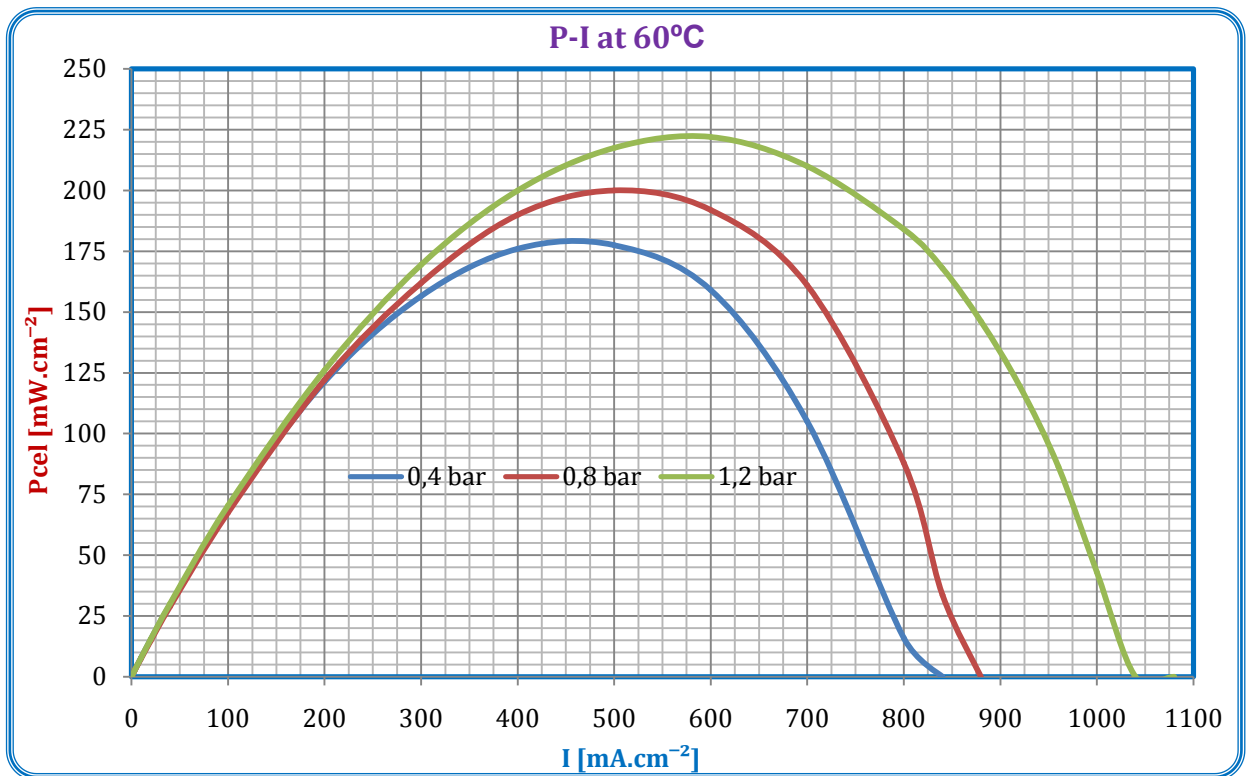
Γράφημα 4.22 Καμπύλες P-I κελιού καυσίμου σε θερμοκρασία 50°C και πίεση αντιδρώντος υδρογόνου από 0,4 bar έως 1,2 bar

#### 4.4.6 Επίδραση της πίεσης καυσίμου υδρογόνου στην απόδοση του κελιού καυσίμου σε θερμοκρασία λειτουργίας 60°C

Χρησιμοποιώντας τις μετρήσεις των πινάκων 4.1, 4.2 και 4.3 διερευνάται η απόδοση του κελιού καυσίμου μέσω των συναρτήσεων  $v_n=V(I)$  και  $f_p=P(I)$ , διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία στους 60°C και μεταβάλλοντας την πίεση του αντιδρώντος καυσίμου υδρογόνου από τα 0,4bar έως 1,2 bar με βήμα 0,4 bar. Οι γραφικές παραστάσεις φαίνονται στα γραφήματα 4.23 και 4.24.



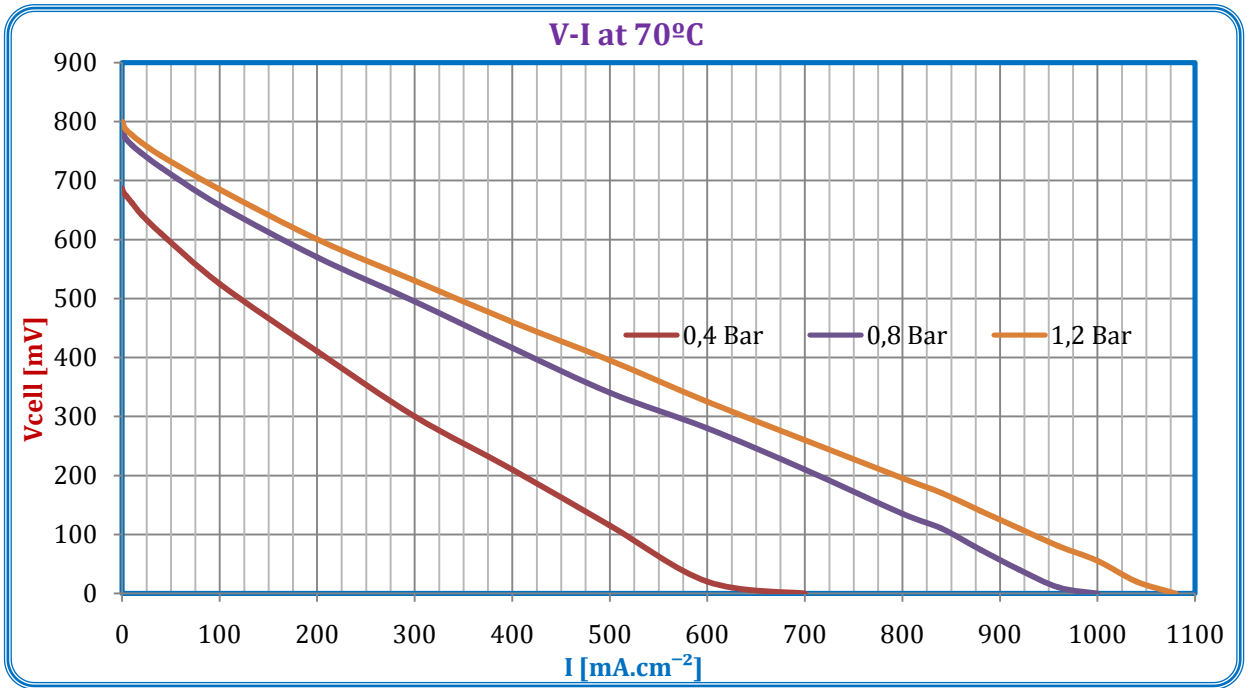
Γράφημα 4.23 Καμπύλες V-I κελιού καυσίμου σε θερμοκρασία 60°C και πίεση αντιδρώντος υδρογόνου από 0,4 bar έως 1,2 bar



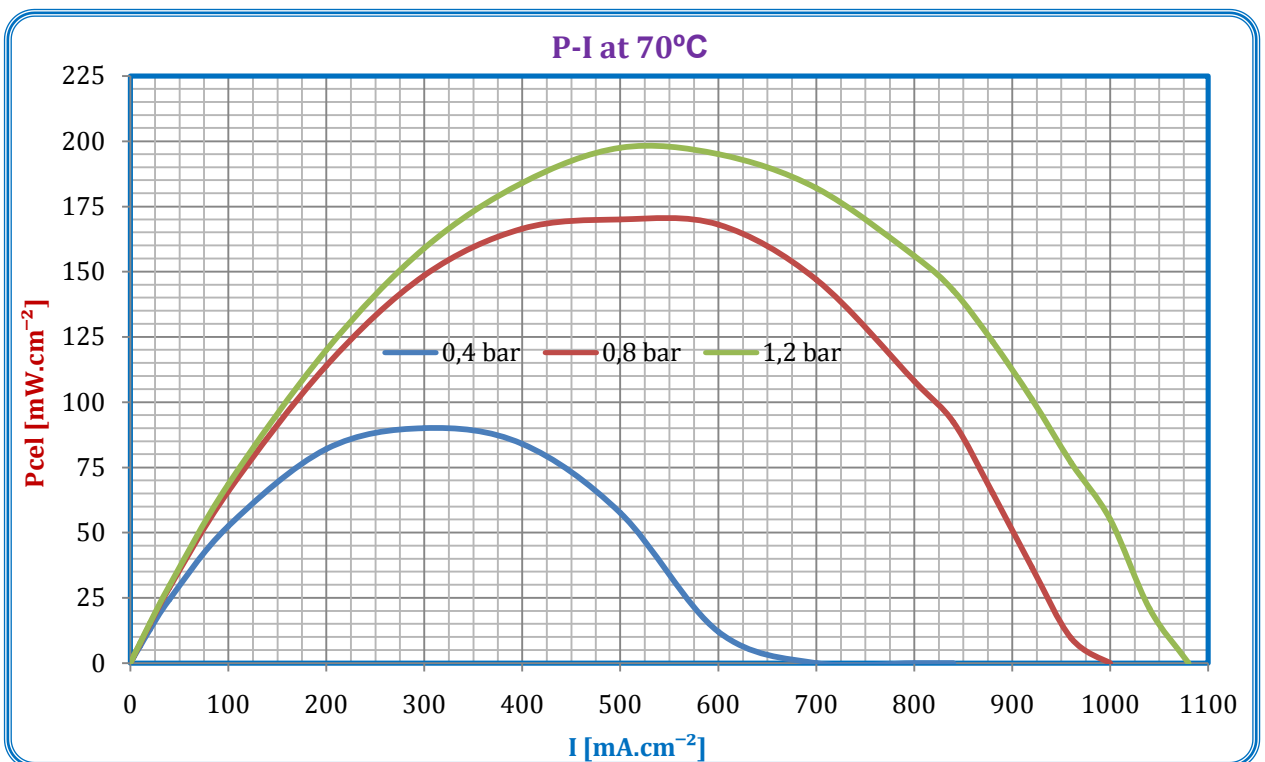
Γράφημα 4.24 Καμπύλες P-I κελιού καυσίμου σε θερμοκρασία 60°C και πίεση αντιδρώντος υδρογόνου από 0,4 bar έως 1,2 bar

#### 4.4.7 Επίδραση της πίεσης καυσίμου υδρογόνου στην απόδοση του κελιού καυσίμου σε θερμοκρασία λειτουργίας 70°C

Χρησιμοποιώντας τις μετρήσεις των πινάκων 4.1, 4.2 και 4.3 διερευνάται η απόδοση του κελιού καυσίμου μέσω των συναρτήσεων  $f_v=V(I)$  και  $f_p=P(I)$ , διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία στους 70°C και μεταβάλλοντας την πίεση του αντιδρώντος καυσίμου υδρογόνου από τα 0,4bar έως 1,2 bar με βήμα 0,4 bar. Οι γραφικές παραστάσεις φαίνονται στα γραφήματα 4.25 και 4.26.



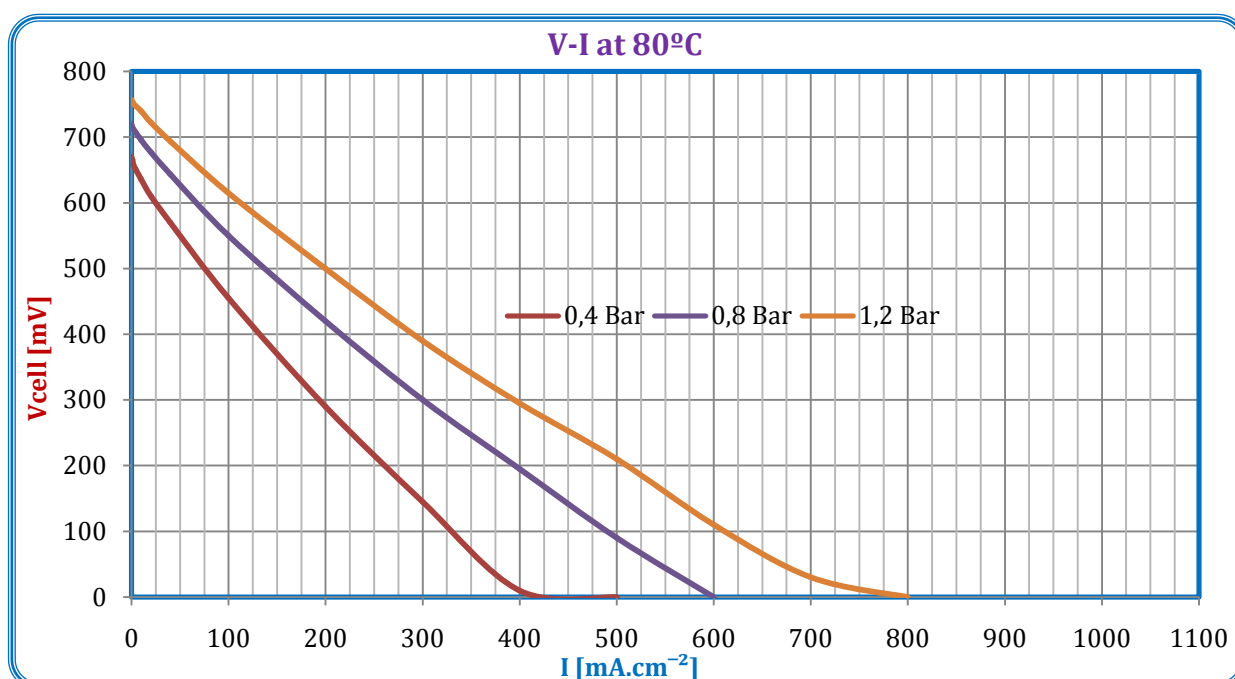
Γράφημα 4.25 Καμπύλες V-I κελιού καυσίμου σε θερμοκρασία 70°C και πίεση αντιδρώντος υδρογόνου από 0,4 bar έως 1,2 bar



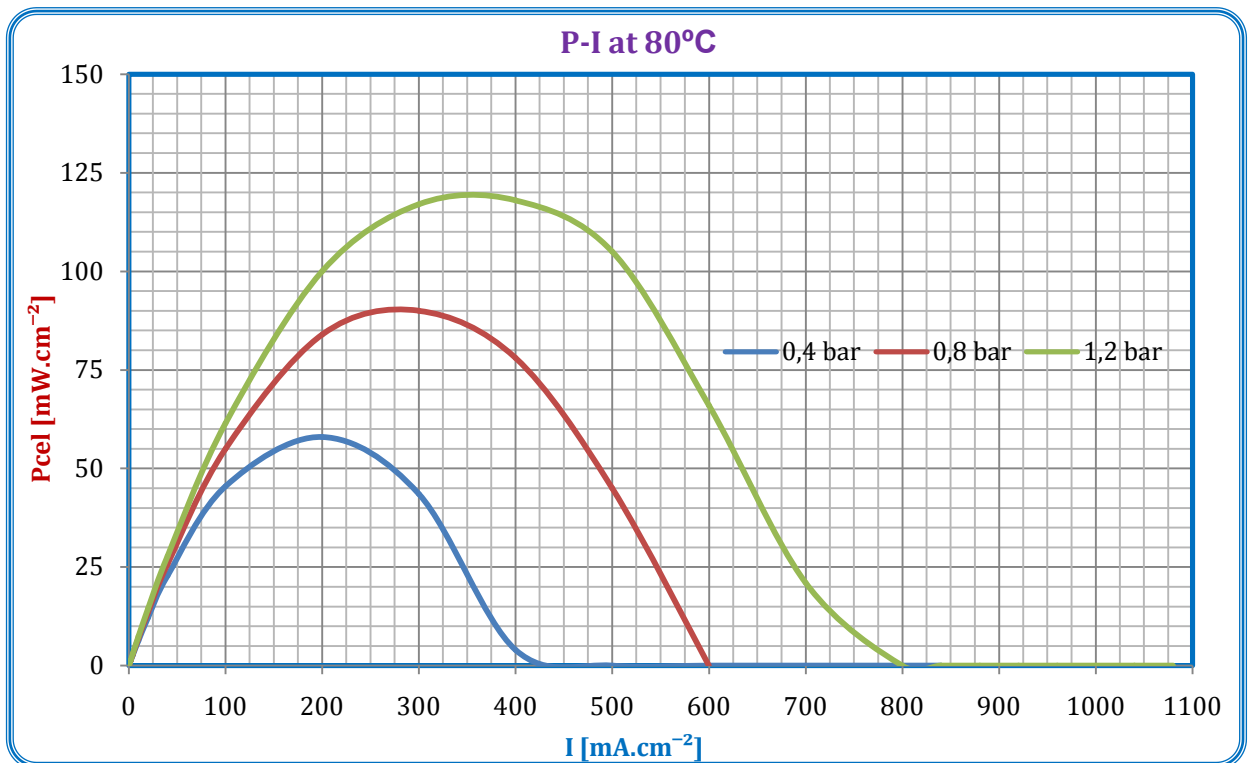
Γράφημα 4.26 Καμπύλες P-I κελιού καυσίμου σε θερμοκρασία 70°C και πίεση αντιδρώντος υδρογόνου από 0,4 bar έως 1,2 bar

#### 4.4.8 Επίδραση της πίεσης καυσίμου υδρογόνου στην απόδοση του κελιού καυσίμου σε θερμοκρασία λειτουργίας 80°C

Χρησιμοποιώντας τις μετρήσεις των πινάκων 4.1, 4.2 και 4.3 διερευνάται η απόδοση του κελιού καυσίμου μέσω των συναρτήσεων  $v_n=V(I)$  και  $f_p=P(I)$ , διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία στους 80°C και μεταβάλλοντας την πίεση του αντιδρώντος καυσίμου υδρογόνου από τα 0,4bar έως 1,2 bar με βήμα 0,4 bar. Οι γραφικές παραστάσεις φαίνονται στα γραφήματα 4.27 και 4.28.



Γράφημα 4.27 Καμπύλες V-I κελιού καυσίμου σε θερμοκρασία 80°C και πίεση αντιδρώντος υδρογόνου από 0,4 bar έως 1,2 bar



Γράφημα 4.28 Καμπύλες P-I κελιού καυσίμου σε θερμοκρασία 80°C και πίεση αντιδρώντος υδρογόνου από 0,4 bar έως 1,2 bar

#### 4.5 Σχολιασμός αποτελεσμάτων

Από όλες τις ανωτέρω καμπύλες V-I, και ειδικά από αυτή στη θερμοκρασία των 60°C με πίεση αντιδρώντος καυσίμου στα 1,2bar, όπου το φαινόμενο εμφανίζεται με μεγαλύτερη ένταση και ευκρίνεια, μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι, 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. Αυτή οφείλεται στη βραδύτητα των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται πάνω στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων και συγκεκριμένα στη βραδύτητα της μεταφοράς των απαιτούμενων φορτίων για την πραγματοποίηση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Η περιοχή αυτή, όπως έχει αναφερθεί στο Κεφάλαιο 2.6.1, ονομάζεται περιοχή Υπέρτασης Ενεργοποίησης.

Σε ενδιάμεσα ρεύματα η μείωση της τάσης της κυψέλης παίρνει γραμμική μορφή και οφείλεται κατά μεγαλύτερο ποσοστό στην αντίσταση του ηλεκτρολύτη κατά τη διέλευση των ιόντων μέσα από αυτόν όπως επίσης και στην ωμική αντίσταση που εμφανίζεται στα ηλεκτρόνια κατά τη διέλευση τους διαμέσου των στρωμάτων διάχυσης αερίων, των

διπολικών πλακών όπως και της επαφής μεταξύ τους. Η περιοχή αυτή του δυναμικού ονομάζεται περιοχή Ωμικής Υπέρτασης και από την κλίση της καμπύλης μπορούμε να προσδιορίσουμε την εσωτερική ωμική αντίσταση του κελιού ( $R_i$ ).

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 που να φθάσει μέχρι και στον μηδενισμό της.

#### **4.5.1 Επίδραση της θερμοκρασίας και της πίεσης στην απόδοση του κελιού καυσίμου**

Τα σχήματα των καμπυλών πόλωσης εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και την πίεση που επικρατούν κατά τη λειτουργία της κυψέλης. Γενικά μπορούμε να σχεδιάσουμε μία οικογένεια καμπυλών πόλωσης, οι οποίες χαρακτηρίζουν τη λειτουργία της κυψέλης σε όλες τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Κάθε παράμετρος κατά τη λειτουργία της κυψέλης που ανεβάζει πιο ψηλά την καμπύλη πόλωσης έχει σαν αποτέλεσμα υψηλότερη ισχύ και υψηλότερη ηλεκτροχημική απόδοση. Επίσης ισχύει και το αντίθετο.

##### **4.5.1.1 Επίδραση της πίεσης στην απόδοση του κελιού καυσίμου**

Σύμφωνα με τις μετρήσεις που ελήφθησαν και σε συνδυασμό με τις αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις φαίνεται καθαρά ότι οι καμπύλες πόλωσης ανεβαίνουν με αύξηση της πίεσης λειτουργίας και κατεβαίνουν με μείωση αυτής. Ο λόγος είναι ότι ο ρυθμός της χημικής αντίδρασης είναι ανάλογος των μερικών πιέσεων του  $H_2$  και του  $O_2$ , όπως έχει αναλυθεί στο Κεφάλαιο 2. Η υψηλή πίεση βοηθά σε καλύτερη επαφή του  $H_2$  και του  $O_2$  με τον καταλύτη. Η ευαισθησία αυτή είναι μεγαλύτερη σε υψηλά ρεύματα.

Η υψηλή όμως πίεση δημιουργεί και προβλήματα. Οι πλάκες των στηλών λειτουργούν καλύτερα σε χαμηλές πιέσεις διότι εμφανίζονται μικρότερες απώλειες πίεσης. Επίσης η στεγανοποίηση καθίσταται πιο δύσκολη σε υψηλές πιέσεις. Η υψηλή πίεση λειτουργίας του αεροσυμπιεστή απορροφά μεγαλύτερη ισχύ. Ορισμένα εξαρτήματα των κυψελών καυσίμου πρέπει να έχουν μεγαλύτερο μέγεθος και κόστος εφόσον λειτουργούν σε αυξημένη πίεση.

Τελικά, αυξάνοντας την πίεση επιτυγχάνουμε φθίνουσα απόδοση του συστήματος εάν λάβουμε υπόψη μας και την απόδοση της κυψέλης και τις απαιτήσεις όλου του συστήματος. Για το λόγο αυτό οι κυψέλες καυσίμου PEM λειτουργούν σε πιέσεις λίγων ατμοσφαιρών.

#### 4.5.1.2 Επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση του κελιού καυσίμου

Σύμφωνα με τις μετρήσεις που ελήφθησαν και σε συνδυασμό με τις αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις φαίνεται καθαρά ότι οι καμπύλες πόλωσης ανεβαίνουν με αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας και κατεβαίνουν με μείωση αυτής. Ο λόγος είναι διότι στις υψηλές θερμοκρασίες βελτιώνεται η μεταφορά μάζας εντός της κυψέλης. Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την κίνηση τωνιόντων εντός του ηλεκτρολύτη. Αυτό το γεγονός βελτιώνει την ηλεκτροχημική απόδοση.

Η συγκέντρωση του νερού που παράγεται δεν επιτρέπει την αύξηση της θερμοκρασίας πέραν των 100°C, διότι το νερό θα αρχίσει να βράζει και ο παραγόμενος ατμός θα μειώσει δραστικά τη μερική πίεση του οξυγόνου μειώνοντας τελικά την απόδοση της κυψέλης. Βέβαια υψηλότερες θερμοκρασίες μπορούμε να επιτύχουμε σε υψηλότερες πιέσεις λειτουργίας, εφόσον σ' αυτές αυξάνεται το σημείο βρασμού του νερού, γεγονός που εφαρμόζεται στη λειτουργία των κυψελών καυσίμου PEM. Αυτό το γεγονός φαίνεται στις γραφικές παραστάσεις V-I και P-I στους 70°C και 80°C της παραγράφου 4.4.7 και 4.4.8, όπου η διαφορά της μερικής πίεσης του αντιδρώντος καυσίμου δίνει πολύ μεγαλύτερες διακυμάνσεις στο ύψος των καμπυλών πόλωσης, εάν τις συγκρίνουμε με τις αντίστοιχες καμπύλες χαμηλότερων θερμοκρασιών. Τελικά η τάση της κυψέλης αυξάνει με τη θερμοκρασία μέχρι αυτή να φτάσει το σημείο βρασμού του νερού πέραν του οποίου η τάση αρχίζει να πέφτει. Η βέλτιστη θερμοκρασία είναι αυτή των 70 °C, όπου αντισταθμίζονται οι δύο παραπάνω αντίθετοι παράγοντες. Η κανονική θερμοκρασία λειτουργίας των κυψελών καυσίμου PEM είναι από 70 °C έως 80 °C και με βάση αυτή πρέπει να υπολογιστούν τα υπόλοιπα στοιχεία του συστήματος.

Πρέπει να σημειωθεί εδώ σαν παρατήρηση ότι οι πραγματικές τιμές των θερμοκρασιών που ελήφθησαν κατά τη διαδικασία των μετρήσεων είναι επαυξημένες από 1°C έως και 5°C. Αυτό συνέβη λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας κατά τη διαδικασία της μέτρησης, εξ αιτίας μη ύπαρξης κατάλληλου μηχανισμού ψύξης του κελιού, προπάντων σε λειτουργία σε υψηλά ρεύματα. Επίσης η απότομη αύξηση της θερμοκρασίας δεν ήταν δυνατόν να μετρηθεί από τον αισθητήρα θερμοκρασίας σε πραγματικό χρόνο, διότι αυτός ήταν τοποθετημένος στις πλάκες συλλογής ρεύματος. Αυτό έχει σαν συνέπεια, οι πραγματικές θερμοκρασίες λειτουργίας της καρδιάς της κυψέλης καυσίμου να είναι έως και 8°C επαυξημένες από τις αναγραφόμενες, προπάντων σε συνθήκες υψηλών ρευμάτων. Αυτός εκτιμάται ότι είναι και ο λόγος για τον οποίο παρατηρείται η σύντομη θερμοκρασιακά απώλεια απόδοσης του κελιού καυσίμου στους 80°C.



#### **4.5.2 Επίδραση της υγρασίας στην απόδοση του κελιού καυσίμου**

Στη συγκεκριμένη εφαρμογή δεν ήταν μέσα στο σχεδιασμό του συστήματος η δυνατότητα παροχής αντιδρώντων αερίων με πλήρως ελεγχόμενο το ποσοστό ύγρανσης τους.

Στο πρώτο σύστημα διαχείρισης και παροχής των αντιδρώντων είχε προβλεφθεί υγραντήρας μόνο για τον παρεχόμενο αέρα ενώ το υδρογόνο παρεχόταν ξηρό. Κατά τη μετασκευή προστέθηκε και υγραντήρας στο παρεχόμενο υδρογόνο. Το ποσοστό ύγρανσης των αντιδρώντων αερίων που επιτεύχθηκε ήταν κοντά στο 90% μετά από μέτρηση.

Παρατηρήθηκε ότι αυτή η τελευταία βελτίωση οδήγησε, σε συνδυασμό και με άλλες παρεμβάσεις, σε αύξηση πάνω από πέντε φορές της απόδοσης του κελιού καυσίμου.

Στις κυψέλες καυσίμου τύπου PEM απαιτείται επαρκής ύγρανση των αερίων αντιδρώντων, διότι τα μόρια του νερού βοηθούν τα πρωτόνια να διέλθουν από τον ηλεκτρολύτη αυξάνοντας την αγωγιμότητά του. Ανεπαρκής ύγρανση ξηραίνει τη μεμβράνη κατά τη λειτουργία της με αποτέλεσμα να δημιουργούνται επίσης ρωγμές και οπές σε αυτή, οι οποίες με τη σειρά τους δημιουργούν βραχυκυκλώματα, τοπικές αναμίξεις αερίων και θερμά σημεία. Από την άλλη πλευρά, υπερβολική ύγρανση οδηγεί σε πλυμμηρισμό των πλακών που φέρουν τα κανάλια διόδου των αερίων. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα το μηδενισμό ή την εμφάνιση αρνητικής ηλεκτρικής τάσης.

#### **4.5.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων**

Μετά το σχολιασμό των αποτελεσμάτων που προηγήθηκε θα ήταν σκόπιμο να γίνει σύγκριση με αντίστοιχα αποτελέσματα στη βιβλιογραφία, ώστε να αξιολογηθούν οι επιδόσεις της πρωτότυπης κυψέλης που κατασκευάστηκε. Η σύγκριση αυτή φαίνεται στον παρακάτω πίνακα 4.4.

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/cm <sup>2</sup> )	Electrol. (Nafion)	Catalyst (cathode)	Load of cathode catalyst (mg/cm <sup>2</sup> )	MEA active area (cm <sup>2</sup> )	T (°C)	P (atm)	I <sub>max</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	P <sub>max</sub> (mW/cm <sup>2</sup> )	[Ref.]
1	H <sub>2</sub>	100	100	air	1000	100	20% Pt/Ru/C	0.5	112	20% Pt/C	0.5	4.4	80	3	2750	900	
2	H <sub>2</sub>	750	0	air	1000	0	20% Pt/Ru/C	0.5	112	40% Pt/C	0.5	4.4	80	3	1020	250	
3	H <sub>2</sub>	-	100 (80°C)	air	-	75 (73°C)	35% Pt/C	0.5	117	46.5 % Pt/C	0.5	25	80	1	1400	-	
4	H <sub>2</sub>	-	70 (90°C)	air	-	70 (90°C)	35% Pt/C	0.5	117	46.5 % Pt/C	0.5	26	100	1	1430	-	
5	H <sub>2</sub>	-	35	air	-	35	35% Pt/C	0.5	117	46.5 % Pt/C	0.5	27	120	1	1200	-	
6	H <sub>2</sub>	-	(75°C)	air	-	(70°C)	Pt/C	0.1	112	Pt/C	0.1	5	70	1	1600	640	
7	H <sub>2</sub>	-	100 (80°C)	air	-	100 (80°C)	47% Pt/C	0.05	112	47% Pt/C	0.2	50	80	1.5	1200	-	
8	H <sub>2</sub>	60	(80°C)	O <sub>2</sub>	60	(80°C)	Pt/C	-	117	20% Pt/C	-	5	65	-	680	130	
9	H <sub>2</sub>	60	(80°C)	O <sub>2</sub>	60	(80°C)	CoMoC-873/KC	-	117	20% Pt/C	-	5	65	-	80	25	
10	H <sub>2</sub>	600	-	O <sub>2</sub>	600	-	Pt40/V	0.35	113.5	Pt40/V+PTFE	0.35	25	75	5.9	2500	1000	
11	H <sub>2</sub>	600	-	air	3000	-	Pt40/V	0.35	113.5	Pt40/V+PTFE	0.35	25	75	5.9	2000	750	
12	H <sub>2</sub>	-	-	O <sub>2</sub>	-	-	Pt-NPGL	0.03	113.5	Pt-NPGL	0.03	3.8	75	3.5	500	250	
13	H <sub>2</sub>	1200	(70°C)	air	2200	(70°C)	Pt/C	0.40	115	Pt/C	0.4	51.84	80	3	1680	-	
14	H <sub>2</sub>	-	(80°C)	O <sub>2</sub>	-	(80°C)	20% Pt/C	0.4	117	20% Pt/C	0.4	5	80	2	780	-	
15	H <sub>2</sub>	-	100	air	-	50	20% Pt/C	0.4	117	20% Pt/C	0.4	25	80	1	910	-	[ 40 ]
16	H <sub>2</sub>	-	100	air	-	50	20% Pt/C	0.4	117	20% Pt/C	0.4	25	80	4	1150	-	[ 40 ]
17	H <sub>2</sub>	300	(97°C)	air	250	-	30% Pt/C	1.0	117	20% Pt/C	1.0	5.29	70	1	690	-	Exp. results
18	H <sub>2</sub>	300	-	O <sub>2</sub>	250	-	30% Pt/C	1.0	117	20% Pt/C	1.0	5.29	25	1	600	190	Exp. results

Πίνακας 4.4 Πειραματικά αποτελέσματα και βιβλιογραφικά δεδομένα για κυψέλες καυσίμου PEM

Όπως φαίνεται, η καλύτερη αντιστοίχιση με το πρωτότυπο που αναπτύχθηκε στην εργασία αυτή, είναι αυτή με τον α/α:15. Στην περίπτωση αυτή φαίνεται ότι υπάρχει προσέγγιση αποτελεσμάτων στο μέγιστο ρεύμα των 910mA.cm<sup>-2</sup>σε πίεση 1 atm.

Αντίστοιχα αυτό που επιτεύχθηκε εργαστηριακά σύμφωνα και με τα αποτελέσματα των πινάκων 4.1, 4.2, και 4.3, είναι περίπου 1000 mA.cm<sup>-2</sup>σε πίεση 1,18 atm, γεγονός που σημαίνει ότι βρισκόμαστε σε καλή κατεύθυνση η οποία επιδέχεται και περαιτέρω βελτιώσεις.

#### 4.6 Απολογισμός - Συμπεράσματα

Η παρούσα εργασία ασχολήθηκε με την τεχνολογία της ελεγχόμενης ηλεκτροχημικής οξείδωσης καυσίμων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, ξεκινώντας με την παρουσίαση των βασικών αρχών λειτουργίας, συνεχίζοντας με την ανάλυση των τεχνικών δυνατοτήτων και δυσκολιών υλοποίησης και ολοκληρώνοντας με την κατασκευή ενός πρωτότυπου στοιχείου και τις μετρήσεις που έγιναν για την αξιολόγηση της λειτουργίας του και των αποδόσεών του υπό διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας.

Η τεχνολογία στην οποία εστιάστηκε η εργασία αφορούσε τις κυψέλες καυσίμου υδρογόνου πολυμερικής μεμβράνης χαμηλών θερμοκρασιών. Αυτή η τεχνολογία επιλέχθηκε διότι είναι πιο εύκολα διαχειρίσιμη, λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας και έχει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Μετά την ολοκλήρωση της κατασκευής του πρωτότυπου στοιχείου, τις

βελτιώσεις στην κατασκευή του και τις μετρήσεις που έγιναν πάνω σε αυτό, διαπιστώθηκαν πολλές βασικές ατέλειες στις οποίες δεν είχε δοθεί η ανάλογη βαρύτητα στο σχεδιασμό, όπως:

- Η μη ύγρανση του αντιδρώντος καυσίμου είχε σαν αποτέλεσμα τη χαμηλή απόδοση του κελιού, γεγονός που διορθώθηκε προσθέτοντας υγραντήρα.
- Η στεγανοποίηση μεταξύ των πλακών γραφίτη εμφάνισε κενά τα οποία διορθώθηκαν κατά τη μετασκευή του κελιού με την προσθήκη περισσότερων κοχλιών σύσφιξης. Καλύτερες λύσεις, όπως για παράδειγμα η χρήση φλάντζας σιλικόνης ενσωματωμένης με τη μεμβράνη, υπάρχουν, αλλά απαιτούνται τεχνικές οι οποίες δεν είναι εύκολα προσιτές σε πρωτότυπες εφαρμογές.
- Η χρήση μονωτικών ροδελών από PVC στους κοχλίες σύσφιξης είχε σαν αποτέλεσμα τη χαλάρωση της σύσφιξης όταν αυξανόταν η θερμοκρασία λειτουργίας του κελιού καυσίμου. Αυτό διορθώθηκε μερικώς με την αντικατάσταση των ροδελών αυτών με αντίστοιχες από τεφλόν, χωρίς βέβαια να επιτευχθεί μόνιμη λύση διότι και αυτές εμφανίζουν σε μικρότερο βέβαια βαθμό το ίδιο πρόβλημα. Η λύση που μπορεί να δοθεί σε αυτό το πρόβλημα είναι η τροποποίηση του σχεδιασμού του κελιού, κάτι που σχεδιάζεται να γίνει στο άμεσο μέλλον.
- Η προσθήκη συστήματος ψύξης για τον καλύτερο έλεγχο της θερμοκρασίας λειτουργίας.
- Η χρήση κατάλληλου αισθητήρα θερμοκρασίας, εφαρμοσμένου κατευθείαν πάνω στις πλάκες του γραφίτη, για τη λήψη πιο αντικειμενικών μετρήσεων της θερμοκρασίας λειτουργίας σε πραγματικό χρόνο, ιδιαίτερα όταν αυτή αλλάζει με γρήγορο ρυθμό.

Αυτές είναι διαπιστώσεις που έγιναν με την υπάρχουσα εργαστηριακή υποδομή και περισσότερο αναμένεται να προκύψουν στην πορεία κατά την εξέλιξη του πρωτότυπου εργαστηριακού στοιχείου που κατασκευάστηκε στα πλαίσια της εργασίας αυτής.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Μουμτζής, I. A. and \_ . Π. Σαζού (1997). Ηλεκτροχημεία, Εκδόσεις ΖΗΤΗ.
- [2] Appleby A. J. and Foulkes F. R. (1993) *A Fuel Cell Handbook*, 2nd ed., Kreiger Publishing Co., p. 22.
- [3] Baker D. S., D. J. Dharia, U.S. patent 4,182,795 (1980).
- [4] Balmer R. (1990) Chapter 6, *Thermodynamics*, West, St Paul.
- [5] Baur E., et al., *Z. Elektrochem.*, **16**, 286, 304 (1910); **18**, 1002 (1912); **22**, 409 (1916); **27**, 409 (1921).
- [6] Baur E., J. Tobler, *Z. Elektrochem.*, **39**, 169 (1933); Baur E., H. Preis, *Z. Elektrochem.*, **43**, 727 (1937); **44**, 695 (1938).
- [7] Bei Gou, Woon Ki Na, Bill Diong, “Fuel Cells Modeling Control and Applications”, 1<sup>st</sup> Edition, Taylor and Francis Group LLC, 2010.
- [8] Brent D. Cunningham, Jianhua Huang, Donald G. Baird, “Development of bipolar plates for fuel cells from graphite filled wet-lay material and a thermoplastic laminate skin layer”, Paper, Science Direct, 2006.
- [9] Broers G. H. J., J. A. A. Ketelaar, in: G. J. Young (ed.), *Fuel Cells*, Vol. 1, Reinhold, New York, 1961, p.78.
- [10] Colleen Spiegel, “Designing and Building Fuel Cells”, 1<sup>st</sup> Edition, McGraw-Hill Companies Inc, 2007.
- [11] Davies C.W. (1967) *Electrochemistry*, Newnes, London, p. 188.
- [12] Davtyan O. K. , “*The Problem of Direct Conversion of the Chemical Energy of Fuels into Electrical Energy*”, [in Russian], Publishing House of the USSR Academy of Sciences, Moscow, 1947.
- [13] Elmore G., H. A. Tanner, *J. Electrochem., Soc.*, **108**, 669 (1961).
- [14] Grimes P. G., B. Fiedler, J. Adams, *Proc. 15th Annual Power Sources Conference*, Atlantic City, NJ, 1961, p. 29.
- [15] Grubb W. T., L. W. Niedrach, *J. Electrochem Soc.* , **107**, 131 (1960) και Grubb W. T., C. J. Michalske, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 1015 (1964).
- [16] Guy B. Marin, David H. West, Jinghai Li, Sankar Narasimhan, “Advances in Chemical Engineering”, 1<sup>st</sup> Edition, Elsevier Inc, 2012
- [17] Hermann, Allen, Tapas Chaudhuri, and Priscila Spagnol. “Bipolar Plates for PEM Fuel Cells: A Review.” *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 30, 2005,

- pp. 1297–1302.
- [18] J. Larminie, A. Dicks, “*Fuel Cell Systems Explained*”, 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley and Sons, 2003.
- [19] J.M.Smith, H.C.Van Ness, M.M Abbott, “*Chemical Engineering Thermodynamics*”, 6<sup>th</sup> Edition, McGraw-Hill Companies Inc, 2001.
- [20] Justi E. W., A. Winsel, *Fuel Cells: Kalte Verbrennung*, Steiner, Wiesbaden, Germany, 1962.
- [21] Keenan J.H. and Kaye J. (1948) *Gas Tables*, Wiley & Sons, New York.
- [22] Kim J., Lee S-M., Srinivasan S., and Chamberlin C.E. (1995) “Modeling of proton exchange membrane fuel cell performance with an empirical equation”, *Journal of the Electrochemical Society*, **142**(8), 2670–2674.
- [23] Kordesch K., A. Marko, *Oesterr. Chem. Ztg.*, **52**, 125 (1951).
- [24] Kordesch K., *Proc. IEEE*, **51**(5), 806 (1963); in: W. Mitchell (ed.), *Fuel Cells*, Academic Press, New York, 1963, p.329.
- [25] Laurencelle F., Chahine R., Hamelin J., Fournier M., Bose T.K., and Laperriere A. (2001) “Characterization of a Ballard MK5-E proton exchange membrane stack”, *Fuel Cells*, **1**(1), 66–71.
- [26] L. Carrette, K. A. Friedrich, U. Stimming, “*Fuel Cells - Fundamentals and Applications*”, John Wiley and Sons, 2001.
- [27] McDougall A. (1976) *Fuel Cells*, Macmillan, London, pp. 37–41.
- [28] Mitchell W. (ed.), *Fuel Cells*, Academic Press, New York, 1963.
- [29] Nannan Guo and Ming C. Leu, “Effect of Different Graphite Materials on Electrical Conductivity and Flexural Strength of Bipolar Plates Fabricated by Selective Laser Sintering”, Center for Aerospace Manufacturing Technology Department of Mechanical and Aerospace Engineering Missouri University of Science and Technology, 2010.
- [30] Pal’guev S. F., Z. S. Volchenkova, *Proc. Institute of High-Temperature Electrochemistry*, No. 2, 1958, p. 183; Chebotin V. N., M. V. Glumov, S. F. Palguev, A. D. Neumin, *Elektrokhimiya*, **7**, 196(1971).
- [31] Ralph T.R., Hards G.A., Keating J.E., Campbell S.A., Wilkinson D.P., Davis H., StPierre J., and Johnson M.C. (1997) “Low cost electrodes for proton exchange membrane fuel cells”, *Journal of the Electrochemical Society*, **144**(11), 3845–3857
- [32] R. Borup and N. Vanderborgh. Design and testing criteria for bipolar plate materials for PEM fuel cell applications. In: Proceedings of the Materials Research Society Symposium on the Materials for Electrochemical Energy Storage and Conversion I – Batteries, Capacitors and Fuel Cells, Vol. 393, 1995, pp. 151 – 155.
- [33] Schottky W., *Wiss. Veroeff. Siemens-Werke*, **14**, 1 (1936).

- [34] Stepanov G. K., *Proc. Institute of High-Temperature Electrochemistry*, No. 18, 1972, p.129; No. 20, 1973, p. 95; No. 21, 1974, p. 88.
- [35] VanWylenG.J. andSonntagR.E. (1986) *Fundamentals of Classical Thermodynamics*, 3rd ed., Wiley & Sons, New York, p. 688.
- [36] Vielstich W., *Brennstoffelemente*, Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 1965.
- [37] Vladimir S. Bagotsky, "Fuel Cells Problems and Solutions", 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley and Sons, 2012.
- [38] Weissbart J., R. Ruka, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 723 (1962).
- [39] Wynveen R. A., T. G. Kirkland, Proc. 16th Annual Power Sources Conference, Atlantic City, NJ, 1962, p. 24.
- [40] 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.
- [41] Young G. J. (ed.), *Fuel Cells*, Reinhold, New York, Vol. 1, 1960; Vol. 2, 1963.
- [42] <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/origins/origins.htm> [Online]
- [43] <http://www.hy2.gr> [Online]
- [44] <http://www.wikipedia.com> [Online]
- [45] <http://www.physics4u.gr> [Online]