

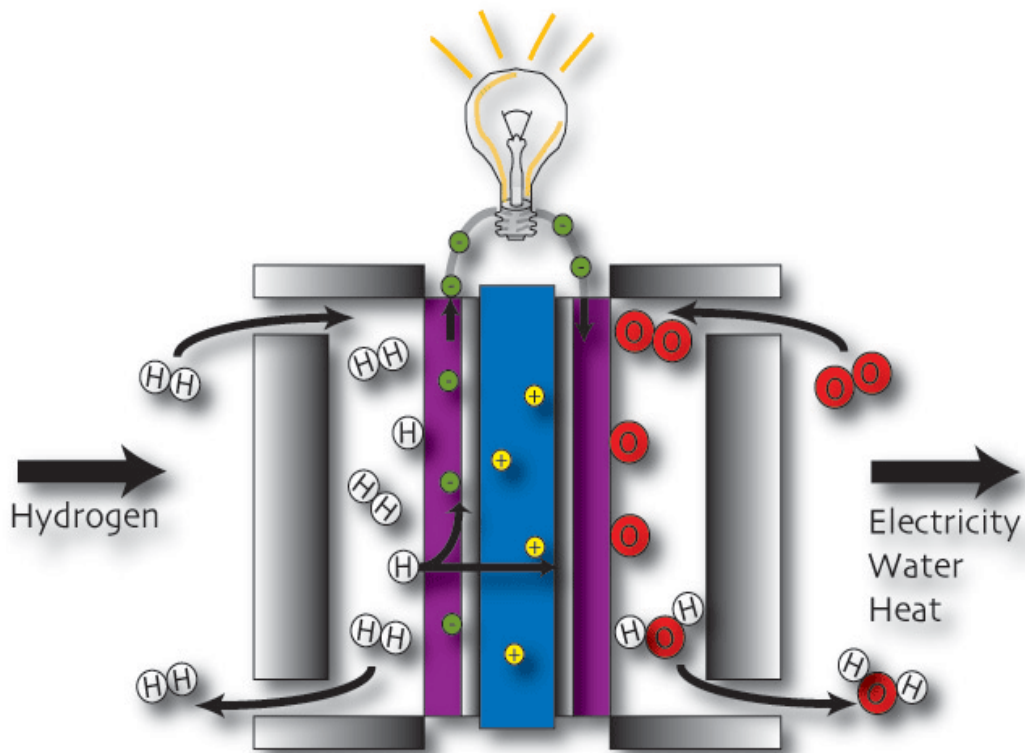
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΠΑΤΡΩΝ

ΣΧΟΛΗ: ΣΤΕ

ΤΜΗΜΑ: ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΧΡΗΣΗΣ ΤΟΥΣ



ΣΠΟΥΔΑΣΤΕΣ: ΗΛΙΟΠΟΥΛΟΣ ΑΝΔΡΕΑΣ

ΤΟΚΑΤΛΙΔΗΣ ΙΣΑΑΚ

ΕΙΣΗΓΗΤΕΣ: ΓΙΑΝΝΑΚΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ

ΜΑΥΡΙΔΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

ΠΑΤΡΑ 2012

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί ιδιαίτερα ένας μηχανισμός για ανάπτυξη νέων τρόπων παραγωγής ενέργειας με βάση το υδρογόνο το οποίο βρίσκεται άφθονο στην φύση. Οι κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιούν υγρά ή αέρια καύσιμα όπως το υδρογόνο, υδρογονάνθρακες και φυσικό αέριο. Όταν το καύσιμο είναι καθαρό υδρογόνο το μόνο παραπροϊόν είναι το νερό και η θερμότητα. Η κυψέλη καυσίμου υδρογόνου χρησιμοποιεί μια τέτοια τεχνολογία με σκοπό την οικονομία αλλά και την προστασία του περιβάλλοντος.

Η παρούσα πτυχιακή εργασία μελετά τα στοιχεία κυψελών καυσίμου υδρογόνου, περιγράφοντας τον τρόπο που παράγεται ηλεκτρική ενέργεια και το ποσοστό απόδοσης της. Η λειτουργία του συστήματος στηρίζεται στην κατανάλωση καυσίμου υδρογόνου το οποίο οξειδώνεται ηλεκτροχημικά και ταυτόχρονα παράγεται ηλεκτρική ενέργεια. Γίνεται ανάπτυξη της δομής της κυψέλης καυσίμου με όλα τα στοιχεία που την συνθέτουν (ηλεκτρόδια, ηλεκτρολύτης κ.α.).

Οι κυψέλες καυσίμου μπορούν να ταξινομηθούν βάσει του τύπου του ηλεκτρολύτη τον οποίο χρησιμοποιούν. Επίσης οι κυψέλες καυσίμου που βασικό καύσιμο είναι το υδρογόνο μπορούν να χρησιμοποιήσουν ως καύσιμο οτιδήποτε υλικό περιέχει υδρογόνο, όπως η μεθανόλη, η αιθανόλη, το φυσικό αέριο, παράγωγα του πετρελαίου κτλ. Μέσω μιας διαδικασίας επιτυγχάνεται η παραγωγή υδρογόνου από τα υλικά αυτά και κατά αυτό τον τρόπο γίνεται εφικτή η χρήση του σε εφαρμογές όπως η κίνηση ενός οχήματος χωρίς να είναι απαραίτητη αποθήκευση του.

Στο σημείο αυτό θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε θερμά και να εκφράσουμε την ειλικρινή μας ευγνωμοσύνη, σε όσους στάθηκαν δίπλα μας με κάθε τρόπο και μας βοήθησαν στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας. Επίσης θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε ιδιαίτερος τους καθηγητές μας Γιαννάκη Ιωάννη και Μαυρίδη Κωνσταντίνο επειδή μας ανέθεσαν αυτήν την πτυχιακή εργασία, καθώς και για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση τους κατά την διάρκεια εκπόνησης αυτής.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας πτυχιακής εργασίας είναι η μελέτη των στοιχείων κυψελών καυσίμου υδρογόνου. Οι αυξημένες ανάγκες για παραγωγή ενέργεια με διαφορετικούς τρόπους μας οδηγούν στην καθημερινή χρήση τέτοιων κυψελών καυσίμου και στην συνεχή τεχνολογική τους ανάπτυξη. Οι κυψέλες καυσίμου υδρογόνου έχουν αρκετά πλεονεκτήματα που αφορούν την ανθρώπινη καθημερινότητα μας, έχουν ως καύσιμο το υδρογόνο που βρίσκεται άφθονο στο περιβάλλον και έναν και μοναδικό «ρύπο» το νερό.

Στο κεφάλαιο 1 αναπτύσσουμε τις βασικές αρχές κυψελών καυσίμου, πως δημιουργήθηκαν και πως εξελίχθηκαν με το πέρασμα του χρόνου. Το νερό ηλεκτρολύεται σε υδρογόνο και οξυγόνο περνώντας ηλεκτρικό ρεύμα μέσα από αυτό χωρίς όμως να σημαίνει ότι η ενέργεια που απελευθερώνεται δεν έχει περιορισμούς. Παρακάτω αναλύεται η έννοια της διπολικής πλάκας, την σύνδεση των κελίων τους και τα αποτελέσματά τους. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι διάφοροι τύποι κυψελών καυσίμου όπως Βιολογικές Κυψέλες Καυσίμου, Αναγεννήσιμες Κυψέλες Καυσίμου κτλ. Κλείνοντας το κεφάλαιο 1 παρατηρούμε τις εφαρμογές καθώς και κάποια πλεονεκτήματά τους.

Στο κεφάλαιο 2 μελετάτε η απόδοση κυψελών καυσίμου πώς καθορίζεται, υπολογίζεται και ποία είναι τα όρια της. Οι μελέτες ενέργειας μας δίνουν πληροφορίες για το ανοιχτό κύκλωμα τάσης μια κυψέλης καυσίμου. Σε αυτό το κεφάλαιο αναλύονται όλες οι εξισώσεις που αφορούν την μεταβολή της τάσης (πίεση, θερμοκρασία, συγκέντρωση αερίου).

Στο κεφάλαιο 3 αναφέρονται οι τύποι κυψελών καυσίμου, δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στην κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίου (PEM). Τα πλεονεκτήματα των συγκεκριμένων κυψελών καυσίμου είναι ότι δεν υπάρχει κίνδυνος διάβρωσης υγρού και οι κυψέλες μπορούν να δουλέψουν σε κάθε προσανατολισμό. Βασικό τους μειονέκτημα όμως είναι η μικρή διάρκεια ζωής. Στο κεφάλαιο αυτό επίσης αναλύεται η βασική δομή του ηλεκτροδίου σε διαφορετικά σχέδια της κυψέλης και οι ποικίλες λεπτομέρειες που τις κάνουν να διαφέρουν. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα μικρά συστήματα (μικρή κυψέλη καυσίμου) τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε απομακρυσμένες συνθήκες.

Στο κεφάλαιο 4 αναπτύσσουμε το ιστορικό υπόβαθρο και τις βασικές αρχές των κυψελών καυσίμου αλκαλικού ηλεκτρολύτη. Κάνοντας μια σύντομη αναδρομή διαπιστώνουμε τις πρώτες εμφανίσεις τέτοιων κυψελών καυσίμου κοντά στο 1900, η σημασία τους μεγάλη αν σκεφτούμε ότι χρησιμοποιήθηκαν και από την NASA στο πρώτο διαστημόπλοιο. Οι κυψέλες καυσίμου αλκαλικού ηλεκτρολύτη διακρίνονται σε κινητούς και στατικούς με ένα βασικό μειονέκτημα ότι δεν μπορούν να χρησιμοποιήσουν για την παραγωγή υψηλής ισχύος.

Τέλος στο Κεφάλαιο 5 αναλύεται το πρόβλημα της προμήθειας υδρογόνου σε κινητές κυψέλες καυσίμου. Η μεθανόλη έχει πολλά πλεονεκτήματα που δεν μπορούν να εκτιμηθούν αν δεν αντιμετωπιστεί το πρόβλημα αυτό. Η μεθανόλη είναι άμεσα διαθέσιμη σε χαμηλό κόστος και η ενέργεια της είναι αντίστοιχης της βενζίνης. Κάποια πλεονέκτημα της είναι ότι έχει καθαρή πυκνότητα, εύκολο τρόπο αποθήκευσης και το ζήτημα της ασφάλειας είναι πιο ισορροπημένο.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	Βασικές αρχές κυψελών καυσίμου.	1
1.1.	Στοιχεία κυψελών καυσίμου υδρογόνου – Βασικές Αρχές.	1
1.2.	Περιορισμός Ρεύματος.	5
1.3.	Ενώνοντας κελία σε σειρές – Διπολική Πλάκα.	8
1.4.	Προμήθεια αερίου και ψύξη.	11
1.5.	Τύποι κυψελών καυσίμου	15
1.6.	Άλλοι τύποι κυψελών.	18
1.6.1.	Βιολογικές Κυψέλες Καυσίμου.	19
1.6.2.	Κυψέλες μετάλλου / αέρα.	19
1.6.3.	Αναγεννήσιμες κυψέλες καυσίμου.	20
1.7.	Άλλα Μέρη ενός Συστήματος Κυψέλης Καυσίμου.	22
1.8.	Μονάδες σύγκρισης συστημάτων.	24
1.9.	Πλεονεκτήματα και εφαρμογές.	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	Μελέτη απόδοσης και τάση ανοιχτού κυκλώματος.	28
2.1.	Ενέργεια και το EMF της Κυψέλης Καύσιμου Υδρογόνου.	28
2.2.	Το Ανοιχτό Κύκλωμα Τάσης άλλων Κυψελών Καυσίμου και Μπαταριών.	32
2.3.	Αποδοτικότητα και Όρια Αποδοτικότητας.	34
2.4.	Αποδοτικότητα και Τάση Κυψέλης Καυσίμου.	38
2.5.	Η επίδραση της Πίεσης και η Συγκέντρωση Αερίου.	40
2.5.1.	Η εξίσωση Nernst.	40
2.5.2.	Τμηματική πίεση υδρογόνου.	43
2.5.3.	Χρήση καυσίμου και οξειδωτικού.	44
2.5.4.	Σύστημα πίεσης.	45

2.5.5.	Μια εφαρμογή - μέτρηση αλκοόλης αίματος.	46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	Κυψέλες Καυσίμου Μεμβράνης Ανταλλαγής Πρωτονίου.	48
3.1	Σύντομη Επισκόπηση.	48
3.2.	Πώς Δουλεύει ο Πολυμερής Ηλεκτρολύτης.	50
3.3.	Ηλεκτρόδια και Δομή Ηλεκτροδίου.	54
3.4.	Διαχείριση Νερού στο PEMFC.	58
3.4.1.	Επισκόπηση του προβλήματος.	58
3.4.2.	Ροή αέρα και εξάτμιση νερού.	59
3.4.3.	Υγρασία του αέρα PEMFC.	63
3.4.4.	Λειτουργώντας τις καύσιμες κυψέλες PEM χωρίς έξτρα υγραποίηση.	67
3.4.5.	Αρχές Εξωτερικής υγραποίησης.	71
3.4.6.	Μέθοδοι εξωτερικής υγραποίησης.	73
3.5.	Ψύξη κελιού καυσίμου PEM και παροχή αέρα.	77
3.5.1.	Ψύξη που χρησιμοποιεί την παροχή καθοδικού αέρα.	77
3.5.2.	Ξεχωριστό αντιδρών και ψυχόμενος αέρας.	77
3.5.3.	Ψύξη νερού κυψελών καυσίμου PEM.	80
3.6.	Η Σύνδεση Κυψέλης Καυσίμου PEM - το Διπολικό Πιάτο.	81
3.6.1.	Εισαγωγή.	81
3.6.2.	Πατέντες πεδίου ροής στα διπολικά πιάτα.	81
3.6.3.	Φτιάχνοντας διπολικά πιάτα για κυψέλες καυσίμου PEM.	83
3.6.4.	Άλλες διαμορφώσεις.	86
3.7.	Πίεση Λειτουργίας.	89
3.7.1.	Περιγραφή του προβλήματος.	89
3.7.2.	Απλή ποσοτική ανάλυση κόστους/ οφέλους υψηλότερων πιέσεων λειτουργίας.	91
3.7.3.	Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την επιλογή της πίεσης.	96
3.8.	Σύνδεση αντιδρώντων.	98

3.8.1.	Δηλητηρίαση μονοξειδίου του άνθρακα.	98
3.8.2.	Μεθανόλη και άλλα υγρά καύσιμα.	99
3.8.3.	Χρησιμοποιώντας καθαρό οξυγόνο στη θέση του αέρα.	100
3.9.	Παραδειγματικά συστήματα.	100
3.9.1	Μικρό σύστημα 12W.	101
3.9.2.	Μέτριο σύστημα 2kW.	103
3.9.3.	Μηχανή κυψέλης καυσίμου 205-kW.	106
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	Κυψέλες καυσίμου αλκαλικού ηλεκτρολύτη.	107
4.1.	Ιστορικό υπόβαθρο και επισκόπηση.	107
4.1.1.	Βασικές Αρχές.	107
4.1.2.	Ιστορική σημασία.	108
4.4.3.	Κύρια πλεονεκτήματα.	108
4.2.	Τύποι Κυψέλης Καυσίμου Αλκαλικού Ηλεκτρολύτη.	110
4.2.1.	Κινητός ηλεκτρολύτης.	110
4.2.2.	Στατικός ηλεκτρολύτης αλκαλικών κυψελών καυσίμου.	113
4.2.3.	Κελία καυσίμου διαλυμένου αλκαλικού καυσίμου.	116
4.3.	Πίεση λειτουργίας και θερμοκρασία.	119
4.4.	Ηλεκτρόδια για Αλκαλικούς Ηλεκτρολύτες Κυψελών Καυσίμων.	122
4.4.1.	Εισαγωγή.	122
4.4.2.	Συμπυκνωμένη σκόνη νικελίου.	122
4.4.3.	Raney Μέταλλα.	123
4.4.4.	Τυλιχτά ηλεκτρόδια.	123
4.5.	Διενώσεις Κυψέλης.	125
4.6.	Προβλήματα και ανάπτυξη.	126
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	Κελία καυσίμου άμεσης Μεθανόλης.	128
5.1.	Εισαγωγή.	128
5.2	Αντίδραση Ανόδου και Καταλύτες.	130

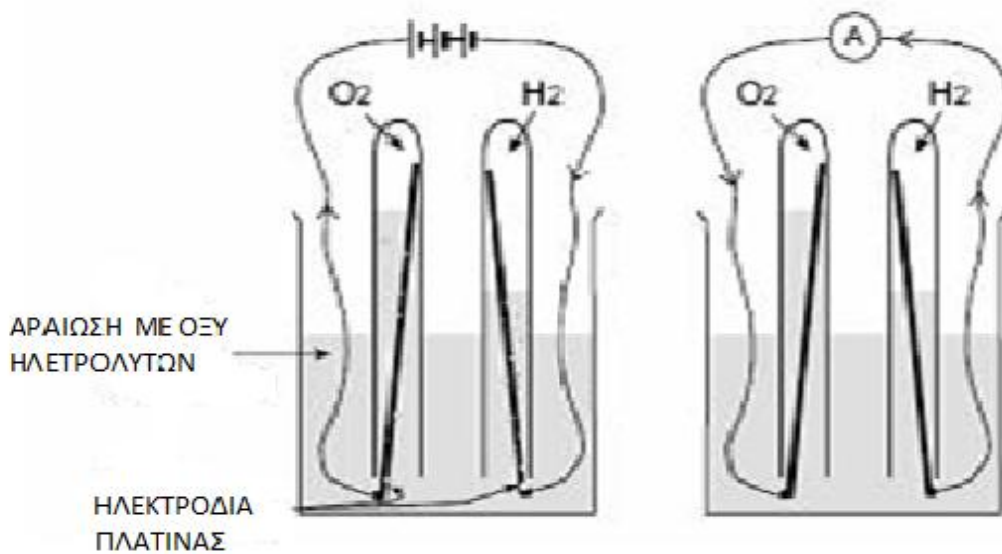
5.2.1.	Γενική αντίδραση DMFC.	130
5.2.2.	Αντιδράσεις ανόδου στην αλκαλική DMFC.	131
5.2.3.	Αντιδράσεις ανόδου στην PEM άμεση μεθανόλη FC.	132
5.2.4.	Τροφοδοσία καυσίμου ανόδου.	134
5.2.5.	Καταλύτες ανόδου.	136
5.3.	Ηλεκτρολύτης και Διασταύρωση Καυσίμου.	137
5.3.1.	Διασταύρωση καυσίμου.	137
5.3.2.	Σταθερές τεχνικές για μείωση διασταύρωσης καυσίμου.	138
5.3.3.	Τεχνικές διασταύρωσης καυσίμου σε ανάπτυξη.	140
5.4.	Αντιδράσεις Καθόδου και Καταλυτών.	141
5.5.	Παραγωγή Μεθανόλης, Αποθήκευση και Ασφάλεια.	141
5.5.1.	Παραγωγή μεθανόλης.	141
5.5.2.	Ασφάλεια Μεθανόλης.	143
5.5.3.	Μεθανόλη που συγκρίνεται με αιθανόλη	146
5.5.4.	Αποθήκευση μεθανόλης.	147
5.6.	Εφαρμογές Κυψέλης Καυσίμου Άμεσης Μεθανόλης	147

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Βασικές αρχές κυψελών καυσίμου.

1.1. Στοιχεία κυψελών καυσίμου υδρογόνου – Βασικές Αρχές

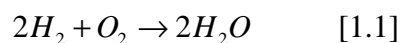
Η βασική λειτουργία των κυψελών καυσίμου υδρογόνου είναι πάρα πολύ απλή. Η πρώτη επίδειξη μιας κυψέλης καυσίμου έγινε από ένα δικηγόρο και επιστήμονα, το William Grove το 1839, χρησιμοποιώντας ένα πείραμα κατά μήκος των γραμμών που προβάλλονται στα Σχήματα 1.1α και 1.1β. Στο Σχήμα 1.1α το νερό ηλεκτρολύεται σε υδρογόνο και οξυγόνο περνώντας ένα ηλεκτρικό ρεύμα μέσα από αυτό. Στο Σχήμα 1.1β το απόθεμα ενέργειας έχει αντικατασταθεί με ένα αμπερόμετρο, και ένα μικρό ρεύμα ρέει.



Σχήμα 1.1: (α) Η ηλεκτρόλυση του νερού. Το νερό χωρίζεται σε υδρογόνο και οξυγόνο με το πέρασμα ηλεκτρικού ρεύματος. (β) Ένα μικρό ρεύμα ρέει. Το οξυγόνο και το υδρογόνο ξαναενώνονται.

Η ηλεκτρόλυση αντιστρέφεται, το υδρογόνο και το οξυγόνο ξαναενώνονται και ένα ηλεκτρικό ρεύμα παράγεται.

Ένας άλλος τρόπος για να εξετάσουμε την κυψέλη καυσίμου είναι να πούμε ότι το καύσιμο υδρογόνο «καίγεται» ή αναφλέγεται στην απλή αντίδραση.



Ωστόσο αντί να απελευθερωθεί θερμαντική ενέργεια, παράγεται ηλεκτρική ενέργεια.

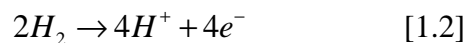
Το πείραμα που προβάλλεται στα Σχήματα 1.1 α και 1.1 β αποτελεί μια εύλογη επίδειξη της βασικής αρχής της κυψέλης καυσίμου, αλλά τα ρεύματα που παράγονται είναι μικρά. Οι κύριοι λόγοι για το μικρό ρεύμα είναι :

- Η χαμηλή “περιοχή επαφής” ανάμεσα στο αέριο, το ηλεκτρόδιο και τον ηλεκτρολύτη είναι βασικά μόνο ένα μικρό δαχτυλίδι όπου το ηλεκτρόδιο αναδύεται από τον ηλεκτρολύτη.
- Η μεγάλη απόσταση ανάμεσα στους ηλεκτρολύτες κάνει τον ηλεκτρολύτη να αντέχει τη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος.

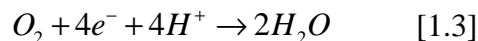
Για να ξεπεράσουμε αυτά τα προβλήματα, τα ηλεκτρόδια φτιάχνονται συνήθως επίπεδα, με ένα λεπτό στρώμα ηλεκτρολύτη όπως στο Σχήμα 1.2. Η δομή του ηλεκτροδίου είναι πορώδης για να μπορεί τόσο το ηλεκτρόδιο από τη μια πλευρά όσο και το αέριο να το διαπεράσουν. Αυτό είναι για να δώσει τη μέγιστη δυνατή επαφή ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο, τον ηλεκτρολύτη και το αέριο.

Ωστόσο για να καταλάβουμε πώς η αντίδραση ανάμεσα στο υδρογόνο και το οξυγόνο παράγει ένα ηλεκτρικό ρεύμα και από πού έρχονται τα ηλεκτρόνια, χρειάζεται να μελετήσουμε τις χωριστές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε κάθε ηλεκτρόδιο. Αυτές οι σημαντικές πληροφορίες ποικίλλουν από διαφορετικούς τύπους κυψελών καυσίμου, αλλά αν ξεκινήσουμε με μια κυψέλη που βασίζεται γύρω σε ένα όξινο ηλεκτρολύτη, όπως χρησιμοποιήθηκε από τον Grove, θα ξεκινήσουμε με τον απλούστερο και ακόμα τον πιο κοινό τύπο.

Στην άνοδο ενός όξινου ηλεκτρολύτη κυψέλης καυσίμου, το αέριο υδρογόνο ιονίζεται, απελευθερώνοντας ηλεκτρόνια και δημιουργώντας H^+ ιόντα (ή πρωτόνια).



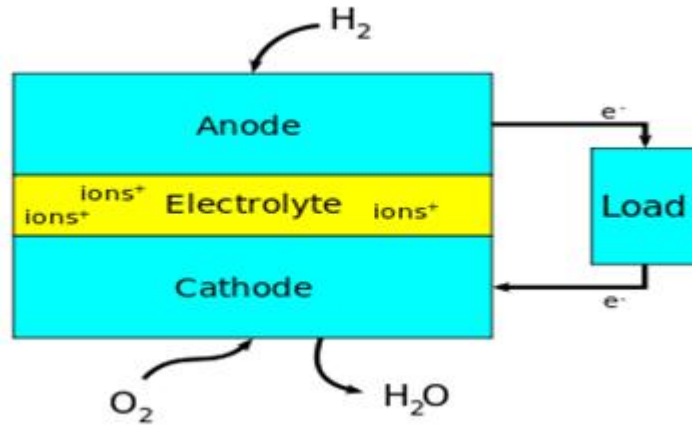
Αυτή η αντίδραση απελευθερώνει ενέργεια. Στην κάθοδο, το οξυγόνο αντιδρά με ηλεκτρόνια που έχουν ληφθεί από το ηλεκτρόδιο και H^+ ιόντα από τον ηλεκτρολύτη, για να σχηματίσει νερό.



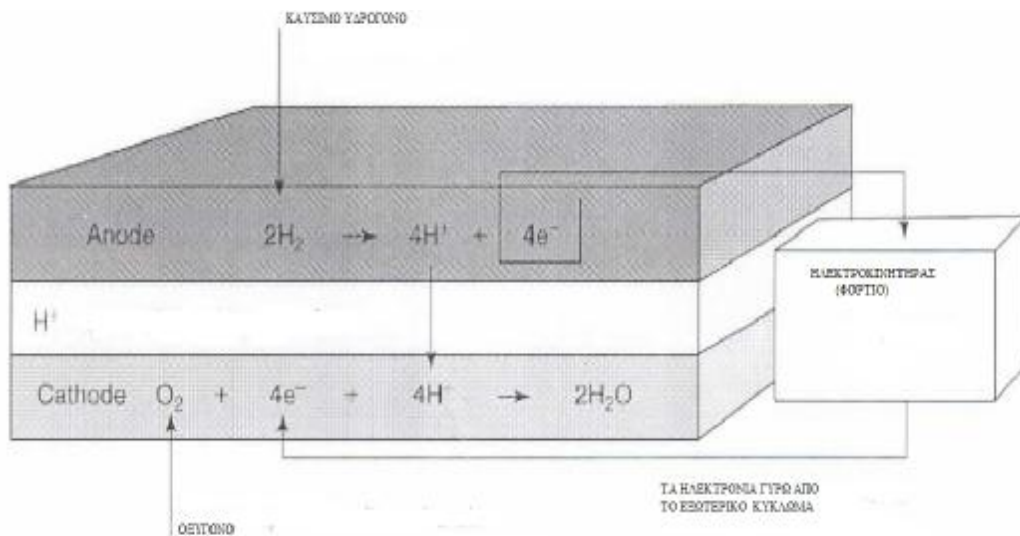
Καθαρά, και οι δύο αυτές αντιδράσεις για να προχωρήσουν συνεχόμενα, παραγόμενα ηλεκτρόνια στην άνοδο πρέπει να περάσουν μέσα από ένα ηλεκτρικό κύκλωμα στην κάθοδο. Επίσης, H^+ ιόντα πρέπει να περάσουν μέσα από τον ηλεκτρολύτη. Ένα οξύ είναι ένα υγρό με ελεύθερα H^+ ιόντα και έτσι εξυπηρετεί πολύ καλά αυτό το σκοπό. Μερικά πολυμερή μπορεί επίσης να φτιαχτούν να περιέχουν κινούμενα H^+ ιόντα. Αυτά τα υλικά αποκαλούνται μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων, όπως ένα H^+ είναι επίσης ένα πρωτόνιο.

Συγκρίνοντας τις εξισώσεις 1.2 και 1.3 μπορούμε να δούμε ότι δύο μόρια υδρογόνου θα χρειαστούν για κάθε μόριο οξυγόνου, αν το σύστημα πρόκειται να κρατηθεί σε ισορροπία. Αυτό προβάλλεται στο Σχήμα 1.3. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο ηλεκτρολύτης πρέπει να

επιτρέπει μόνο H^+ ιόντα για να περάσουν μέσα από αυτό και όχι ηλεκτρόνια. Αλλιώς, τα ηλεκτρόνια θα περνούσαν τον ηλεκτρολύτη, όχι γύρω από το εξωτερικό κύκλωμα και όλα θα χάνονταν.



Σχήμα 1.2: Βασική κάθοδος-ηλεκτρολύτης-κατασκευή ανόδου ενός πυρήνα καυσίμου.



Σχήμα 1.3: Ηλεκτροδιακές αντιδράσεις και φορτίο ρέουν προς έναν όξινο ηλεκτρολύτη κελίου καυσίμου. Σημειώστε ότι παρόλο που τα αρνητικά ηλεκτρόνια ρέουν από την άνοδο στην κάθοδο, το « συμβατικό ρεύμα» ρέει από την κάθοδο στην άνοδο.

Θετικές Κάθοδοι και Αρνητικές Άνοδοι

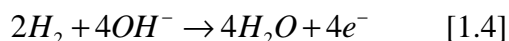
Κοιτάζοντας στα Σχήματα 1.3 και 1.4, ο αναγνώστης θα δει τα ηλεκτρόνια ρέουν από την άνοδο στην κάθοδο. Η **κάθοδος** είναι έτσι το ηλεκτρικώς **θετικό** τέρμα, εφόσον ηλεκτρόνια ρέουν από το – στο +. Η κάθοδος καθορίζεται ως:

1. Το αρνητικό ηλεκτρόδιο μέσα σε κυψέλη ηλεκτρολύτη.
2. Το θετικό τέρμα ενός κύριου κελίου όπως η μπαταρία.

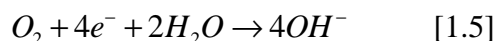
Έχοντας δύο τέτοιους αντίθετους ορισμούς προορίζεται να προκαλέσει σύγχυση, αλλά σημειώνουμε ότι η κάθοδος είναι το σωστό όνομα για το θετικό τέρμα **όλων** των πρωταρχικών μπαταριών. Βοηθά επίσης να ότι τα κατιόντα είναι θετικά ιόντα, για παράδειγμα, H^+ είναι ένα κατιόν. Τα ανιόντα είναι αρνητικά ιόντα, για παράδειγμα, OH^- είναι ένα ανιόν. Είναι επίσης αλήθεια ότι η κάθοδος είναι πάντα το ηλεκτρόδιο μέσα στο οποίο ρέουν ηλεκτρόνια, και παρομοίως η άνοδος είναι πάντα το ηλεκτρόδιο από το οποίο ρέουν τα ηλεκτρόνια. Αυτό περιέχει αλήθεια για την ηλεκτρόλυση, τις κυψέλες και κυψέλες καυσίμων.

Μια περαιτέρω πιθανή σύγχυση είναι ότι καθώς αρνητικά ηλεκτρόνια ρέουν από το μείον στο συν, το «συμβατικό θετικό ρεύμα» ρέει από την άλλη μεριά, από το θετικό στο αρνητικό τέρμα.

Σε έναν πυρήνα αλκαλικού ηλεκτρολυτικού καυσίμου η συνολική αντίδραση είναι η ίδια, αλλά οι αντιδράσεις σε κάθε ηλεκτρόδιο είναι διαφορετικές. Σε ένα αλκάλιο, τα ιόντα υδροξυλίου (OH^-) είναι διαθέσιμα και κινούμενα. Στην άνοδο, αυτά αντιδρούν με υδρογόνο, απελευθερώνοντας ενέργεια και ηλεκτρόνια και παράγοντας νερό.



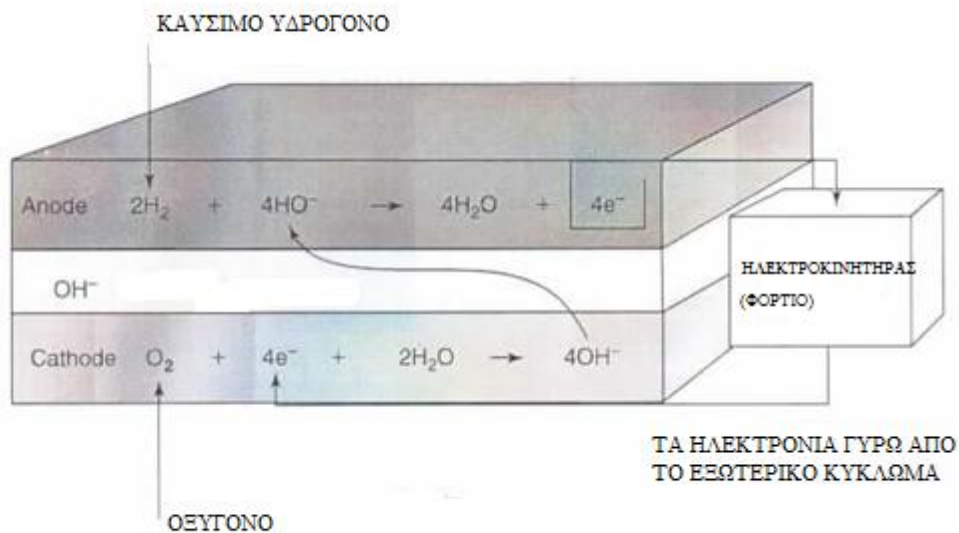
Στην κάθοδο, το οξυγόνο αντιδρά με ηλεκτρόνια που έχουν ληφθεί και νερό στον ηλεκτρολύτη, σχηματίζοντας νέα OH^- ιόντα.



Για αυτές τις αντιδράσεις για να προχωρήσουν συνεχόμενα, το OH^- ιόντα πρέπει να είναι ικανά να περάσουν μέσα από τον ηλεκτρολύτη, και πρέπει να υπάρχει ένα ηλεκτρικό κύκλωμα για τα ηλεκτρόνια να πάνε από την άνοδο στην κάθοδο. Επίσης, συγκρίνοντας τις εξισώσεις 1.4 και 1.5 βλέπουμε ότι, όπως με τον όξινο ηλεκτρολύτη, χρειάζεται διπλάσιο

υδρογόνο όσο κι οξυγόνο. Αυτό προβάλλεται στο Σχήμα 1.4. Παρόλο που το νερό καταναλώνεται στην κάθοδο, δημιουργείται διπλά γρήγορα στην άνοδο.

Υπάρχουν πολύ διαφορετικοί τύποι κυψελών καυσίμων, με διαφορετικούς ηλεκτρολύτες. Οι λεπτομέρειες των αντιδράσεων της ανόδου και καθόδου είναι διαφορετικές σε κάθε περίπτωση.

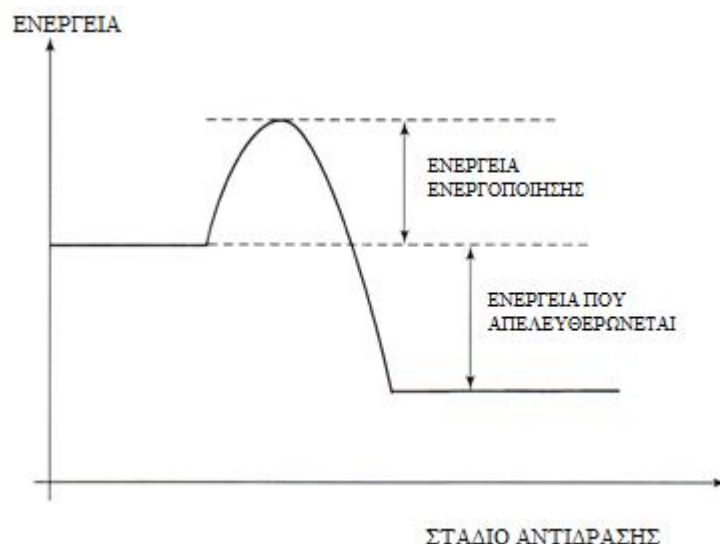


Σχήμα 1.4: Αντιδράσεις ηλεκτροδίου και ροή φορτίου για μια κυψέλη καύσιμου αλκαλικού ηλεκτρολύτη. Ηλεκτρόνια ρέουν από την άνοδο στην κάθοδο, αλλά συμβατικό θετικό ρεύμα ρέει από την κάθοδο στην άνοδο.

1.2. Περιορισμός Ρεύματος.

Στην άνοδο, το υδρογόνο αντιδρά, απελευθερώνοντας ενέργεια. Ωστόσο, απλά επειδή απελευθερώνεται ενέργεια, δε σημαίνει ότι η αντίδραση προχωρά σε έναν απεριόριστο ρυθμό. Η αντίδραση έχει την κλασική μορφή ενέργειας που προβάλλεται στο Σχήμα 1.5.

Παρόλο που απελευθερώνεται ενέργεια, η «ενεργοποίηση ενέργειας» πρέπει να εφοδιαστεί για να ανέβει τον «ενεργειακό λόφο». Αν η πιθανότητα ενός μορίου που έχει αρκετή ενέργεια είναι χαμηλή, τότε η αντίδραση θα προχωρήσει αργά. Εκτός από τις πολύ υψηλές θερμοκρασίες, αυτή είναι στην πραγματικότητα η περίπτωση για αντιδράσεις κυψελών καύσιμου.



Σχήμα 1.5: Κλασικό διάγραμμα ενέργειας για μια απλή εξωθερμική αντίδραση.

Οι τρεις κύριοι τρόποι να αντιμετωπίσουμε τους αργούς ρυθμούς αντίδρασης είναι:

- Η χρήση των καταλυτών.
- Το ανέβασμα των θερμοκρασιών.
- Η αύξηση της ηλεκτροδιακής περιοχής.

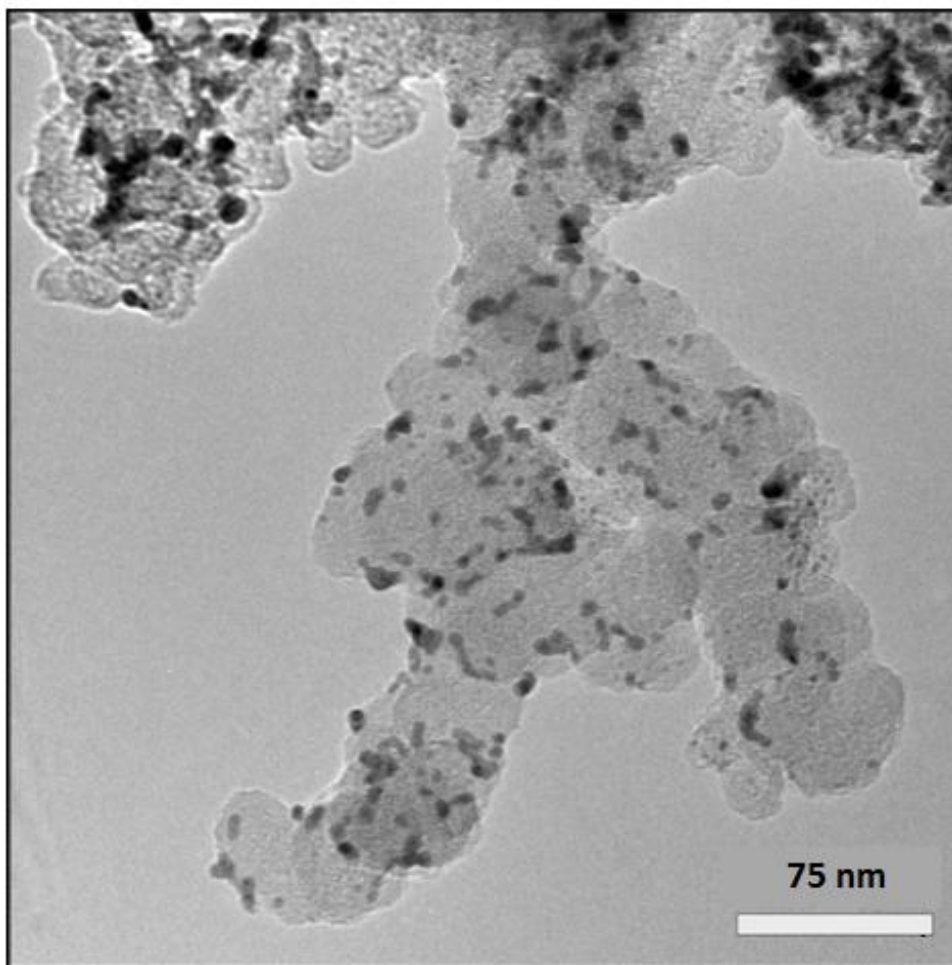
Τα δύο πρώτα μπορούν να εφαρμοστούν σε κάθε χημική αντίδραση. Ωστόσο, το τρίτο είναι ειδικό σε κυψέλες καυσίμου και είναι πολύ σημαντικό. Αν πάρουμε μια αντίδραση τέτοια όπως η εξίσωση 1.4, βλέπουμε ότι καύσιμο αέριο και ιόντα OH^- από τον ηλεκτρολύτη χρειάζονται, επίσης την απαραίτητα ενεργοποίηση ενέργειας. Επιπλέον, αυτό το «συνταίριασμα» του καυσίμου H_2 και τα ιόντα OH^- πρέπει να πάρουν μέρος στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, καθώς τα ηλεκτρόνια που παράγονται πρέπει να μετακινηθούν.

Αυτή η αντίδραση, εμπλέκοντας καύσιμο ή οξυγόνο (συχνά ένα αέριο), με τον ηλεκτρολύτη (στερεό ή υγρό) και το ηλεκτρόδιο, αποκαλείται κάποιες φορές η τριφασική επαφή. Η συγκέντρωση αυτών των τριών πραγμάτων είναι ένα πολύ σημαντικό θέμα στο σχεδιασμό κυψελών καυσίμου.

Καθαρά, η ταχύτητα στην οποία συμβαίνει η αντίδραση θα είναι αναλογική στην περιοχή του ηλεκτροδίου. Αυτό είναι σημαντικό. Πράγματι, η ηλεκτροδιακή περιοχή είναι τόσο ζωτικό θέμα που η απόδοση ενός σχεδιασμού κυψέλης καυσίμου παρατίθεται συχνά σε όρους ρεύματος ανά cm^2 .

Η απευθείας περιοχή (μήκος x πλάτος) δεν είναι το μόνο θέμα. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το ηλεκτρόδιο φτιάχνεται πολύ πορώδες. Αυτό έχει το αποτέλεσμα το να αυξάνει πολύ την περιοχή αποτελεσματικής επιφάνειας. Οι σύγχρονες κυψέλες καυσίμου έχουν μια μικροδομή που τους δίνει περιοχές που μπορούν να είναι εκατό ή ακόμα χίλιες φορές το απευθείας «μήκος x πλάτος» (Σχήμα 1.6).

Το μικροδομικό σχέδιο και η κατασκευή ενός ηλεκτροδίου κυψελικού καυσίμου είναι ένα πάρα πολύ σημαντικό θέμα για πρακτικές κυψέλες καυσίμου. Επιπρόσθετα σε αυτές τις παραδοχές περιοχής επιφάνειας, τα ηλεκτρόδια ίσως χρειαστεί να ενσωματώσουν έναν καταλύτη και να αντέξει υψηλές θερμοκρασίες σε ένα διαβρωτικό περιβάλλον.

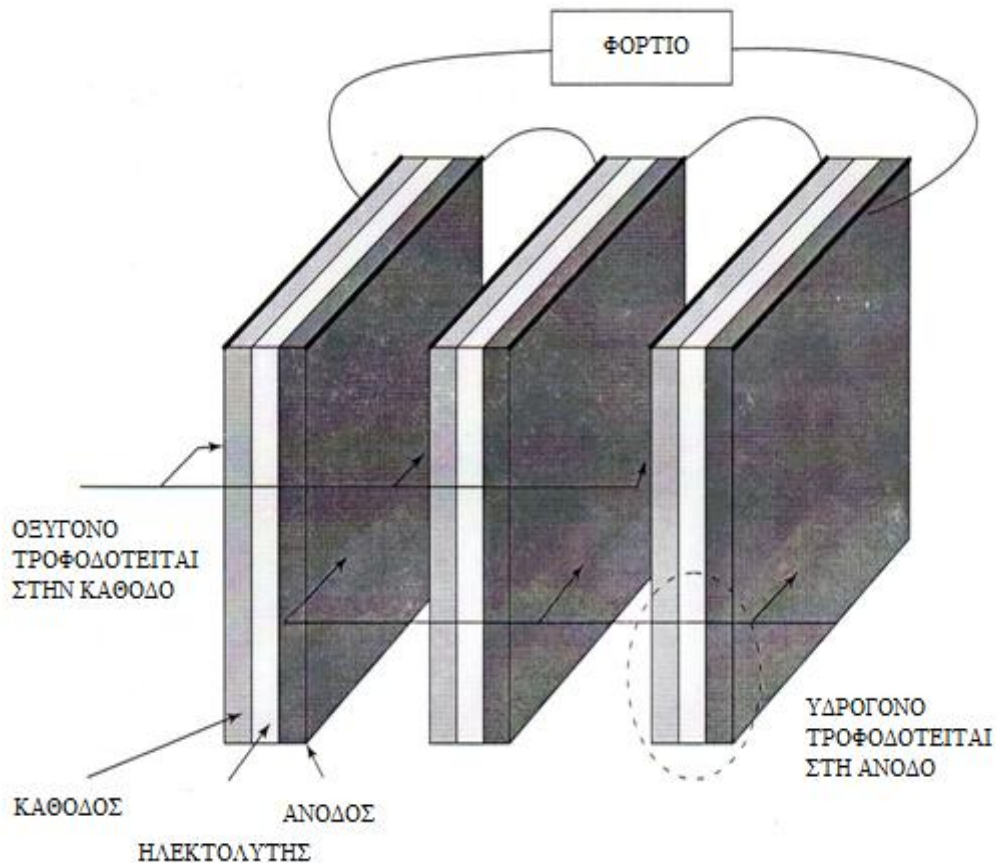


Σχήμα 1.6: TEM εικόνα καταλύτη κελίου καυσίμου. Τα μαύρα στίγματα είναι τα σωματίδια του καταλύτη υπερβολικά διαιρεμένα πάνω σε ένα στήριγμα άνθρακα. Η δομή έχει καθαρά μια ευρεία επιφάνεια.

1.3. Ενώνοντας κελία σε σειρές – Διπολική Πλάκα.

Η τάση μιας κυψέλης καυσίμου είναι αρκετά μικρή, περίπου 0,7V όταν σχεδιάζουμε ένα χρήσιμο ρεύμα. Αυτό σημαίνει ότι το να προτείνουμε μια χρήσιμη τάση πολλές κυψέλες πρέπει να συνδεθούν σε σειρές. Τέτοια συλλογή κελίων καυσίμων σε σειρές είναι γνωστή ως στοίβα.

Ο πιο προφανής τρόπος για να το κάνουμε αυτό είναι με το να συνδέσουμε απλώς την άκρη κάθε ανόδου στην κάθοδο του επόμενου κελίου, όπως στο Σχήμα 1.7 (για απλότητα, αυτό το διάγραμμα αγνοεί το πρόβλημα παροχής αερίου στα ηλεκτρόδια.).

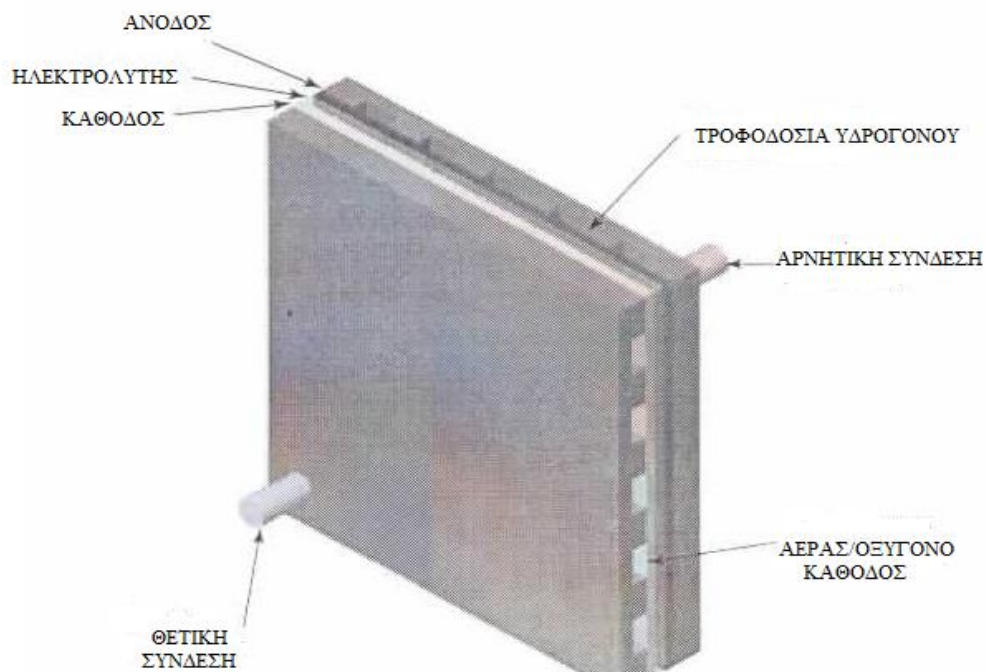


Σχήμα 1.7: Σύνδεση τριών κελίων σε σειρές.

Το πρόβλημα με αυτή τη μέθοδο είναι ότι τα ηλεκτρόνια πρέπει να πλεύσουν κατά μήκος του ηλεκτροδίου στο σημείο συλλογής ρεύματος στην άκρη. Τα ηλεκτρόδια μπορεί να είναι αρκετά καλοί αγωγοί, αλλά αν κάθε κελί λειτουργεί μόνο στα 0.7 V, ακόμα και μια μικρή πτώση τάσης είναι σημαντική. Αν οι ροές ρεύματος είναι πολύ χαμηλές και το ηλεκτρόδιο είναι ένας ιδιαίτερα καλός αγωγός, ή πολύ μικρός, αυτή η μέθοδος δε χρησιμοποιείται.

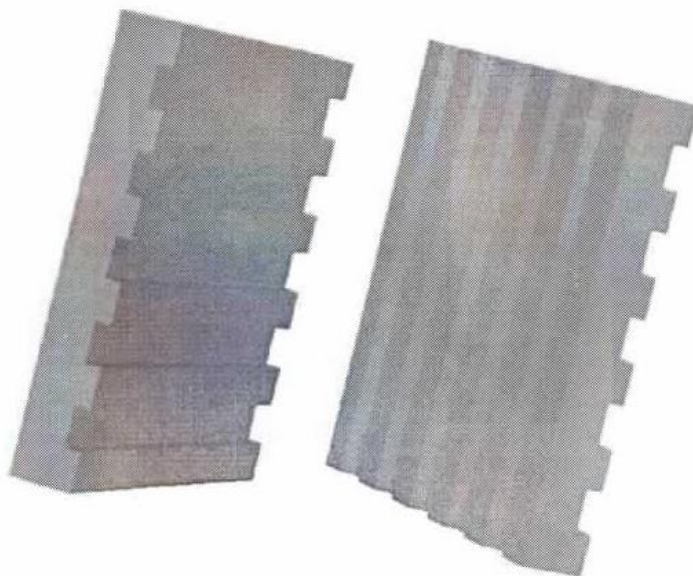
Μια πολύ καλύτερη μέθοδος διασύνδεσης κελίων είναι να χρησιμοποιήσουμε μία διπολική πλάκα. Αυτό κάνει συνδέσεις γύρω από όλη την επιφάνεια μιας καθόδου και την άνοδο της επόμενης κυψέλης (διπολικού), την ίδια στιγμή, η διπολική πλάκα χρησιμεύει ως μέσο τροφοδοσίας οξυγόνου στην κάθοδο και εφοδιάζει αέριο στην άνοδο. Παρόλο που μια καλή ηλεκτρική σύνδεση πρέπει να φτιαχτεί ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια, οι δύο προμήθειες αερίου πρέπει να είναι αυστηρά διαχωρισμένες.

Η μέθοδος ένωσης σε ένα μοναδικό κελί, γύρω από όλες τις επιφάνειες ηλεκτροδίου, ενώ την ίδια στιγμή τροφοδοτείται υδρογόνο στην άνοδο και οξυγόνο στην κάθοδο, φαίνεται στο Σχήμα 1.8. Οι πλάκες με ραβδώσεις φτιάχνονται από έναν καλό αγωγό τέτοιος όπως ο γραφίτης ή ανοξείδωτο ατσάλι.



Σχήμα 1.8 Μονή κυψέλη, με απολήξεις πλακών για να παίρνουν ρεύμα από όλη την πρόσοψη των ηλεκτροδίων και τροφοδοτώντας επίσης αέριο σε όλο το ηλεκτρόδιο.

Για να ενώσουμε αρκετά κελία σε σειρές, φτιάχνονται οι διπολικές πλάκες. Αυτές οι πλάκες ή πυρήνες διεπαφείς έχουν κανάλια που παρεμβαίνουν σε αυτές ώστε τα αέρια μπορούν να ρεύσουν πάνω στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Την ίδια στιγμή, είναι φτιαγμένα με τέτοιο τρόπο που κάνουν μια καλή ηλεκτρική επαφή με την επιφάνεια κάθε εναλλακτικού ηλεκτροδίου. Ένα απλό σχέδιο μίας διπολικής πλάκας φαίνεται στο Σχήμα 1.9.



Σχήμα 1.9: Δύο διπολικές πλάκες πολύ απλού σχεδίου. Υπάρχουν οριζόντιες ραβδώσεις στη μια μεριά και κάθετες ραβδώσεις στην άλλη.

Για να ενώσουμε μερικές κυψέλες σε σειρές, συναρμολόγησης πακέτων άνοδος/ηλεκτρολύτης /κάθοδος χρειάζεται να προετοιμαστούν. Αυτά στοιβάχτηκαν τότε μαζί όπως προβάλλεται στο Σχήμα 1.10. Αυτή η «στοιβάδα» έχει κάθετα κανάλια για την τροφοδοσία υδρογόνου πάνω από τις ανόδους και οριζόντια κανάλια για τροφοδοσία οξυγόνου (ή αέρα) πάνω από τις καθόδους.

Το αποτέλεσμα είναι ένα σταθερό κομμάτι μέσα στο οποίο το ηλεκτρικό ρεύμα περνά αποτελεσματικά λιγότερο ή περισσότερο απευθείας μέσα στα κελία παρά πάνω από την επιφάνεια κάθε ηλεκτροδίου το ένα μετά το άλλο. Τα ηλεκτρόδια είναι επίσης καλά υποστηριζόμενα και όλη η δομή είναι δυνατή και εύρωστη.

Όμως το σχέδιο της διπολικής πλάκας δεν είναι απλό. Αν η ηλεκτρική δομή πρέπει να βελτιωθεί, τα σημεία επαφής θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερα, αλλά αυτό θα μετρίαζε την καλή ροή αερίου πάνω από τα ηλεκτρόδια. Αν τα σημεία επαφής πρέπει να είναι μικρά, τουλάχιστον θα πρέπει να είναι συχνά. Ωστόσο, αυτό κάνει την πλάκα πιο σύνθετη, δύσκολη και ακριβή να κατασκευαστεί, αλλά και αρκετά εύθραυστη.

Ιδανικά, η διπολική πλάκα θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν λεπτή, για να ελαχιστοποιήσουμε την ηλεκτρική αντίσταση και να κάνουμε τη στοιβία των κυψελών καυσίμου μικρή. Αυτό κάνει για τη ροή αερίου τα κανάλια στενά, πράγμα το οποίο κάνει πιο δύσκολη την άντληση του αερίου γύρω από το κελί.

Κάποιες φορές πρέπει να γίνει σε έναν υψηλό ρυθμό, ειδικά χρησιμοποιώντας αέρα αντί για καθαρό οξυγόνο πάνω στην κάθοδο. Στην περίπτωση χαμηλής θερμοκρασίας καύσιμων κυψελών, ο αέρας που κυκλοφορεί πρέπει να εξατμιστεί και να παρασύρει το παραγόμενο νερό. Επιπλέον, πρέπει να είναι μακρύτερα κανάλια μέσα δια μέσω της διπολικής πλάκας για να κουβαλήσει ένα δροσερό υγρό.

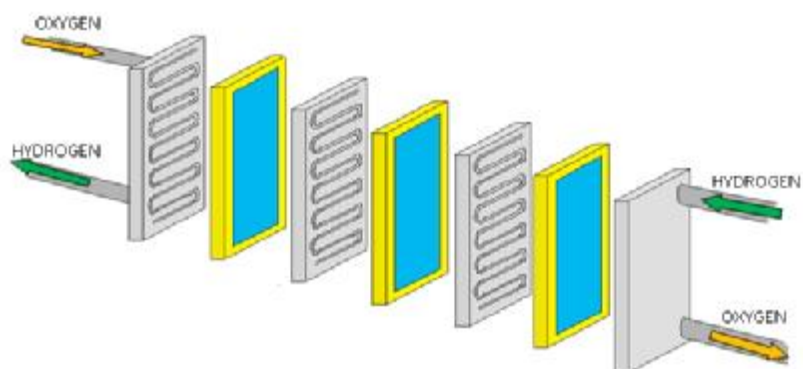
1.4. Προμήθεια αερίου και ψύξη.

Η ρύθμισή που προβάλλεται στο Σχήμα 1.10 έχει απλοποιηθεί για να δείξει τη βασική αρχή της διπολικής πλάκας. Το πρόβλημα της προμήθειας αερίου και προλαμβάνοντας διαρροές σημαίνει ότι στην πραγματικότητα το σχέδιο είναι κάπως πιο περίπλοκο.

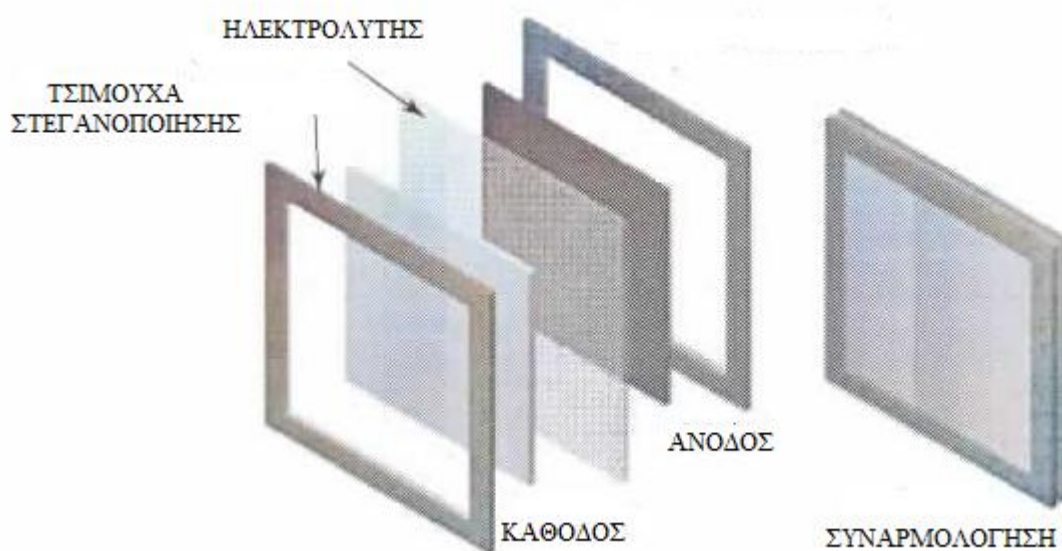
Επειδή τα ηλεκτρόδια πρέπει να είναι πορώδη (να επιτρέψει την είσοδο του αερίου), θα επέτρεπαν στο αέριο να διαρρεύσει από τις άκρες τους. Το αποτέλεσμα είναι ότι οι άκρες των ηλεκτροδίων πρέπει να σφραγιστούν. Κάποιες φορές αυτό γίνεται κάνοντας τον ηλεκτρολύτη κάπως μεγαλύτερο από ένα ή και τα δύο από τα ηλεκτρόδια και προσαρμόζοντας μια τσιμούχα που σφραγίζει γύρω από κάθε ηλεκτρόδιο, όπως προβάλλεται στο Σχήμα 1.11. Τέτοιες κατασκευές μπορούν να γίνουν επομένως μέσα σε μια στοιβάδα, όπως στα Σχήματα 1.10 και 1.12.

Το καύσιμο και το οξυγόνο μπορούν επομένως να προμηθευτούν στα ηλεκτρόδια χρησιμοποιώντας τις πολλαπλές όπως προβάλλεται διαχωρισμένα στο Σχήμα 1.12 και συγκεντρωμένα στο Σχήμα 1.13. Λόγω των σφραγίσεων γύρω από την άκρη των ηλεκτροδίων, το υδρογόνο θα πρέπει να έρθει σε επαφή με τις ανόδους σαν να τροφοδοτούνται κάθετα δια μέσω της στοιβάδας κυψέλης καυσίμου. Ομοίως, το οξυγόνο (ή αέρας) που τροφοδοτείται οριζόντια δια μέσω της στοιβάδας θα πρέπει να επικοινωνεί με τις καθόδους και όχι ακόμα με τις άκρες των ανόδων. Δε είναι τέτοια η περίπτωση στο Σχήμα 1.10.

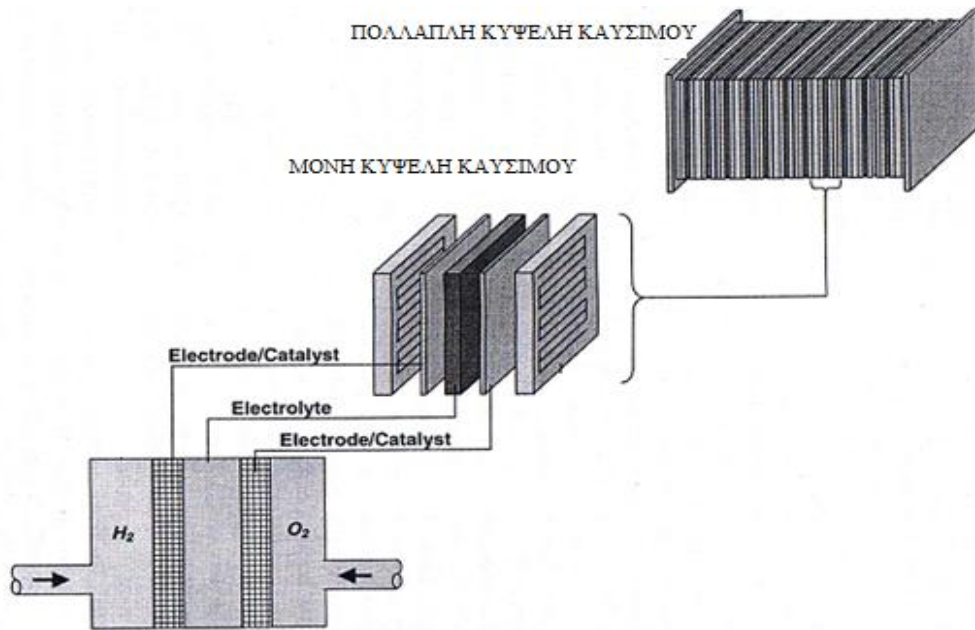
ΤΡΙΠΛΗ ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ



Σχήμα 1.10 Μια τρι-κύψελη στοιβάδα που δείχνει πώς οι διπολικές πλάκες ενώνουν την άνοδο μιας κυψέλης στην κάθοδο της γειτονικής της.

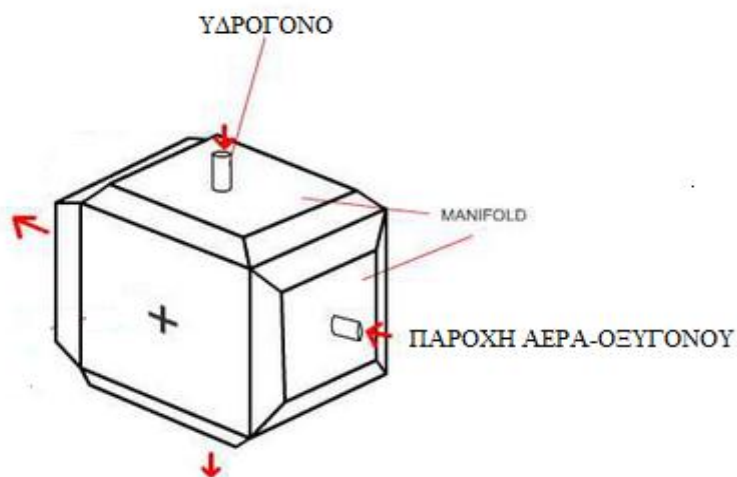


Σχήμα 1.11: Η κατασκευή της σύνδεσης ανόδου/ηλεκτρολύτη/καθόδου με σφαγίσεις άκρων. Αυτές προλαμβάνουν τα αέρια που στάζουν μέσα ή έξω δια μέσω των άκρων των πορώδων ηλεκτροδίων.



Σχήμα 1.12: Κυψέλη στοιβάδα, με εξωτερικές πολλαπλές.

Η ρύθμιση των Σχημάτων 1.12 και 1.13 χρησιμοποιείται σε κάποια συστήματα. Ονομάζεται εξωτερικές πολλαπλότητες. Έχει το προτέρημα της απλότητας. Έχει δύο σημαντικά προβλήματα. Το πρώτο είναι ότι είναι δύσκολο να ψύξουμε το σύστημα. Οι κυψέλες καυσίμου είναι πολύ περισσότερο από 100% αποτελεσματικές και αξιόλογες ποσότητες θερμαντικής ενέργειας καθώς παράγεται ηλεκτρική ενέργεια.



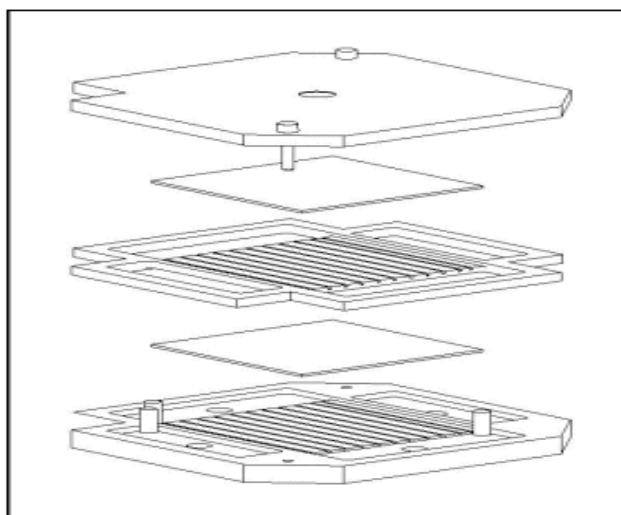
Σχήμα 1.13: Οι εξωτερικές πολλαπλές προσαρμόζονται στην στοιβή κυψελικού καυσίμου. Σημειώστε ότι καμία πρόβλεψη δεν έχει γίνει για ψύξη.

Είναι ξεκάθαρο από Σχήματα 1.12 και 1.13, ότι θα ήταν δύσκολο να προμηθεύσουμε ένα ψυχρό ρέον υγρό δια μέσω των κυψελών. Στην πράξη, αυτός ο τύπος κυψέλης πρέπει να ψυχθεί από τον αντιδρώντα αέρα που περνάει πάνω από τις καθόδους. Αυτό σημαίνει ότι ο αέρας πρέπει να προμηθευτεί σε έναν υψηλότερο ρυθμό από το ζητούμενο από την χημεία κυψελών, κάποιες φορές αυτό είναι επαρκές για να ψυχράνει την κυψέλη, αλλά είναι ξόδεμα ενέργειας. Το δεύτερο μειονέκτημα είναι ότι η τσιμούχα γύρω από την άκρη των ηλεκτροδίων δεν είναι ομαλά επιβαρυνόμενη, στο σημείο όπου υπάρχει ένα κανάλι. Η τσιμούχα δεν πιέζεται σταθερά πάνω στο ηλεκτρόδιο και για αυτό προκύπτει μια αυξημένη πιθανότητα διαρροής από αντιδρώντα αέρια.

Μια πιο κοινή ρύθμιση απαιτεί μια πιο περίπλοκη διπολική πλάκα και προβάλλεται στο Σχήμα 1.14. Οι πλάκες φτιάχνονται μεγαλύτερες σε σχέση με τα ηλεκτρόδια και έχουν επιπλέον καναλιών που τροφοδοτούν τα αντιδρώντα μέσα στα ηλεκτρόδια. Αυτός ο τύπος ρύθμισης ονομάζεται εσωτερική πολλαπλότητα. Έτσι προκύπτει μια στοίβα κυψέλης καυσίμου που έχει την εμφάνιση ενός σταθερού συμπλέγματος με τα αντιδρώντα αέρια που τροφοδοτούνται στις άκρες όπου οι θετικές και αρνητικές επαφές φτιάχνονται.

Τέτοια στοίβα κυψελικού καυσίμου προβάλλεται στο Σχήμα 1.15. η τελική πλάκα είναι αρκετά περίπλοκη, με μερικές ενώσεις. Η στοίβα είναι ένα σταθερό σύμπλεγμα. Ηλεκτρικές ενώσεις έχουν γίνει σε καθένα από τα κελία μέσα στην στοίβα μίας κυψέλης καυσίμου.

Η διπολική πλάκα με εσωτερική πολλαπλότητα μπορεί να ψυχθεί με ποικίλους τρόπους. Ο απλούστερος τρόπος είναι να φτιάξεις περιορισμένα κανάλια μέσα από τις πλάκες και να οδηγήσεις τον ψυχρό αέρα ή νερό μέσα τους.



Σχήμα 1.14: Εσωτερική πολλαπλότητα. Ένα πιο περίπλοκο διπολικό πιάτο επιτρέπει αντιδρώντα αέρια να τροφοδοτηθούν σε ηλεκτρόδια δια μέσω εσωτερικών σωλήνων.

Εναλλακτικά, τα κανάλια μπορούν να χορηγηθούν κατά μήκος της κυψέλης και υπάρχει πρόβλεψη για αυτό στο σύστημα που προβάλλεται στο Σχήμα 1.14. Η προτιμώμενη μέθοδος ψύξης ποικίλλει πολύ με τους διαφορετικούς τύπους κυψελών καυσίμου.

Η διπολική πλάκα είναι συνήθως ένα αρκετά πολύπλοκο είδος σε μια στοίβα καυσίμων κυψελών. Επιπλέον, για να φτιάξουμε το περίπλοκο αυτό είδος, το ζήτημα του υλικού του είναι πάντα δύσκολο. Ο γραφίτης, για παράδειγμα, χρησιμοποιείται συχνά, αλλά αυτός είναι δύσκολος να για δουλέψουμε μαζί του και είναι εύθραυστος.

Το ανοξειδωτο ατσάλι μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί, αλλά αυτό θα διαβρωθεί σε κάποιους τύπους καυσίμων κυψελών. Τα κεραμικά υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες καυσίμων κυψελών. Η διπολική πλάκα σχεδόν πάντα κάνει μια σημαντική συνεισφορά στο κόστος μιας καύσιμης κυψέλης.

Οποιοσδήποτε που ασχολείται καύσιμες κυψέλες γνωρίζει ότι οι διαρροές είναι ένα μείζων πρόβλημα. Αν το μονοπάτι του υδρογόνου μέσω μιας στοίβας που χρησιμοποιεί εσωτερικές πολλαπλότητες (όπως στο Σχήμα 1.14) φαντάζεται, οι πιθανότητες για να διαφύγει το αέριο είναι πολλές. Το αέριο πρέπει να φτάσει την άκρη κάθε πορώδους ηλεκτροδίου, έτσι ολόκληρη η άκρη κάθε ηλεκτροδίου είναι ένας πιθανός δρόμος διαφυγής, και τα δύο κάτω και πάνω από την ακρινή τσιμούχα.

Πιθανά σημεία προβλημάτων είναι οι αρθρώσεις ανάμεσα σε καθένα και κάθε διπολικής πλάκας. Επιπλέον, αν υπάρχει η παραμικρή τρύπα σε κάποιον από τους ηλεκτρολύτες, μια σοβαρή διαρροή είναι βέβαιη.

1.5. Τύποι κυψελών καυσίμου.

Αφήνοντας στην άκρη πρακτικά θέματα όπως κατασκευαστικά και υλικά κόστη, τα δύο βασικά τεχνικά προβλήματα με καύσιμες κυψέλες είναι :

- Ο αργός ρυθμός αντίδρασης, οδηγώντας σε χαμηλά ρεύματα και ισχύ.
- Ότι υδρογόνο δεν είναι ένα εύκολα διαθέσιμο καύσιμο.

Για να λύσουμε αυτά τα προβλήματα, πολύ διαφορετικοί τύποι καυσίμων κυψελών έχουν δοκιμαστεί. Οι διαφορετικοί τύποι καυσίμων κυψελών διακρίνονται συνήθως από τον ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται, αν και υπάρχουν πάντα άλλες σημαντικές διαφορές. Η κατάσταση τώρα είναι ότι έξι τάξεις καύσιμης κυψέλης έχουν εμφανιστεί ως ζωτικά συστήματα για το παρόν και το κοντινό μέλλον. Βασικές πληροφορίες για αυτό το σύστημά δίνονται στον Πίνακα 1.1.

Στην αντιμετώπιση διαφόρων προβλημάτων, οι ποικίλοι τύποι καυσίμων προσπαθούν επίσης να παίξουν στις αντοχές των καυσίμων κυψελών με διαφορετικούς τρόπους. Η ανταλλαγή μεμβράνης πρωτονίου (proton exchange membrane (PEM)) κυψέλης καυσίμου επωφελείται από την ουσιαστική απλότητα της κυψέλης καυσίμου.

Ο ηλεκτρολύτης είναι ένα στερεό πολυμερές μέσα στο οποίο τα πρωτόνια είναι κινούμενα. Η χημεία είναι το ίδιο όπως ο όξινος ηλεκτρολύτης κυψέλης καύσιμου του Σχήματος 1.3. Με ένα στερεό και ακίνητο ηλεκτρολύτη, αυτός ο τύπος κυψέλης είναι έμφυτα πολύ απλός.

Αυτές οι κυψέλες εργάζονται σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες, ώστε το πρόβλημα του αργού ρυθμού αντίδρασης κατευθύνεται χρησιμοποιώντας εξεζητημένους καταλύτες και ηλεκτρόδια. Η πλατίνα είναι ο καταλύτης, αλλά οι εξελίξεις των τελευταίων χρόνων δείχνουν ότι μόνο μικροσκοπικά ποσά χρησιμοποιούνται, και το κόστος της πλατίνας είναι ένα μικρό κομμάτι της συνολικής τιμής ενός PEMκελίου καυσίμου.

Το πρόβλημα της προμήθειας του υδρογόνου δεν συζητείται μιας και αρκετά καθαρό υδρογόνο πρέπει να χρησιμοποιηθεί, αν και ποικίλοι τρόποι προμήθειας αυτού είναι πιθανοί. Μια λύση για το πρόβλημα της προμήθειας υδρογόνου είναι να χρησιμοποιήσουμε μεθανόλη αντί για καύσιμα. Αυτό μπορεί να γίνει μέσα στη PEM κυψέλη καυσίμου και τέτοιες κυψέλες, ονομάζονται *direct methanol fuel cells* (άμεσης μεθανόλης κυψέλες καυσίμου).

Άμεσες μεθανολικές κυψέλες καυσίμου αποκαλούνται επειδή χρησιμοποιούν τη μεθανόλη ως το καύσιμο, όπως είναι σε ρευστή μορφή, αντίθετα στην εξαγωγή του υδρογόνου από την μεθανόλη. Δυστυχώς, αυτές οι κυψέλες έχουν πολύ χαμηλές ισχύεις, αλλά ωστόσο, ακόμα και στην χαμηλή ισχύ, υπάρχουν πολλές δυνητικές εφαρμογές στην γρήγορα αυξανόμενη περιοχή κινητού ηλεκτρονικού εξοπλισμού.

Τέτοιες κυψέλες, στο προβλέψιμο μέλλον τουλάχιστον, πρόκειται να είναι πολύ χαμηλής ισχύος και να χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές που απαιτούν αργή και σταθερή κατανάλωση κατά μακρές περιόδους. Αν και οι PEM καύσιμες κυψέλες χρησιμοποιούνταν στο πρώτο διαστημόπλοιο (με ανθρώπινη παρουσία), η αλκαλική κυψέλη καυσίμου χρησιμοποιήθηκε στον Apollo και στο σκάφος Shuttle Orbiter.

Fuel cell type	Mobile ion	Operating temperature	Applications and notes
Alkaline (AFC)	OH^-	50–200°C	Used in space vehicles, e.g. Apollo, Shuttle.
Proton exchange membrane (PEMFC)	H^+	30–100°C	Vehicles and mobile applications, and for lower power CHP systems
Direct methanol (DMFC)	H^+	20–90°C	Suitable for portable electronic systems of low power, running for long times
Phosphoric acid (PAFC)	H^+	~220°C	Large numbers of 200-kW CHP systems in use.
Molten carbonate (MCFC)	CO_3^{2-}	~650°C	Suitable for medium- to large-scale CHP systems, up to MW capacity
Solid oxide (SOFC)	O^{2-}	500–1000°C	Suitable for all sizes of CHP systems, 2 kW to multi-MW.

Πινάκας 1.1: Δεδομένα για διάφορους τύπους κυψελών καυσίμου

Το πρόβλημα του αργού ρυθμού αντίδρασης ξεπερνιέται χρησιμοποιώντας υψηλά πορώδη ηλεκτρόδια με ένα πλατινένιο καταλύτη και κάποιες φορές χειριζόμενα σε αρκετά υψηλές πιέσεις. Αν και κάποιες σημαντικές αλκαλικές καύσιμες κυψέλες έχουν χειριστεί περίπου 200° C, συνήθως χειρίζονται πιο χαμηλά από τους 100° C. Οι αλκαλικές καύσιμες κυψέλες έχουν σαν κύριο πρόβλημα ότι οι προμήθειες του αέρα και του καυσίμου πρέπει να είναι ελεύθερες από CO₂ ή αλλιώς καθαρό οξυγόνο και υδρογόνο πρέπει να χρησιμοποιείται.

Το κελί καυσίμου φωσφορικού οξέος (phosphoric acid fuel cell (PAFC)) ήταν το πρώτο που παράχθηκε σε εμπορικές ποσότητες και απολαμβάνει διαδεδομένη επίγεια χρήση. Πολλά συστήματα των 200-kW, κατασκευασμένα από την Διεθνή Εταιρία Κυψελών Καυσίμου (που τώρα εμπορεύονται ως UTC Fuel Cells Inc.) εγκαθίστανται στις ΗΠΑ και την Ευρώπη, επίσης ως συστήματα που παράγονται από Ιαπωνικές εταιρίες. Πορώδη ηλεκτρόδια, πλατινένιοι καταλύτες και μια δίκαια υψηλή θερμοκρασία (περίπου 220° C) χρησιμοποιούνται ώστε να ενισχύσουν το ρυθμό αντίδρασης σε ένα λογικό επίπεδο.

Το πρόβλημα εφοδιασμού με υδρογόνο λύνεται «μεταρρυθμίζοντας» φυσικό αέριο (κυρίως μεθάνιο) σε υδρογόνο και διοξείδιου του άνθρακα, αλλά ο εξοπλισμός που χρειάζεται για να το κάνουμε αυτό προσθέτεται αξιόλογα στο κόστος, την πολυπλοκότητα, και το μέγεθος του συστήματος καύσιμης κυψέλης. Τα συστήματα PAFC χρησιμοποιούν την έμφυτη απλότητα μιας καύσιμης κυψέλης να παρέχουν μια υπερβολικά αξιόπιστη και ένα σύστημα ισχύος ελεύθερο από διατήρηση. Μερικά συστήματα PAFC έχουν λειτουργήσει συνεχόμενα για περιόδους ενός χρόνου ή περισσότερο με λίγη συντήρηση που απαιτείται κλείσιμο ή ανθρώπινη παρέμβαση.



Σχήμα 1.15: Κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος. Επιπλέον για να παρέχουμε 200 kW ηλεκτρισμού, επίσης παρέχει περίπου 200 kW θερμαντικής ενέργειας ατμού. Τέτοιες μονάδες αποκαλούνται συνδυασμένη θέρμανση και ισχύ ή συστήματα CHP.

Όπως είναι τα πράγματα, κάθε τύπος καύσιμης κυψέλης λύνει κάποια προβλήματα, αλλά φέρνει νέες δυσκολίες από μόνο του. Το κελί καυσίμου στερεού οξέος (solid acid fuel cell) (SOFC) λειτουργεί στην περιοχή των 600 μέχρι 1000° C. Αυτό σημαίνει ότι υψηλοί ρυθμοί αντίδρασης μπορούν να επιτευχθούν χωρίς ακριβούς καταλύτες και έτσι αέρια όπως

το φυσικό αέριο μπορούν να χρησιμοποιηθούν άμεσα, ή εσωτερικώς μεταρρυθμισμένα με την κυψέλη καυσίμου, χωρίς την ανάγκη για μια χωριστή μονάδα.

Αυτός ο τύπος καύσιμης κυψέλης εκμεταλλεύεται πλήρως την έμφυτη απλότητα της έννοιας της κυψέλης καυσίμου. Τα κεραμικά υλικά από τα οποία φτιάχνονται αυτές οι κυψέλες είναι δύσκολο να τα χειριστούμε, είναι ακριβά για να τα κατασκευάσουμε και υπάρχει αρκετά μεγάλο ποσό από έξτρα εξοπλισμό που χρειάζεται για να φτιάξουμε ένα πλήρες σύστημα κυψελών καυσίμου. Αυτή η επιπλέον εγκατάσταση περιλαμβάνει αέρα και προθερμαντήρες καυσίμων, επίσης το ψυκτικό σύστημα είναι πιο πολύπλοκο και δεν είναι εύκολο να ενεργοποιηθεί.

Παρά το χειρισμό σε θερμοκρασίες πάνω από 1000° C, το SOFC πάντα μένει σε στερεή κατάσταση. Αυτό δεν είναι αλήθεια για τη ρευστή κυψέλη καυσίμου ανθρακικού άλατος (molten carbonate fuel cell (MCFC) που έχει το ενδιαφέρον χαρακτηριστικό που χρειάζεται το διοξείδιο του άνθρακα στον αέρα να δουλέψει.

Η υψηλή θερμοκρασία σημαίνει ότι ένας καλός ρυθμός αντίδρασης επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας έναν συγκριτικά φθηνό καταλύτη, το νικέλιο. Το νικέλιο επίσης σχηματίζει την ηλεκτρική βάση του ηλεκτροδίου. Όπως το SOFC μπορεί να χρησιμοποιήσει αέρια όπως το μεθάνιο και το ανθρακαέριο (H₂ και CO₂) άμεσα, χωρίς εξωτερικό μεταρρυθμιστή. Αυτή η απλότητα είναι κάτι το αντισταθμιστικό από τη φύση του ηλεκτρολύτη, ένα θερμό και διαβρωτικό μείγμα ανθρακικών αλάτων λιθίου, ποτάσας και νατρίου.

1.6. Άλλοι τύποι κυψελών.

Επιπλέον στους σημαντικούς τύπους κυψελών καυσίμου που περιγράφονται πιο πάνω, υπάρχουν άλλες κυψέλες καυσίμου που αναφέρονται σε επιστημονικές εκδόσεις από καιρό σε καιρό που περιγράφονται ως «κυψέλες καυσίμου», αλλά που δεν είναι στην πραγματικότητα έτσι.

Μια κυψέλη καυσίμου ορίζεται συνήθως ως μια ηλεκτροχημική συσκευή που μετατρέπει ένα προμηθευόμενο καύσιμο σε ηλεκτρική ενέργεια (ή θερμότητα συνεχής), εφόσον τα αντιδρώντα προμηθεύονται στα ηλεκτρόδια του. Η εμπλοκή είναι ότι κανένα από τα ηλεκτρόδια ούτε ο ηλεκτρολύτης αναλώνονται από την λειτουργία της κυψέλης.

Φυσικά, σε όλες τις καύσιμες κυψέλες τα ηλεκτρόδια και οι ηλεκτρολύτες εκφυλίζονται και υπόκεινται στη φθορά χρήσεως αλλά δεν αναλώνονται στον τρόπο που συμβαίνει με δύο από τους τρεις τύπους κυψελών που περιγράφονται παρακάτω που κάποιες φορές περιγράφεται ως «κυψέλη καυσίμου».

1.6.1. Βιολογικές Κυψέλες Καυσίμου.

Ένας τύπος αυθεντικής κυψέλης καυσίμου που είναι πολλά υποσχόμενη είναι της βιολογικής κυψέλης. Αυτές συνήθως θα χρησιμοποιούσαν ένα οργανικό καύσιμο, όπως η μεθανόλη ή η αιθανόλη. Η διαχωριστική «βιολογική» όψη είναι ότι τα ένζυμα, περισσότερο από τους συμβατικούς «χημικούς» καταλύτες όπως η πλατίνα, προάγει τις ηλεκτροδιακές αντιδράσεις.

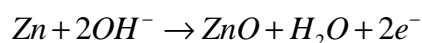
Τέτοιες κυψέλες αντιγράφουν τη φύση με τον τρόπο που η ενέργεια προέρχεται από οργανικά καύσιμα. Αυτός ο τύπος κυψέλης δεν είναι ακόμα έτοιμος για εμπορική εφαρμογή και δεν είναι ακόμα κατάλληλος για λεπτομερή μελέτη σε μια εφαρμογή.

Η βιολογική κυψέλη καυσίμου θα πρέπει να διαχωρίζεται από βιολογικές μεθόδους για παραγωγή υδρογόνου, το οποίο επομένως χρησιμοποιείται σε μια συνηθισμένη κυψέλη καυσίμου.

1.6.2. Κυψέλες μέταλλου / αέρα.

Ο πιο κοινός τύπος κυψέλης σε αυτήν την κατηγορία είναι μπαταρία ψευδάργυρου αέρα παρόλο που οι κυψέλες αλουμινίου/αέρα και μαγνησίου/αέρα έχουν παραχθεί εμπορικά. Σε όλες τις περιπτώσεις η βάση της λειτουργίας είναι η ίδια. Τέτοιες κυψέλες ονομάζονται κάποιες φορές κυψέλες καύσιμου ψευδαργύρου.

Στο αρνητικό ηλεκτρόδιο, το μέταλλο αντιδρά με ένα αλκαλικό ηλεκτρολύτη για να σχηματίσει το οξείδιο ή το υδροξείδιο του μετάλλου. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του ψευδάργυρου η αντίδραση είναι:



Τα ηλεκτρόνια έτσι απελευθερωμένα περνούν γύρω από το εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα στην κάθοδο αέρα όπου είναι διαθέσιμα για την αντίδραση ανάμεσα στο νερό και το οξυγόνο για να σχηματίσουν περισσότερα ιόντα υδροξυλίου.

Η αντίδραση καθόδου είναι ακριβώς η ίδια όπως για την αλκαλική κυψέλη καυσίμου που είδαμε στο Σχήμα 1.4. Οι κυψέλες που χρησιμοποιούν έναν ηλεκτρολύτη άλατος νερού δουλεύουν λογικά καλά όταν χρησιμοποιούν αλουμίνιο ή μαγνήσιο όπως το καύσιμο.

Τέτοιες κυψέλες έχουν μια πολύ καλή πυκνότητα ενέργειας. Οι μπαταρίες ψευδαργύρου/αέρα χρησιμοποιούνται πολύ ευρέως σε εφαρμογές που απαιτούν μεγάλα χρονικά διαστήματα σε χαμηλά ρεύματα, όπως τα ακουστικά ακοής.

Κάποιες εταιρείες αναπτύσσουν επίσης υψηλότερες μονάδες ισχύος για εφαρμογές όπως ηλεκτρικά οχήματα. Αυτό είναι επειδή μπορούν επίσης να «τροφοδοτηθούν με καύσιμα» προσθέτοντας περισσότερο μέταλλο στην άνοδο για το οποίο μερικές φορές ονομάζονται κυψέλες καυσίμου.

Το γεγονός ότι η αντίδραση της καθόδου είναι ακριβώς η ίδια όπως για μια καύσιμη κυψέλη και ότι τα ίδια ηλεκτρόδια μπορούν να χρησιμοποιηθούν, είναι άλλος ένας λόγος. Ο ηλεκτρολύτης επίσης έχει να ανανεωθεί για να αφαιρέσει το οξείδιο του μετάλλου. Έτσι, καταναλώνουν και τα δύο την άνοδο και τον ηλεκτρολύτη και δεν μπορεί πραγματικά να περιγραφεί ως κυψέλες καυσίμου. Είναι μηχανικά επαναφορτιζόμενες μπαταρίες.

1.6.3. Αναγεννήσιμες κυψέλες καυσίμου.

Ένας άλλος τύπος κυψέλης που συνήθως αποκαλείται κυψέλη καυσίμου είναι η αναγεννήσιμη κυψέλη καυσίμου. Σε αυτόν τον τύπο κυψέλης, τα αντιδρώντα μετακινούνται από τα ηλεκτρόδια κατά τη διάρκεια της φόρτισης και αποθηκεύονται σε δεξαμενές.

Η ικανότητα τέτοιων κυψελών μπορεί έτσι να είναι πολύ μεγάλη. Αποφορτίζονται ανατροφοδοτώντας τα αντιδρώντα στα ηλεκτρόδια. Επειδή η λειτουργία της κυψέλης εμπλέκει την προμήθεια από χημικά στα ηλεκτρόδια, αυτές οι συσκευές αποκαλούνται κάποιες φορές κυψέλες καυσίμου. Αυτή είναι μια εσφαλμένη ονομασία, όπως θα γίνει ξεκάθαρο.

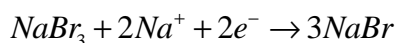
Αυτός ο τύπος κυψέλης χρησιμοποιείται για να κάνει μεγάλη χωρητικότητα επαναφορτιζόμενες μπαταρίες και μπορεί να χρησιμοποιούνται από ηλεκτρικές συσκευές για ισορροπία μεγίστων σε προμήθεια και ζήτηση. Υπάρχει ένας αριθμός από διαφορετικές χημείες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν.

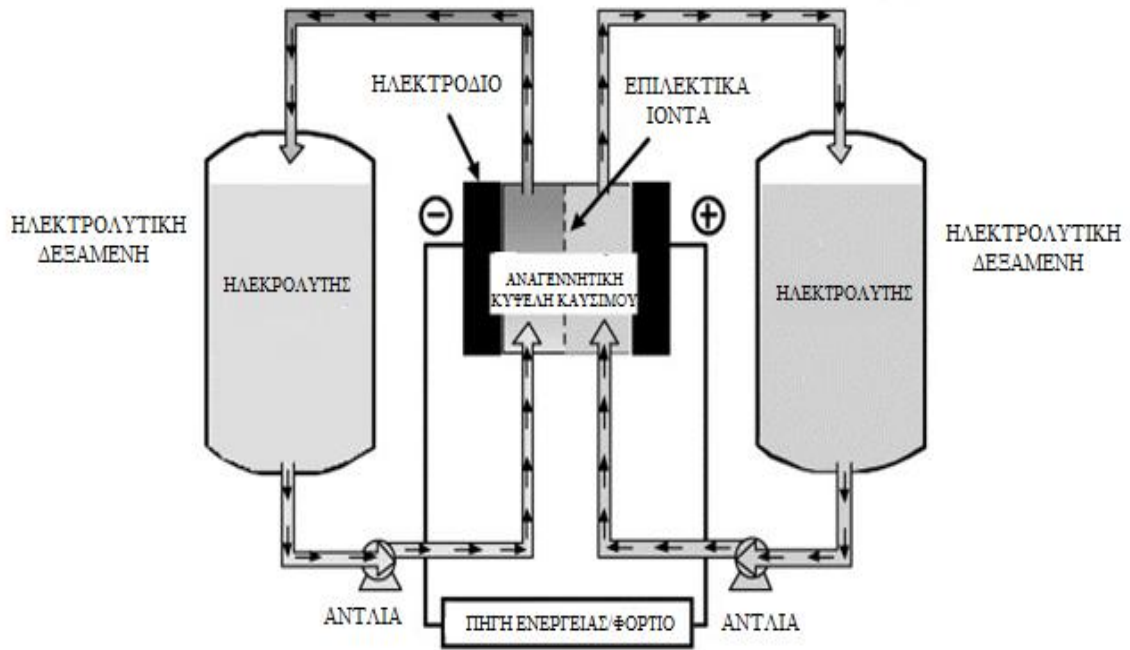
Οι κυψέλες που βασίζονται στο βανάδιο έχουν γίνει, καθώς έχουν συστήματα από ψευδάργυρο/βρώμιο.

Οι λειτουργίες του συστήματος προβάλλονται στο Σχήμα 1.16. Δύο υγρά καύσιμα εμπλέκονται. Όταν πλήρως φορτισμένη, ένα διάλυμα θειώδους σουλφιδίου (Na_2S_2) σε νερό τροφοδοτείται στο αρνητικό ηλεκτρόδιο και ένα διάλυμα τριβρωμιδίου νατρίου (NaBr_3) τροφοδοτείται στο θετικό ηλεκτρόδιο. Η αντίδραση στο αρνητικό ηλεκτρόδιο είναι:



Τα ηλεκτρόνια ρέουν γύρω από το εξωτερικό κύκλωμα και τα ιόντα νατρίου περνούν μέσα από τη μεμβράνη στον θετικό ηλεκτρολύτη. Εδώ η αντίδραση είναι:





Σχήμα 1.16: Διάγραμμα που δείχνει την αρχή της λειτουργίας μιας κυψέλης ροής



Σχήμα 1.17: Εικόνα της 100-MWh εγκατάστασης αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας που είναι εγκατεστημένη στο Cambridgeshire, στην Αγγλία. Οι δεξαμενές αποθήκευσης για τα διαλύματα ηλεκτρολύτη («καύσιμο») μπορεί να γίνει ορατή καθαρά.

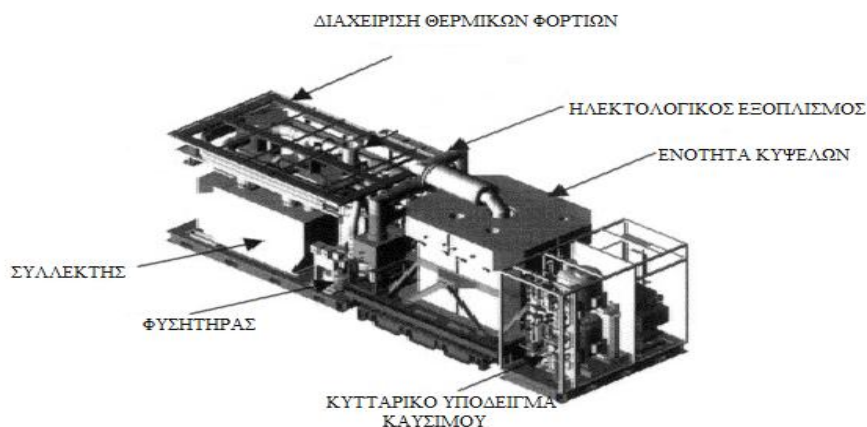
Καθώς το σύστημα αποφορτίζεται, το διάλυμα σουλφιδικού νατρίου αλλάζει σταδιακά σε πολυσουλφιδικό νάτριο και το διάλυμα τριβρωμικού νατρίου αλλάζει σε βρώμικο νάτριο. Το Σχήμα 1.17 δείχνει ένα τέτοιο σύστημα στο Cambridgeshire, στην Αγγλία. Οι δύο δεξαμενές που κρατούν τα διαλύματα μπορούν να είναι μαζί σε ένα κτίριο που θα κρατούσε τις κυψέλες. Αυτό το ιδιαίτερο σύστημα έχει μια ικανότητα αποθήκευσης 100 MWh, το οποίο ισοδυναμεί με την ενέργεια που κρατείται σε περίπου 240,000 μπαταριών αυτοκινήτου από οξύ του μολύβδου και πιστεύεται ότι είναι η μεγαλύτερη ηλεκτροχημική αποθήκευση ενέργειας στον κόσμο.

Η λογική εξήγηση για το ότι αποκαλούμε αυτό το σύστημα μια κυψέλη καυσίμου είναι πιθανώς ότι τα ηλεκτρόδια είναι απλά μια επιφάνεια όπου οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα και δεν αναλώνονται. Επιπλέον, τα ηλεκτρόδια τροφοδοτούν ένα ενεργειακό υγρό. Ο ηλεκτρολύτης βεβαιότατα αλλάζει κατά τη διάρκεια της λειτουργίας και το σύστημα δεν μπορεί να δουλέψει απείρως. Επίσης τα διαλύματα ηλεκτρολύτη δεν είναι καύσιμα με καμία συμβατική έννοια. Πράγματι, αυτή είναι μια πολύ ασυνήθιστη και υψηλή ικανότητας επαναφορτιζόμενη μπαταρία.

1.7. Άλλα Μέρη ενός Συστήματος Κυψέλης Καυσίμου.

Ο πυρήνας ενός συστήματος κυψέλης καυσίμου είναι τα ηλεκτρόδια, ο ηλεκτρολύτης και η διπολική πλάκα που έχουμε ήδη εξετάσει. Άλλα μέρη συνθέτουν μια μεγάλη αναλογία της μηχανικής του συστήματος κυψέλης καυσίμου. Αυτά τα έξτρα αποκαλούνται κάποιες φορές η ισορροπία της εγκατάστασης (BOP).

Στις κυψέλες καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών που χρησιμοποιούνται στα συστήματα CHP, η στοιβία καύσιμης κυψέλης εμφανίζεται να είναι συχνά ένα αρκετά μικρό και ασήμαντο μέρος όλου του συστήματος, όπως προβάλλεται στο Σχήμα 1.18. Τα έξτρα στοιχεία που απαιτούνται εξαρτώνται πάρα πολύ από τον τύπο της κυψέλης καυσίμου και κρίσιμα από το καύσιμο που χρησιμοποιείται.



Σχήμα 1.18: Σχέδιο ενός συστήματος 100 kW κυψέλης καυσίμου, συνδιασμού θερμότητας και ισχύος.

Σε όλες εκτός από τις μικρότερες κυψέλες καυσίμου ο αέρας και το καύσιμο θα χρειαστεί να κυκλοφορήσει δια μέσω της στοίβας χρησιμοποιώντας αντλίες ή ανεμιστήρες . Οι συμπιεστές συχνά θα χρησιμοποιηθούν, οι οποίοι κάποιες φορές συνοδεύονται από τη χρήση των διαφυγής όπως μια μηχανή εσωτερικής καύσεως.

Η έξοδος του συνεχούς ρεύματος (DC) μιας στοίβας κυψέλης καυσίμου σπάνια θα είναι κατάλληλη για άμεση σύνδεση σε ένα ηλεκτρικό φορτίο και επομένως κάποιου είδους ρύθμισης ισχύος χρειάζεται σχεδόν πάντα. Αυτό μπορεί να είναι όσο απλό όσο ο ρυθμιστής τάσης, ή ο μετατροπέας DC/DC. Στα συστήματα CHP, αυτό είναι ένα σημαντικό μέρος του κόστους όλου του συστήματος.

Οι ηλεκτρικές μηχανές, που οδηγούν τις αντλίες, ανεμιστήρες και συμπιεστές που αναφέρονται παραπάνω, θα είναι σχεδόν πάντα ένα βασικό μέρος ενός συστήματος κυψέλης καυσίμου. Επίσης συχνά, η ηλεκτρική ισχύς που παράγεται θα προοριστεί για μια ηλεκτρική μηχανή- για παράδειγμα στα μηχανικά οχήματα.

Η προμήθεια και η αποθήκευση του υδρογόνου είναι ένα πολύ κρίσιμο πρόβλημα για τις κυψέλες καυσίμου. Η αποθήκευση καυσίμου θα είναι ξεκάθαρα μέρος πολλών συστημάτων. Αν η κυψέλη καυσίμου δε χρησιμοποιεί υδρογόνο, τότε κάποια μορφή συστήματος επεξεργασίας καυσίμου θα χρειαστεί. Αυτά είναι συχνά πολύ μεγάλα και πολύπλοκα, για παράδειγμα, όταν αποκτώντας υδρογόνο από πετρέλαιο σε ένα αυτοκίνητο. Σε πολλές περιπτώσεις αποθροποίηση του καυσίμου θα είναι απαραίτητη.

Πολλές βαλβίδες ελέγχου, όπως επίσης ρυθμιστές πίεσης, θα χρειάζονται συνήθως. Στις περισσότερες περιπτώσεις ένα ελεγκτής θα χρειαστεί να συντονίσει τα μέρη του συστήματος. Ένα ειδικό πρόβλημα που ο ελεγκτής πρέπει να αντιμετωπίσει την αρχή και το κλείσιμο του συστήματος κυψέλης καυσίμου, καθώς αυτό μπορεί να είναι μια πολύπλοκη διαδικασία, ιδιαίτερα για κυψέλες υψηλής θερμοκρασίας.

Για όλες εκτός από τις μικρότερες κυψέλες καυσίμου ένα ψυκτικό σύστημα θα χρειάζεται. Στην περίπτωση των συστημάτων CHP, αυτό αποκαλείται συνήθως ανταλλακτής θερμότητας, καθώς η ιδέα είναι να μη χάσουμε τη θερμότητα αλλά να τη χρησιμοποιήσουμε κάπου αλλού. Κάποιες φορές, στην περίπτωση των κυψελών υψηλής θερμοκρασίας, κάποια από τη θερμότητα που παράγεται στην κυψέλη καυσίμου θα χρησιμοποιηθεί σε καύσιμους και /ή αέριους προθερμαντήρες. Στην περίπτωση της κυψέλης καυσίμου PEM υπάρχει συχνά η ανάγκη να υγροποιηθεί το ένα ή και τα δύο αντιδρώντα αέρια.

Αυτή η πολύ σημαντική ιδέα ισορροπίας της εγκατάστασης απεικονίζεται στο Σχήμα 1.18 και 1.19. Στο Σχήμα 1.18, βλέπουμε ότι η αναλογία κυψέλης καυσίμου είναι σε όρους μεγέθους, ένα μικρό κομμάτι από το συνολικό σύστημα, το οποίο κυριαρχεί από τα συστήματα επεξεργασίας καύσιμου και θερμότητας.

Το Σχήμα 1.20 είναι η μηχανή κυψέλης καυσίμου από ένα αυτοκίνητο. Χρησιμοποιεί καύσιμο υδρογόνο και η απώλεια θερμότητας χρησιμοποιείται για να ζεστάνει το εσωτερικό του αυτοκινήτου. Η στοίβα κυψέλης καυσίμου είναι το ορθογώνιο σύμπλεγμα στα αριστερά

της εικόνας. Το υπόλοιπο της ενότητας (αντλίες, υγραποιητής, ηλεκτρονικά, ισχύος συμπιεστής) είναι πολύ λιγότερο ογκώδη από αυτό του Σχήματος 1.18, αλλά ακόμα καταλαμβάνει πάνω από το μισό όγκου όλου του συστήματος.



Σχήμα 1.19: Το 75 kW σύστημα κυψέλης καυσίμου για ένα πρωτότυπο Mercedes Benz A-class αυτοκίνητο.

1.8. Μονάδες σύγκρισης συστημάτων.

Όταν συγκρίνεις κυψέλες καυσίμου μεταξύ τους και με άλλες ηλεκτρικές γεννήτριες ισχύος, ορισμένες μονάδες και έννοιες χρησιμοποιούνται. Για τη σύγκριση ηλεκτροδίων κυψέλης καυσίμου και ηλεκτρολυτών, η ποσότητα είναι το ρεύμα ανά μονάδα επιφάνειας, που είναι πάντα γνωστή ως πυκνότητα ρεύματος. Αυτό είναι συνήθως δοσμένο σε mA cm^{-2} αν και κάποιοι Αμερικάνοι χρησιμοποιούν Aft^{-2} . (Και τα δύο σχήματα είναι στην πραγματικότητα αρκετά όμοια: $1.0 \text{ mA cm}^{-2} = 0.8 \text{ Aft}^{-2}$.)

Αυτή η ποσότητα θα πρέπει δοθεί σε συγκεκριμένη λειτουργική τάση, τυπικά γύρω στο 0.6 ή 0.7 V. Αυτοί οι δύο αριθμοί μπορούν να πολλαπλασιαστούν να δώσουν την ισχύ ανά μονάδα επιφάνειας, τυπικά δοσμένη σε mW cm^{-2} .

Τα ηλεκτρόδια συχνά δεν είναι βαθμονομημένα σωστά. Αυτό συμβαίνει, αν η περιοχή διπλασιάζεται, το ρεύμα δε θα διπλασιάζεται συχνά. Οι λόγοι για αυτό ποικίλλουν και συχνά δεν γίνονται κατανοητοί συχνά, αλλά σχετίζονται με θέματα όπως παροχή αντιδρώντων και αφαίρεση προϊόντων από όλη την πρόσοψη του ηλεκτροδίου.

Οι διπολικές πλάκες χρησιμοποιηθούν για να ενώσουν πολλές κυψέλες σε σειρές. Στην στοιβία κυψέλης καυσίμου θα προστεθούν τα συστατικά της ισορροπίας της εγκατάστασης. Αυτό θα δώσει ένα σύστημα μιας ορισμένης ισχύος, μάζας και έντασης. Αυτά τα σχήματα δίνουν τα σχήματα κλειδιά της τιμής για τη σύγκριση ηλεκτρικών γεννητριών-ειδική ισχύς και πυκνότητας ισχύος.

$$\text{Πυκνότητα ισχύος} = \text{Ισχύς} / \text{Ένταση}$$

Η πιο κοινή μονάδα είναι η kWm^{-3} , αν και η kWL^{-1} χρησιμοποιείται επίσης.

Η μέτρηση ισχύος ανά μονάδα μάζας αποκαλείται ειδική ισχύς.

$$\text{Ειδική ισχύς} = \text{Ισχύς} / \text{Μάζα}$$

Η μονάδα στο SI είναι Wkg^{-1} χρησιμοποιείται για ειδική ισχύ.

Το κόστος ενός συστήματος κυψέλης καυσίμου είναι προφανώς ζωτικό και αυτό παρατίθεται σε αμερικάνικα δολάρια ανά κιλοβάτ, για σύγκριση. Η διάρκεια ζωής μιας κυψέλης καυσίμου είναι περισσότερο δύσκολο να καθοριστεί. Προκαθορισμένα μετρήσεις μηχανικής όπως τα MTBF (μεσοδιάστημα ανάμεσα σε αποτυχίες) δεν εφαρμόζονται καλά, καθώς η απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου χειροτερεύει βαθμιαία και σταθερά με τον καιρό καθώς τα ηλεκτρόδια και ο ηλεκτρολύτης γερνούν. Αυτό συνήθως δίνεται στην ποσοστιαία χειροτέρευση ανά ώρα.

Η βαθμιαία απόκλιση στην τάση είναι επίσης κάποιες φορές δεδομένο σε μονάδες των mV ανά 1000 ώρες. Επισημώς, η ζωή μιας κυψέλης καυσίμου έχει τελειώσει όταν δεν μπορεί πια να παραδώσει τη ρυθμισμένη ενέργεια, το οποίο είναι, όταν μια 10-kW κυψέλη καυσίμου δεν μπορεί πια να παραδώσει 10 kW. Όταν είναι καινούριο, το σύστημα ίσως να είναι ικανό για, να πούμε 25% περισσότερο από τη ρυθμισμένη ενέργεια -12,5% σε αυτήν την περίπτωση.

Η βιομηχανία αυτοκινήτου, οι δύο φιγούρες κλειδιά είναι το κόστος ανά κιλοβάτ και η πυκνότητα ισχύος. Σε στρογγυλά σχήματα η τρέχουσα τεχνολογία μηχανών εσωτερικής καύσεως είναι περίπου 1kWL^{-1} και \$10 ανά kW. Τέτοιο σύστημα θα πρέπει να κρατήσει περίπου 4000 h (Περίπου 1h χρήσης κάθε μέρα για πάνω από 10 χρόνια).

Για συστήματα συνδυασμένης θέρμανσης και ισχύος το κόστος είναι ακόμα σημαντικό, αλλά ένα αρκετά υψηλότερο σχήμα ανά 1000\$ ανά kW είναι ο στόχος. Το κόστος ανεβαίνει από τον επιπλέον ανταλλαγή θερμότητας και τα κύρια συστήματα ηλεκτρικής δικτυακής ένωσης, τα οποία χρειάζονται επίσης από νέες τεχνολογίες και επειδή το σύστημα πρέπει να αντέξει πολύ περισσότερη συνεχόμενη χρήση (40,000 h χρήσης θα είναι ένα ελάχιστο όριο).

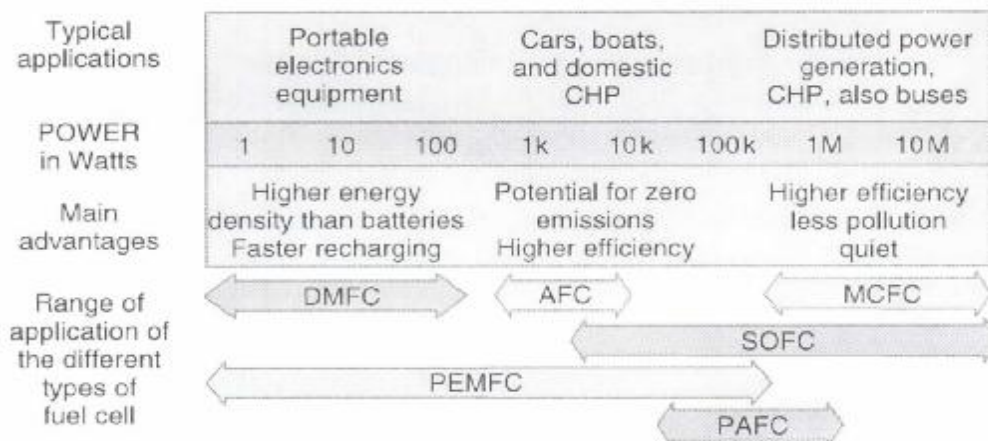
1.9. Πλεονεκτήματα και εφαρμογές.

Το πιο σημαντικό μειονέκτημα κυψελών καυσίμου στην παρούσα στιγμή είναι το ίδιο για όλους τους τύπους, το κόστος. Ωστόσο, υπάρχουν ποικίλα προτερήματα, τα οποία

εμφανίζονται περισσότερο ή λιγότερο έντονα για διαφορετικούς τύπους και οδηγούν σε διαφορετικές εφαρμογές. Αυτό περιλαμβάνει τα ακόλουθα:

- Απόδοση: οι κυψέλες καυσίμου είναι γενικά πιο αποτελεσματικές από τις μηχανές καύσεως είτε βασίζονται σε πιστόνια είτε σε τουρμπίνες. Ένα χαρακτηριστικό αυτού είναι ότι μικρά συστήματα μπορούν να είναι τόσο αποτελεσματικά όσο τα μεγάλα. Αυτό είναι πολύ σημαντικό στην περίπτωση των συστημάτων που παράγουν μικρή τοπική ισχύ που χρειάζεται για σύστημα συνδυασμένης θερμότητας και συστήματα ισχύος.
- Απλότητα: τα ουσιαστικά στοιχεία μιας κυψέλης καυσίμου είναι πολύ απλά, με λίγα αν υπάρχουν καθόλου κινητά μέρη. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε αξιόπιστα και μακρόβια συστήματα.
- Χαμηλές εκπομπές: το υποπροϊόν της κύριας αντίδρασης κυψέλης καυσίμου, όταν το υδρογόνο είναι το καύσιμο, είναι καθαρό νερό, το οποίο σημαίνει ότι μια κυψέλη καυσίμου μπορεί να είναι ουσιαστικά μηδενικής εκπομπής. Αυτό είναι το κύριο προτέρημά τους όταν χρησιμοποιείται σε οχήματα, καθώς υπάρχει μια απαίτηση να μειώσουμε τις εκπομπές του οχήματος, και ακόμα να τις εξαλείψουμε μέσα στις πόλεις. Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι, προς το παρόν, εκπομπές του CO₂ σχεδόν πάντα εμπλέκονται στην παραγωγή υδρογόνου που χρειάζεται ως καύσιμο.
- Ησυχία: οι κυψέλες καυσίμου είναι πολύ αθόρυβες, ακόμα κι αυτές με εκτεταμένο έξτρα εξοπλισμό επεξεργασίας καυσίμου. Αυτό είναι πολύ σημαντικό και στις φορητές εφαρμογές ισχύος και για την τοπική παραγωγή ισχύος σε συνδυασμένη θερμότητα και σχήματα ισχύος.

Το γεγονός ότι το υδρογόνο είναι το προτιμώμενο καύσιμο στις κυψέλες καυσίμου είναι, κυρίως, ένα από τα κύρια μειονεκτήματά τους. Ωστόσο, υπάρχουν εκείνοι που πιστεύουν ότι αυτό είναι ένα μείζον προτέρημα. Επειδή τα ορυκτά καύσιμα τελειώνουν, το υδρογόνο θα γίνει το μείζον παγκόσμιο καύσιμο και άνυσμα ενέργειας. Θα παραγόταν, για παράδειγμα, από μαζικές παρατάξεις ηλιακών κυψελών ηλεκτρολυμένου νερού.



Πίνακας 1.2: Πίνακας για να συνοψίσει την εφαρμογή και κύριο πλεονέκτημα των κυψελών καυσίμου διαφόρων τύπων και σε διαφορετική εφαρμογή.

Τα προτερήματα των κυψελών καυσίμου είναι ιδιαίτερος δυνατά σε συστήματα συνδυασμένης θερμότητας και ισχύος (και για τις δύο μεγάλης και μικρής κλίμακας εφαρμογές) και σε κινητά συστήματα ισχύος, ειδικά για οχήματα και ηλεκτρονικό εξοπλισμό όπως φορητοί υπολογιστές, κινητά τηλέφωνα και εξοπλισμό στρατιωτικών επικοινωνιών. Αυτές οι περιοχές είναι τα κύρια πεδία μέσα στα οποία οι κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιούνται.

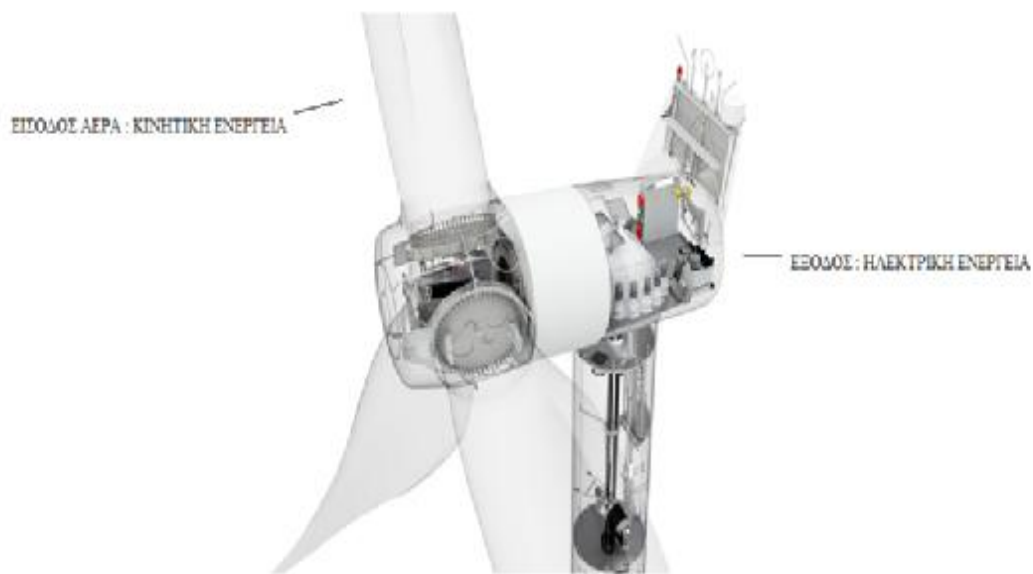
Ένα σημείο κλειδί είναι το ευρύ πεδίο εφαρμογών της ισχύος των καύσιμων κυψελών, από συστήματα λίγων βατ πάνω σε μεγαβάτ. Έτσι, οι κυψέλες καυσίμου είναι αρκετά μοναδικές ως μετατροπείς ενέργειας το πεδίο εφαρμογής τους ξεπερνά κατά πολύ άλλους τύπους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Μελέτη απόδοσης και τάση ανοιχτού κυκλώματος.

Σε αυτό το κεφάλαιο θα μελετήσουμε την απόδοση κυψελών καυσίμου πώς καθορίζεται και υπολογίζεται, και ποια είναι τα όρια. Οι μελέτες ενέργειας μας δίνουν πληροφορίες για το ανοιχτό κύκλωμα τάσης (OCV) μιας κυψέλης καυσίμου και οι εξισώσεις που παράγονται δίνουν επίσης σημαντική πληροφορία για το πώς παράγοντες όπως πίεση, συγκέντρωση αερίου και η θερμοκρασία επηρεάζουν την τάση.

2.1. Ενέργεια και το EMF της Κυψέλης Καυσίμου Υδρογόνου.

Σε κάποιες ηλεκτρικές συσκευές που παράγουν ισχύ, είναι πολύ ξεκάθαρο τι μορφή ενέργειας μετατρέπεται σε ηλεκτρισμός. Ένα καλό παράδειγμα είναι μια ανεμογεννήτρια. Η πηγή ενέργειας είναι καθαρά η κινητική ενέργεια του αέρα που κινείται πάνω από τις λεπίδες.



Σχήμα 2.1: Μια ανεμοτουρμπίνα. Οι δυνάμεις εισόδου και εξόδου είναι απλές για να τις καταλάβουμε και να τις υπολογίσουμε.



Σχήμα 2.2: Είσοδος και έξοδος – κυψέλη καυσίμου

Με μια κυψέλη καυσίμου, τέτοιες μελέτες ενέργειας είναι πολύ πιο δύσκολο να της οπτικοποιήσουμε. Η ηλεκτρική ισχύς και έξοδος ενέργειας υπολογίζονται εύκολα από τις πολύ γνωστές φόρμουλες.

$$\text{Ισχύς} = VI \text{ και Ενέργεια} = VIt$$

Η ενέργεια της χημικής εισόδου και εξόδου δεν ορίζονται εύκολα. Σε ένα απλό επίπεδο θα μπορούσαμε να πούμε ότι είναι η «χημική ενέργεια» του H_2 , O_2 και H_2O που είναι σε ερώτηση. Το πρόβλημα είναι ότι η «χημική ενέργεια» δεν ορίζεται απλά και όροι όπως ενθαλπία, η εξίσωση Helmholtz και η ελεύθερη ενέργεια Gibbs χρησιμοποιούνται.

Στα πρόσφατα χρόνια ο χρήσιμος όρος εξέργεια έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως, και η έννοια είναι ιδιαίτερα χρήσιμη σε καύσιμες κυψέλες υψηλής θερμοκρασίας. Είναι επίσης παλαιότερη (αλλά ακόμα χρήσιμοι) όροι όπως η θερμιδική αξία.

Στην περίπτωση των κυψελών καυσίμου, είναι η «ελεύθερη ενέργεια Gibbs» που είναι σημαντική. Αυτό μπορεί να καθοριστεί ως η διαθέσιμη ενέργεια να “κάνουμε εξωτερικό έργο”, παραμελώντας κάθε έργο που παράγεται από αλλαγές σε πίεση και όγκο. Σε μια κυψέλη καυσίμου, το “εξωτερικό έργο” εμπλέκει κινούμενα ηλεκτρόνια γύρω από ένα εξωτερικό κύκλωμα - κάθε έργο που γίνεται από μια αλλαγή στον όγκο ανάμεσα στην είσοδο και την έξοδο δεν τιθασεύεται από μια κυψέλη καυσίμου.

Η εξέργεια είναι όλο το εξωτερικό έργο που μπορεί να εξαχθεί, περιλαμβάνοντας και χάρη στον όγκο και τις αλλαγές πίεσης. Η ενθαλπία απλά τοποθετημένη, είναι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs συν την ενέργεια που συνδέεται με την εντροπία. Όλες αυτές οι μορφές “χημικής ενέργειας” είναι περισσότερο σαν συνηθισμένη μηχανική “εν δυνάμει ενέργεια” με δύο σημαντικούς τρόπους.

Ο πρώτος είναι ότι το σημείο της μηδενικής ενέργειας μπορεί να οριστεί σχεδόν παντού. Όταν δουλεύοντας με χημικές αντιδράσεις, το μηδενικό σημείο ενέργειας ορίζεται κανονικά ως καθαρά στοιχεία, στην κανονική κατάσταση σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση (25° C, 0.1 MPa).

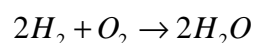
Ο όρος “ελεύθερη ενέργεια Gibbs σχηματισμού” G_f , περισσότερο από την ελεύθερη ενέργεια χρησιμοποιείται όταν υιοθετείται αυτή η σύμβαση. Όμοια, χρησιμοποιούμε επίσης την ενθαλπία σχηματισμού περισσότερο από την ενθαλπία. Για μια συνηθισμένη κυψέλη καυσίμου υδρογόνου που λειτουργεί σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση (STP), αυτό σημαίνει ότι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs σχηματισμού της εσόδου είναι μηδέν - μια απλή απλοποίηση.

Η δεύτερη παράλληλη με μηχανική εν δυνάμει ενέργεια είναι ότι είναι η αλλαγή στην ενέργεια είναι πιο σημαντική. Σε μια κυψέλη καυσίμου, είναι η αλλαγή σε αυτή την ελεύθερη ενέργεια Gibbs σχηματισμού, ΔG_f , που μας δίνει την ενέργεια που απελευθερώνεται. Αυτή η αλλαγή είναι η διαφορά ανάμεσα στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs των προϊόντων και την ελεύθερη ενέργεια Gibbs των εισόδων ή αντιδρώντων.

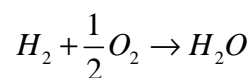
$$\Delta G_f = G_f \text{ των προϊόντων} - G_f \text{ των αντιδρώντων}$$

Για να κάνουμε ευκολότερες τις συγκρίσεις, είναι σχεδόν πάντα πιο βολικό να εξετάσουμε αυτές τις ποσότητες στη δική τους “ανά μόριο” μορφή. Αυτά σημειώνονται με ια παύλα () πάνω από τα μικρά γράμματα, για παράδειγμα, $(\bar{g}_f)_{H_2O}$ είναι η μοριακή ειδική ελεύθερη ενέργεια Gibbs σχηματισμού νερού.

Ας μελετήσουμε τη βασική αντίδραση για την κυψέλη καυσίμου υδρογόνου/οξυγόνου:



το οποίο είναι ισοδύναμο με:



Το προϊόν είναι ένα mole του H_2O και τα «αντιδρώντα» είναι ένα mole του H_2 και μισό mole του O_2 . Έτσι:

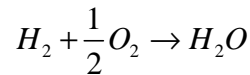
$$\Delta \bar{g}_f = \bar{g}_f \text{ των προϊόντων} - \bar{g}_f \text{ των αντιδρώντων}$$

Έτσι έχουμε:

$$\Delta \bar{g}_f = (\bar{g}_f)_{H_2O} - (\bar{g}_f)_{H_2} - \frac{1}{2}(\bar{g}_f)_{O_2} \quad \Delta \bar{g}_f = (\bar{g}_f)_{H_2O} - (\bar{g}_f)_{H_2} - \frac{1}{2}(\bar{g}_f)_{O_2}$$

Αυτή η εξίσωση μοιάζει απευθείας και αρκετά απλή. Ωστόσο, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs σχηματισμού, αλλάζει με τη θερμοκρασία και την κατάσταση (υγρή ή αέρια).

Ο Πίνακας 2.1 παρακάτω Δg_f , για τη βασική αντίδραση κυψέλης καυσίμου υδρογόνου για πολλές διαφορετικές συνθήκες. Σημειώστε ότι οι τιμές είναι αρνητικές, το οποίο σημαίνει ότι η ενέργεια απελευθερώνεται. Αν δε υπάρχουν απώλειες μέσα στην κυψέλη καυσίμου ή όπως θα έπρεπε πιο σωστά να πούμε, αν η διαδικασία είναι αναστρέψιμη, τότε όλη αυτή η ενέργεια Gibbs μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια. Θα χρησιμοποιήσουμε αυτό για να βρούμε το αναστρέψιμο OCV μιας κυψέλης καυσίμου



Form of water product	Temperature (°C)	$\Delta \bar{g}_f$ (kJ mol ⁻¹)
Liquid	25	-237.2
Liquid	80	-228.2
Gas	80	-226.1
Gas	100	-225.2
Gas	200	-220.4
Gas	400	-210.3
Gas	600	-199.6
Gas	800	-188.6
Gas	1000	-177.4

Πίνακας 2.1: $\Delta \bar{g}_f$ για την αντίδραση $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ σε ποικίλες θερμοκρασίες.

Η βασική επιχείρηση μιας κυψέλης καυσίμου εξηγήθηκε στο Κεφάλαιο 1. Για την κυψέλη καυσίμου υδρογόνου, δύο ηλεκτρόνια περνούν γύρω από το εξωτερικό κύκλωμα για κάθε μόριο νερού που παράγεται και κάθε μόριο υδρογόνου που χρησιμοποιείται. Έτσι, για ένα mole υδρογόνου που χρησιμοποιείται, $2N$ ηλεκτρόνια περνούν γύρω από το εξωτερικό κύκλωμα- όπου N είναι ο αριθμός Avocadro. Αν $-e$ είναι το φορτίο ενός ηλεκτρονίου, τότε το φορτίο που ρέει είναι:

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

F είναι η σταθερά Faraday ή το φορτίο πάνω στο ένα mole των ηλεκτρονίων.

Αν το E είναι η τάση της καύσιμης κυψέλης, τότε το ηλεκτρικό έργο δουλειά που έχει γίνει κινώντας αυτό το φορτίο γύρω από το κύκλωμα είναι:

$$\text{Ηλεκτρικό έργο που έγινε} = \text{φορτίο} \times \text{τάση} = -2F \cdot E$$

Αν το σύστημα είναι αναστρέψιμο (ή δεν έχει καθόλου απώλειες), τότε αυτό το ηλεκτρικό έργο που έχει γίνει θα είναι ισοδύναμο με την ελεύθερη ενέργεια Gibbs που απελευθερώνεται. $\Delta \bar{g}_f$ Έτσι:

$$\Delta \bar{g}_f = -2F \cdot E$$

Έτσι:

$$E = \frac{-\Delta \bar{g}_f}{2F} \quad [2.1]$$

Αυτή η θεμελιώδη εξίσωση δίνει την ηλεκτροκινητική δύναμη (EMF) ή αναστρέψιμου ανοιχτού κυκλώματος τάση της κυψέλης καυσίμου υδρογόνου.

Για παράδειγμα, μια κυψέλη καυσίμου υδρογόνου που λειτουργεί στους 200°C έχει $\Delta \bar{g}_f = -220 \text{ kJ}$, άρα:

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

Σημειώστε ότι αυτός ο υπολογισμός δεν λαμβάνει υπόψη αντιστρεψιμότητας και όπως θα δούμε αργότερα, υποθέτει καθαρό υδρογόνο ή οξυγόνο σε σταθερή πίεση (0.1MPa). Κάποιες από αυτές τις μη-αναστρεψιμότητες εφαρμόζουν λίγο και έτσι το OCV μιας κυψέλης καυσίμου θα είναι συνήθως χαμηλότερη από τη μορφή που δίνεται από την εξίσωση 2.1.

2.2. Το Ανοιχτό Κύκλωμα Τάσης άλλων Κυψελών Καυσίμου και Μπαταριών .

Η εξίσωση που προέρχεται από το OCV της κυψέλης καυσίμου υδρογόνου (μπορεί να εφαρμοστεί σε άλλες αντιδράσεις επίσης). Το μόνο βήμα στην παρουσίαση στην κυψέλη καυσίμου υδρογόνου ήταν τα 2 ηλεκτρόνια για κάθε μόριο καυσίμου, το οποίο οδήγησε στο 2 στην εξίσωση. Αν το γενικεύσουμε σε κάθε αριθμό από ηλεκτρόνια ανά μόριο, έχουμε τη φόρμουλα:

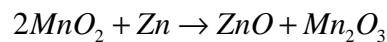
$$E = \frac{-\Delta\bar{g}_f}{2F}$$

$$E = \frac{-\Delta\bar{g}_f}{zF} \quad [2.2]$$

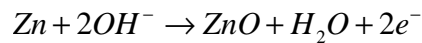
όπου z είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρεται για κάθε μόριο καυσίμου.

Η εξίσωση δεν είναι επίσης ειδική για κυψέλες καυσίμου και εφαρμόζει το ίδιο καλά σε άλλες ηλεκτροχημικές πηγές, ιδιαίτερα πρωτογενείς και δευτερογενείς μπαταρίες.

Για παράδειγμα, η αντίδραση στην οικεία αλκαλική μπαταρία που χρησιμοποιούν τα ραδιόφωνα και άλλες φορητές συσκευές μπορεί να εκφραστεί με την εξίσωση:

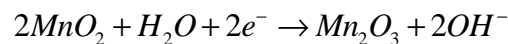


για το οποίο $\Delta\bar{g}_f$ είναι -277 kJ mol^{-1} . Στην άνοδο η αντίδραση είναι:



Και στην κάθοδο έχουμε:

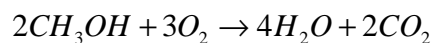
Ηλεκτρόνια που ρέουν
από την άνοδο στην
κάθοδο:



Έτσι, δύο ηλεκτρόνια περνούν γύρω από το κύκλωμα, και άρα η εξίσωση για το OCV είναι ακριβώς η ίδια όπως η εξίσωση 2.1. Αυτό δίνει:

$$E = \frac{2.77 \times 10^5}{2 \times 96485} = 1.44V$$

Άλλο ένα χρήσιμο παράδειγμα είναι η καύσιμη κυψέλη μεθανόλης, είναι η γενική αντίδραση:



Με 12 ηλεκτρόνια που περνούν από την άνοδο στην κάθοδο, αυτό είναι, 6 ηλεκτρόνια για κάθε μόριο μεθανόλης. Για την αντίδραση μεθανόλης, $\Delta\bar{g}_f$ είναι $-698.2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Αντικαθιστώντας αυτούς τους αριθμούς μέσα στην εξίσωση 2.2 δίνει:

$$E = \frac{6.98 \times 10^5}{6 \times 96485} = 1.21V$$

Σημειώνουμε ότι αυτό είναι παρόμοιο στο ανοιχτό κύκλωμα αναστρέψιμης τάσης για την κυψέλη καύσιμου υδρογόνου.

2.3. Αποδοτικότητα και Όρια Αποδοτικότητας.

Δεν είναι εύκολο να καθορίζουμε την αποδοτικότητα μιας καύσιμης κυψέλης και η απόδοση δε μπορεί συνήθως να ληφθεί με μια τιμή. Επιπρόσθετα, το ζήτημα της μέγιστης δυνατής αποδοτικότητας μιας κυψέλης καυσίμου δεν είναι χωρίς τις επιπλοκές του.

Η ανεμογεννήτρια ως ένα παράδειγμα ενός συστήματος όπου η αποδοτικότητα είναι δίκαια απλή για να την ορίσουμε και είναι επίσης ξεκάθαρο ότι πρέπει να υπάρχει κάποιο όριο στην αποδοτικότητα. Ξεκάθαρα, ο αέρας που περνάει δια μέσω του κύκλου ορίζεται από τις λεπίδες της τουρμπίνας δεν μπορεί να χάσει όλη την κινητική του ενέργεια.

Αν την έχανε, θα σταματούσε νεκρό και θα υπήρχε μια συσσώρευση αέρα πίσω από τις λεπίδες της τουρμπίνας. Όπως εξηγείται στα βιβλία για την αιολική ενέργεια, μπορεί να προβληθεί, χρησιμοποιώντας τη θεωρία της ροής ρευστών:

Μέγιστη ενέργεια από γεννήτρια = 0.58 X κινητική ενέργεια του ανέμου

Η τιμή του 0.58 είναι γνωστό ως “Συντελεστής Betz” ή όριο Betz (Betz Coefficient).

Ένα πιο γνωστό παράδειγμα ορίου αποδοτικότητας είναι ότι για μηχανές θερμότητας – όπως τουρμπίνες ατμού και αερίου. Αν η μέγιστη θερμοκρασία της θερμικής μηχανής είναι T_1 και το θερμό υγρό απελευθερώνεται σε θερμοκρασία T_2 , τότε ο Carnot έδειξε ότι η μέγιστη δυνατή αποδοτικότητα είναι:

$$\text{Carnot Limit} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \text{όριο Carnot}$$

Οι θερμοκρασίες είναι σε Kelvin, όπου η θερμοκρασία δωματίου είναι περίπου 290 K, και άρα το T_2 δεν είναι ποτέ πιθανό να είναι μικρό. Σαν ένα παράδειγμα για τη λειτουργία μιας τουρμπίνας ατμού στους 400° C (675 K), με το νερό εξατμισμένο μέσα σε ένα συμπυκνωτή στους 50° C (325 K), το όριο αποδοτικότητας του Carnot είναι:

$$\frac{675-325}{675} = 0.52 = 52\%$$

Ο λόγος για αυτή το όριο αποδοτικότητας για τις θερμικές μηχανές δεν είναι ιδιαίτερα μυστηριώδης. Υπάρχει κάποια θερμική ενέργεια, ανάλογη στην χαμηλότερη θερμοκρασία T_2 , η οποία πετιέται πάντα ή σπαταλιέται. Αυτό είναι όμοιο με την κινητική ενέργεια που πρέπει να συγκρατηθεί από τον αέρα που περνάει τις λεπίδες της ανεμογεννήτριας.

Με την κυψέλη καυσίμου η κατάσταση δεν είναι τόσο ξεκάθαρη. Είναι αρκετά καλά γνωστό ότι οι κυψέλες καυσίμου δεν υπόκεινται στο όριο αποτελεσματικότητας Carnot. Πραγματι, προϋποτίθεται κοινώς ότι αν δεν υπήρχαν «μη-αναστρεψιμότητες» τότε η αποδοτικότητα θα μπορούσε να είναι 100%.

Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs, μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια. Εάν όλη αυτή η ενέργεια μετατρέποταν σε ηλεκτρική ενέργεια και η απόδοση θα μπορούσε να ειπωθεί να είναι το 100%. Ωστόσο, αυτό είναι το αποτέλεσμα διαλέγοντας έναν από τους τύπους της χημικής ενέργειας. Έχουμε επίσης σημειώσει, στον Πίνακα 2.1, ότι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs αλλάζει με τη θερμοκρασία, με πίεση και άλλους παράγοντες. Συνοψίζοντας, ορίζουμε την αποδοτικότητα ως:

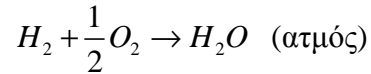
Παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια
Αλλαγή ελεύθερης ενέργειας Gibbs

Αν όχι πολύ χρήσιμο και γίνεται σπάνια, όπως οποιεσδήποτε συνθήκες χρησιμοποιούνται, το όριο αποδοτικότητας είναι πάντα 100%.

Εφόσον μια κυψέλη καυσίμου χρησιμοποιεί υλικά που είναι συνήθως καμένα για να απελευθερώσουν την ενέργειά τους, θα έβγαζε νόημα να συγκρίνουμε την ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται με τη θερμότητα που θα παραγόταν καίγοντας το καύσιμο. Αυτό αποκαλείται κάποιες φορές η θερμιδική αξία, αν και μια πιο ακριβής περιγραφή είναι η αλλαγή στην ενθαλπία σχηματισμού. Το σύμβολό της είναι το Δh_f . Καθώς με την ελεύθερη ενέργεια Gibbs, η σύμβαση είναι ότι το $\Delta \bar{h}_f$ είναι αρνητικό όταν η ενέργεια απελευθερώνεται. Έτσι για να κάνουν μια καλή σύγκριση με άλλες τεχνολογίες που χρησιμοποιούν καύσιμα, η αποδοτικότητα της κυψέλης καυσίμου ορίζεται συνήθως ως:

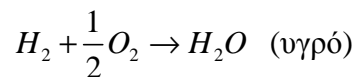
$$\frac{\text{Ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται ανά mole καυσίμου}}{-\Delta \bar{h}_f} \quad [2.3]$$

Ωστόσο, ακόμα κι όταν αυτό δεν είναι χωρίς τις αμφιβολίες του, καθώς υπάρχουν δύο διαφορετικές τιμές ότι μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε για το $\Delta\bar{h}_f$. Για την καύση του υδρογόνου:



$$\Delta\bar{h}_f = -241.83 \text{ KJmol}^{-1}$$

Όταν το παραχθέν νερό συμπυκνώνεται πίσω σε υγρό, η αντίδραση είναι:



$$\Delta\bar{h}_f = -285.84 \text{ KJmol}^{-1}$$

Η διαφορά ανάμεσα σε αυτές τις δύο τιμές για το $\Delta\bar{h}_f$ ($44.01 \text{ KJ Mol}^{-1}$) είναι η μοριακή ενθαλπία εξάτμισης νερού. Η υψηλότερη τιμή αποκαλείται η υψηλότερη τιμή θερμότητας (HHV), και η χαμηλότερη, αρκετά λογικό, η χαμηλότερη τιμή θερμότητας (LHV). Κάθε δήλωση αποδοτικότητας θα πρέπει να πει αν συσχετίζει με την υψηλότερη ή χαμηλότερη αξία. Αν αυτή η πληροφορία δεν έχει δοθεί, το LHV έχει πιθανώς χρησιμοποιηθεί, εφόσον αυτό θα δώσει μια τιμή υψηλότερης αποδοτικότητας.

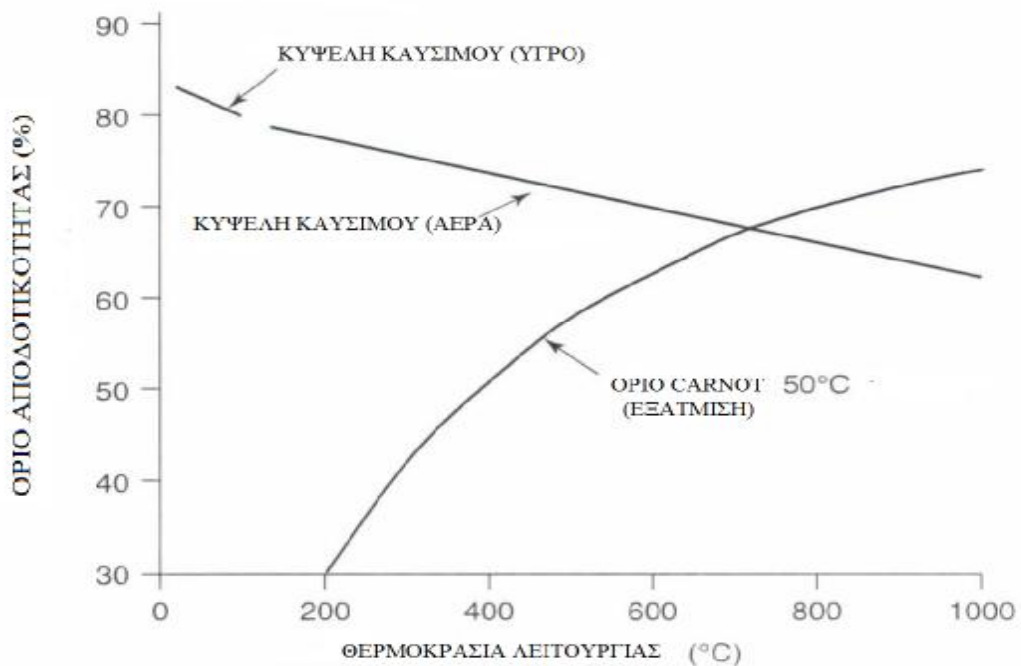
Μπορούμε τώρα να δούμε ότι υπάρχει ένα όριο στην αποδοτικότητα, αν την ορίσουμε όπως μέσα στην εξίσωση 2.3. Η μέγιστη διαθέσιμη ηλεκτρική ενέργεια είναι ισοδύναμη με την αλλαγή στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs, άρα:

$$\text{Μέγιστη δυνατή απόδοση είναι} = \frac{\Delta\bar{g}_f}{\Delta\bar{h}_f} \cdot 100\% \quad [2.4]$$

Αυτό το μέγιστο όριο αποδοτικότητας είναι κάποιες φορές γνωστό ως η θερμοδυναμική αποδοτικότητα. Ο πίνακας 2.2 δίνει τις αξίες του ορίου αποδοτικότητας, που σχετίζεται με το HHV, για μια κυψέλη καύσιμου υδρογόνου. Η μέγιστη τάση, από την εξίσωση 2.1, δίνεται επίσης.

Form of water product	Temp °C	$\Delta\bar{g}_f$, kJ mol ⁻¹	Max EMF V	Efficiency limit %
Liquid	25	-237.2	1.23	83
Liquid	80	-228.2	1.18	80
Gas	100	-225.2	1.17	79
Gas	200	-220.4	1.14	77
Gas	400	-210.3	1.09	74
Gas	600	-199.6	1.04	70
Gas	800	-188.6	0.98	66
Gas	1000	-177.4	0.92	62

Πίνακας 2.2: $\Delta\bar{g}_f$, το μέγιστο EMF (ή αναστρέψιμο ανοιχτό κύκλωμα τάσης), και όριο αποδοτικότητας (βάση HHV) για κυψέλες καυσίμου.



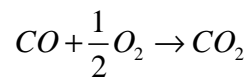
Σχήμα 2.4: Μέγιστη αποδοτικότητα κυψέλης καυσίμου H₂ σε σταθερή πίεση, με αναφορά σε υψηλότερη θερμοκρασιακή αξία. Το όριο του Carnot προβάλλεται για σύγκριση, με μια 50° C θερμοκρασίας εξάτμιση.

Τα γραφήματα στο Σχήμα 2.4 δείχνουν πώς αυτές οι τιμές ποικίλουν με θερμοκρασία, και πώς συγκρίνονται με το “Όριο του Carnot”. Τρία σημαντικά σημεία πρέπει να σημειωθούν:

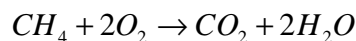
- 1) Αν και το γράφημα και ο πίνακας δείχνουν ότι χαμηλότερες θερμοκρασίες είναι καλύτερες, οι απώλειες τάσεις που συζητήθηκαν είναι σχεδόν πάντα λιγότερες σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Άρα στην πρακτική οι τάσεις καύσιμων κυψελών είναι συνήθως υψηλότερες σε υψηλότερες θερμοκρασίες.
- 2) Η σπατάλη θερμότητας από τις υψηλόθερμες κυψέλες είναι πιο χρήσιμη από αυτό από χαμηλόθερμες κυψέλες.
- 3) Οι καύσιμες κυψέλες δεν έχουν πάντα ένα υψηλότερο όριο αποδοτικότητας από τις θερμικές μηχανές.

Η απόκλιση στην μέγιστη δυνατή αποδοτικότητα με θερμοκρασία που συνδέεται με την κυψέλη καύσιμου υδρογόνου δε συμβαίνει με τον ίδιο ακριβώς τρόπο με άλλους τύπους καύσιμων κυψελών.

Για παράδειγμα, όταν χρησιμοποιώντας μονοξείδιο άνθρακα παίρνουμε:



Το $\Delta\bar{g}_f$ αλλάζει ακόμα πιο γρήγορα με θερμοκρασία και η μέγιστη δυνατή αποδοτικότητα πέφτει από περίπου 82% στους 100° C σε 52% στους 1000 ° C. Από την άλλη μεριά, για την αντίδραση:



$\Delta\bar{g}_f$ είναι σταθερό με τη θερμοκρασία και η μέγιστη δυνατή αποτελεσματικότητα δύσκολα αλλάζει.

2.4. Αποδοτικότητα και Τάση Κυψέλης Καυσίμου.

Είναι ξεκάθαρο από τον Πίνακα 2.2 ότι υπάρχει μια σύνδεση ανάμεσα στο μέγιστο EMF μιας κυψέλης και τη μέγιστη αποδοτικότητα. Η τάση λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου μπορεί επίσης να συσχετίζεται πολύ εύκολα με την αποδοτικότητά του. Αυτό μπορεί να προβληθεί προσαρμόζοντας την εξίσωση 2.1. Αν όλη η ενέργεια από το καύσιμο

υδρογόνο, την «θερμιδική αξία», θερμαντική αξία, ή ενθαλπεία σχηματισμού, μεταμορφώθηκαν σε ηλεκτρική ενέργεια, τότε το EMF θα δινόταν από:

$$E = \frac{-\Delta \bar{h}_f}{2F}$$

= 1.48V αν χρησιμοποιήσουμε το HHV

ή

= 1.25V αν χρησιμοποιήσουμε το LHV

Αυτές είναι οι τάσεις που θα λαμβάνονται από ένα 100% αποδοτικό σύστημα, με αναφορά στο HHV ή στο LHV. Η πραγματική αποδοτικότητα της κυψέλης είναι τότε η πραγματική τάση διαιρεμένη με αυτές τις τιμές.

$$\text{Αποδοτικότητα κυψέλης} = \frac{V_c}{1.48} 100\% \quad (\text{με αναφορά στο HHV})$$

Στην πράξη βρέθηκε ότι όχι όλο το καύσιμο που τροφοδοτείται σε μια καύσιμη κυψέλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί, για λόγους που θα συζητηθούν αργότερα. Κάποιο καύσιμο συνήθως πρέπει να περάσει από μέσα αναντίδραστο. Ένας συντελεστής χρήσης καυσίμου μπορεί να οριστεί ως εξής:

$$\mu_f = \frac{\text{μάζα του αντιδρώντος καυσίμου σε κυψέλη}}{\text{Μάζα εισαγωγής καυσίμου σε κυψέλη}}$$

Αυτό ισοδυναμεί με το λόγο του ρεύματος κυψέλης καυσίμου που θα αποκτιόνταν αν όλα τα καύσιμα ήταν αντιδρώντα . Η αποδοτικότητα της κυψέλης καυσίμου δίνεται ωστόσο από

$$\text{Αποτελεσματικότητα, } n = \mu_f \frac{V_c}{1.48} 100\% \quad [2.5]$$

Αν μια τιμή σχετική με το LHV απαιτείται να χρησιμοποιηθεί 1.25 αντί για 1.48. Μια καλή εκτίμηση για το μ_f είναι 0.95, το οποίο επιτρέπει την αποδοτικότητα μιας κυψέλης καυσίμου να εκτιμηθεί ακριβώς από την πολύ απλή μέτρηση της τάσης του.

2.5. Η επίδραση της Πίεσης και η Συγκέντρωση Αερίου.

2.5.1. Η εξίσωση Nernst.

Η Ελεύθερη ενέργεια Gibbs αλλάζει σε μια χημική αντίδραση που ποικίλλει με τη θερμοκρασία. Εξίσου σημαντικό, αν και πιο περίπλοκο, είναι οι αλλαγές στην ελεύθερη ενέργεια του Gibbs με αντιδρούσα πίεση και συγκέντρωση.

Ας μελετήσουμε μια γενική αντίδραση όπως :



όπου j moles του J αντιδρά με k moles K για να παράγει m moles του M .

Καθένα από τα αντιδρώντα και τα προϊόντα, έχει μια συσχετισμένη δραστηριότητα. Αυτή η δραστηριότητα σχεδιάζεται από a , a_j , και a_K όντας η δραστηριότητα των αντιδρώντων, και a_M η δραστηριότητα του προϊόντος. Στην περίπτωση των αερίων που συμπεριφέρονται ως «ιδανικά αέρια», μπορεί να προβληθεί ότι :

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

Όπου P είναι η πίεση ή η μερική πίεση του αερίου και P^0 είναι η σταθερή πίεση, 0.1 MP_a . Εφόσον οι κυψέλες καυσίμου είναι γενικά αντιδραστήρας αερίου, αυτή η απλή εξίσωση είναι πολύ χρήσιμη.

Μπορούμε να πούμε ότι η δραστηριότητα είναι ανάλογη με τη μερική πίεση. Στην περίπτωση των διαλυτών χημικών, η δραστηριότητα συνδέεται με την molarity (δύναμη) του διαλύματος. Η περίπτωση του νερού που παράγεται κυψέλες καυσίμου είναι κάτι το δύσκολο, εφόσον αυτό μπορεί να είναι είτε ατμός ή υγρό.

Για ατμό, μπορούμε να πούμε ότι:

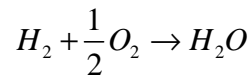
$$a_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{P^0_{H_2O}}$$

όπου $P^0_{H_2O}$ είναι η πίεση υδρατμού του ατμού στη σχετική θερμοκρασία. Αυτό πρέπει να βρεθεί από τους πίνακες ατμού. Στην περίπτωση του προϊόντος του υγρού νερού, είναι μια λογική να θεωρήσουμε αναλάβουμε ότι $a_{H_2O} = 1$.

Οι δραστηριότητες των αντιδρώντων και των προϊόντων τροποποιούν την αλλαγή μιας αντίδρασης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs. Χρησιμοποιώντας θερμοδυναμικά επιχειρήματα (Balmer,1990), μπορεί να προβληθεί ότι μέσα σε μια αντίδραση όπως αυτό το δεδομένο στην εξίσωση 2.6.

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

Όπου $\Delta\bar{g}_f^0$ είναι η αλλαγή σε ελεύθερη μαζική ενέργεια Gibbs σχηματισμού σε σταθερή πίεση. Παρόλο που δεν δείχνει πολύ εύκολη, αυτή η εξίσωση είναι χρήσιμη, και όχι πολύ δύσκολη. Στην περίπτωση της αντίδρασης της κυψέλης καύσιμου υδρογόνου.



Η εξίσωση γίνεται :

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

Το $\Delta\bar{g}_f^0$ είναι η ποσότητα που δίνεται στους Πίνακες 2.1 και 2.2. Μπορούμε να δούμε ότι αν η δραστηριότητα των αντιδρώντων αυξάνει, το $\Delta\bar{g}_f$ γίνεται πιο αρνητικό, αυτό σημαίνει ότι, περισσότερη ενέργεια απελευθερώνεται. Από την άλλη μεριά, αν η δραστηριότητα του προϊόντος αυξάνει, το $\Delta\bar{g}_f$, αυξάνει, έτσι γίνεται λιγότερο αρνητικό και λιγότερη ενέργεια απελευθερώνεται . Για να δούμε πως αυτή η εξίσωση επηρεάζει την τάση μπορούμε να το υποκαταστήσουμε μέσα στην εξίσωση 2.1 και να αποκτήσουμε :

$$E = \frac{\Delta\bar{g}_f^0}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{H_2} \cdot a_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O}} \right) = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{H_2} \cdot a_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O}} \right) \quad [2.7]$$

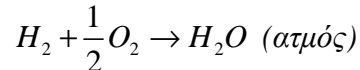
Όπου E^0 είναι το EMF σε σταθερή πίεση και είναι ο αριθμός που δίνεται στη στήλη 4 του Πίνακα 2.2. Η εξίσωση δείχνει ακριβώς πώς ανεβάζοντας τη δραστηριότητα των αντιδρώντων αυξάνεται η τάση.

Η εξίσωση 2.7 και οι παραλλαγές της παρακάτω, οι οποίες μας δίνουν ένα EMF σε όρους προϊόντος και /ή αντιδρούσα δραστηριότητα, αποκαλούνται εξισώσεις Nernst. Το EMF που υπολογίζεται από τέτοιες εξισώσεις είναι γνωστό ως η «τάση Nernst» και είναι η αναστρέψιμη τάση κυψέλης που θα υπήρχε σε δεδομένη θερμοκρασία και πίεση. Η λειτουργία λογάριθμου που περιέχει τα αντιδρώντα μας επιτρέπει να χρησιμοποιήσουμε τους τακτικούς κανόνες των λογαριθμικών λειτουργιών όπως:

$$\ln\left(\frac{a}{b}\right) = \ln(a) - \ln(b)$$

$$\ln\left(\frac{c^2}{d^{\frac{1}{2}}}\right) = 2\ln(c) - \frac{1}{2}\ln(d)$$

Αυτό το κάνει απλό για να χειριστούμε την εξίσωση 2.7 για να φτάσουμε στην επίδραση διαφορετικών παραμέτρων. Για παράδειγμα, στην παρακάτω αντίδραση:



Στην υψηλή θερμοκρασία (παραδείγματος σε (SOFC) στους 1000° C) μπορούμε να υποθέσουμε ότι ο ατμός συμπεριφέρεται όπως ένα ιδανικό αέριο, και άρα έχουμε:

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

Τότε η εξίσωση 2.7 θα γίνει:

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

Σε όλες τις πιέσεις που δίνονται στην bar, τότε $P^0 = 1$ και η εξίσωση απλοποιείται στο:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \right) \quad [2.8]$$

Σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις οι πιέσεις στην εξίσωση 2.8 θα είναι μερικές πιέσεις, αυτό σημαίνει ότι, τα αέρια θα είναι μέρος μίγματος. Για παράδειγμα, το αέριο υδρογόνο ίσως να είναι μέρος μιας ανάμειξης H_2 και CO_2 από ένα μεταρρυθμιστή καυσίμου, μαζί με παραγόμενο ατμό. Το οξυγόνο θα είναι σχεδόν πάντα μέρος του αέρα. Είναι επίσης συχνή η περίπτωση η πίεση και στις δύο και στην άνοδο και στην κάθοδο να είναι περίπου η ίδια - αυτό απλοποιεί το σχέδιο. Αν μέσα σε αυτό το σύστημα η πίεση είναι P , τότε μπορούμε να πούμε ότι:

$$P_{H_2} = aP$$

$$P_{O_2} = bP$$

$$P_{H_2O} = dP$$

Όπου a , b και d είναι σταθερές που εξαρτώνται από τις μοριακές μάζες του H_2 , O_2 και H_2O . Η εξίσωση 2.8 τότε γίνεται:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a \cdot b^{\frac{1}{2}}}{d} \cdot P^{\frac{1}{2}} \right) = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a \cdot b^{\frac{1}{2}}}{d} \right) + \frac{RT}{4F} \ln(P) \quad [2.9]$$

Οι δύο εξισώσεις 2.8 και 2.9 είναι μορφές της εξίσωσης Nernst. Παρέχουν μια θεωρητική βάση και μια ποσοτική ένδειξη για ένα μεγάλο αριθμό από μεταβλητές στο σχεδιασμό και το χειρισμό της κυψέλης καυσίμου.

2.5.2. Τμηματική πίεση υδρογόνου.

Το υδρογόνο μπορεί είτε να παραχθεί αγνό ή ως τμήμα μιας μείξης. Αν απομονώσουμε την πίεση του όρου του υδρογόνου στην εξίσωση 2.8, έχουμε:

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

Άρα, αν η μερική πίεση υδρογόνου αλλάζει, ας πούμε, από το P_1 σε P_2 , bar με P_{O_2} και P_{H_2O} αμετάβλητος, τότε η τάση θα αλλάξει από:

$$\Delta V = \frac{RT}{2F} \ln (P_2) - \frac{RT}{2F} \ln (P_1) = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \quad [2.10]$$

Η χρήση του H_2 που ανακατεύεται με CO_2 συμβαίνει ιδιαίτερα σε κυψέλες καύσιμου φωσφορικού οξέως στους $200^\circ C$. Υποκαθιστώντας τις τιμές για τα R, T και F δίνει:

$$\Delta V = 0.02 \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) V$$

Αυτό συμφωνεί καλά με πειραματικά αποτελέσματα, τα οποία συσχετίζουν καλύτερα με ένα παράγοντα των 0.024 αντί των 0.020 (Parsons Inc., 2000). Ως ένα παράδειγμα, αλλάζοντας από αγνό υδρογόνο σε 50% υδρογόνο/ μείγμα διοξειδίου του άνθρακα θα μειώσει την τάση 0.015 V ανά κυψέλη.

2.5.3. Χρήση καυσίμου και οξειδωτικού.

Καθώς ο αέρας περνά δια μέσω μιας κυψέλης καυσίμου, το οξυγόνο χρησιμοποιείται, και άρα η τμηματική πίεση θα μειωθεί. Ομοίως, η τμηματική πίεση καυσίμου θα αποκλίσει συχνά, καθώς η αναλογία του καυσίμου μειώνεται και τα προϊόντα της αντίδρασης αυξάνουν. Αναφέροντας την εξίσωση 2.9 μπορούμε να δούμε ότι α και β μειώνονται, ενώ το δ αυξάνει. Όλες αυτές οι αλλαγές κάνουν τον όρο

$$\frac{RT}{2F} = \ln \left(\frac{a \cdot b^{\frac{1}{2}}}{d} \right)$$

από την εξίσωση 2.9 μικρότερη, και άρα το EMF θα μειωθεί.

Αυτό θα ποικίλλει μέσα στην κυψέλη και θα είναι χειρότερα κοντά στην έξοδο του καυσίμου καθώς το καύσιμο χρησιμοποιείται. Λόγω των διπολικών πλακών χαμηλής αντίστασης στο ηλεκτρόδιο, δεν είναι ουσιαστικά δυνατόν διαφορετικά τμήματα μιας κυψέλης να έχουν διαφορετικές τάσεις, έτσι το ρεύμα ποικίλλει. Η πυκνότητα του ρεύματος

θα είναι χαμηλότερη πιο κοντά στην έξοδο όπου η συγκέντρωση καυσίμου είναι χαμηλότερη. Ο όρος RT στην εξίσωση επίσης μας δείχνει ότι αυτή η σταγόνα στην τάση Nernst που οφείλεται στη χρησιμοποίηση καυσίμου θα είναι μεγαλύτερη σε υψηλότερες κυψέλες καυσίμου.

Σε ένα σύστημα υψηλής αποδοτικότητας η χρήση καυσίμου θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο υψηλή. Ωστόσο, αυτή η εξίσωση μας δείχνει ότι η τάση της κυψέλης, και επομένως η αποδοτικότητα της κυψέλης, θα μειωθεί με μεγαλύτερη χρήση.

Έτσι, βλέπουμε ότι η χρήση O_2 και καυσίμου χρειάζονται προσεκτική βελτιστοποίηση και ιδικά σε υψηλόθερμα κελία. Η επιλογή της χρησιμοποίησης είναι μια σημαντική οπτική του σχεδιασμού συστήματος και είναι ιδιαίτερα σημαντικό όταν χρησιμοποιούνται μεταρρυθμισμένα καύσιμα.

2.5.4. Σύστημα πίεσης.

Η εξίσωση Nernst στη μορφή της εξίσωσης 2.9 μας δείχνει ότι το EMF μιας κυψέλης καυσίμου αυξάνεται από το σύστημα πίεσης σύμφωνα με τον όρο:

$$\frac{RT}{4F} \ln(P)$$

Άρα αν η πίεση αλλάζει από το P_1 και P_2 θα υπάρχει μια αλλαγή τάσης.

$$\Delta V = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

Για λειτουργία SOFC σε $1000^\circ C$, αυτό θα έδινε:

$$\Delta V = 0.0027 \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

Αυτό συμφωνεί πολύ με τα αποτελέσματα για υψηλόθερμες κυψέλες. Για άλλες κυψέλες καυσίμου, που δουλεύουν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, η συμφωνία δεν είναι τόσο καλή. Για παράδειγμα, μια κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέως δουλεύοντας στους $200^\circ C$ θα έπρεπε να επηρεάζεται από το σύστημα πίεσης από την εξίσωση:

$$\Delta V = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = 0.010 \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

Ενώ αποτελέσματα (Parsons, 2000) δίνουν μια συσχέτιση με την εξίσωση:

$$\Delta V = 0.063 \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

Με άλλα λόγια σε χαμηλότερες θερμοκρασίες τα οφέλη του ανοδικού συστήματος πίεσης είναι πολύ σπουδαιότερα από αυτό που προβλέπει η εξίσωση Nernst. Αυτό είναι επειδή, εκτός από πολύ υψηλόθερμες κυψέλες, αυξάνοντας την πίεση επίσης μειώνει τις απώλειες στα ηλεκτρόδια ιδιαίτερα η κάθοδος.

Μια παρόμοια επίδραση συμβαίνει όταν μελετούμε την αλλαγή από αέρα σε οξυγόνο. Αυτό αλλάζει δραστικά το β στην εξίσωση 2.9 από 0.21 σε 1.0. Απομονώνοντας το β στην εξίσωση 2.9 δίνει:

$$E = E^0 + \frac{RT}{4F} \ln(b) + \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{a}{d}\right) + \frac{RT}{4F} \ln(P)$$

Για την αλλαγή στο β από 0.21 σε 1.0, με όλους τους άλλους παράγοντες να παραμένουν σταθερό, έχουμε:

$$\Delta V = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{1.0}{0.21}\right)$$

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

$$\Delta V = 0.021V$$

Στην πραγματικότητα δημοσιευμένα αποτελέσματα (Prater, 1990) δίνουν μια πολύ μεγαλύτερη αλλαγή, 0.05V όντας ένα τυπικό αποτέλεσμα. Αυτό οφείλεται επίσης στην βελτιωμένη απόδοση της καθόδου όταν χρησιμοποιώντας οξυγόνο, μειώνουμε τις απώλειες τάσης εκεί.

2.5.5. Μια εφαρμογή - μέτρηση αλκοόλης αίματος.

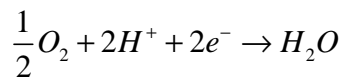
Επιπρόσθετα στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας οι κυψέλες καυσίμου είναι η βάση κάποιων τύπων αισθητήρων, από τις πιο επιτυχημένες κυψέλες καυσίμου που βασίζονται σε

αισθητήρα αλκοόλ τον αναλυτή αναπνοής. Αυτό μετράει τη συγκέντρωση του αλκοόλ στον αέρα που κάποιος εκπνέει από τα πνευμόνια του/της.

Έχει προβληθεί ότι αυτό είναι άμεσα αναλογικό με τη συγκέντρωση του αλκοόλ στο αίμα. Η βασική χημεία είναι ότι το αλκοόλ (αιθανόλη) αντιδρά με μια απλή κυψέλη καυσίμου για να δώσει μια (πολύ μικρή) τάση. Στη θεωρία η αιθανόλη θα μπορούσε να οξειδωθεί πλήρως σε CO₂ και νερό. Η αιθανόλη είναι πιθανώς όχι πλήρως αντιδρούσα και είναι μόνο τμηματικώς οξειδωμένο σε αιθανόλη. Οι αντιδράσεις ανόδου και καθόδου είναι:



Ηλεκτρόνια ρέουν γύρω από εξωτερικό ρεύμα:



Σχήμα 2.5: Κυψέλη καυσίμου που βασίζεται σε αναλυτή αναπνοής όπως χρησιμοποιείται από τις αστυνομικές δυνάμεις.

Έχουμε δει ότι η τάση επηρεάζεται από τη συγκέντρωση των αντιδρώντων και έτσι η τάση της κυψέλης θα επηρεαστεί από τη συγκέντρωση της αλκοόλης στο αίμα μέσα στο αέριο που έχει φουσηθεί μέσα στην κυψέλη. Έτσι μπορούμε να έχουμε ένα μέτρο της συγκέντρωσης αλκοόλ μέσα στο αίμα. Αυτός ο τύπος κυψέλης καυσίμου είναι η βάση για την πλειοψηφία των οργάνων μέτρησης αλκοόλ που χρησιμοποιείται στην άκρη του δρόμου από τις αστυνομικές δυνάμεις σε όλο τον κόσμο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Κυψέλες Καυσίμου Μεμβράνης Ανταλλαγής Πρωτονίου.

3.1. Σύντομη Επισκόπηση.

Η κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίου (PEMFC), επίσης αποκαλείται η σταθερού πολυμερούς κυψέλη καυσίμου (SPFC), αναπτύχθηκε πρώτα από την General Electric στις ΗΠΑ στα 1960 για χρήση από τη NASA στα πρώτα επανδρωμένα διαστημικά οχήματα.

Ο ηλεκτρολύτης είναι ένα πολυμερές ιόν μεταβίβασης. Πάνω σε κάθε πλευρά είναι δεμένοι ένα καταλυτικό πορώδες ηλεκτρόδιο. Η σύνδεση στην ανόδου ηλεκτρολύτη-καθόδου είναι ένα τεμάχιο, πολύ λεπτό, όπως προβάλλεται στο Σχήμα 3.9. Αυτές «οι συγκεντρώσεις ηλεκτροδίων μεμβρανών» (ή MEAs) συνδέονται σε σειρές, συνήθως χρησιμοποιώντας διπολικά πλάκες, όπως στο Σχήμα 1.8.

Το κινητό ιόν που χρησιμοποιείται στα πολυμερή είναι ένα H^+ ιόν ή πρωτόνιο, έτσι ο βασικός χειρισμός της κυψέλης είναι ουσιαστικά ο ίδιος όπως για την κυψέλη καυσίμου ηλεκτρολύτη οξέως, όπως προβάλλεται στο Σχήμα 1.3.

Οι πολυμερείς ηλεκτρολύτες δουλεύουν σε χαμηλές θερμοκρασίες, που έχει το προτέρημα ότι ένα PEMFC μπορεί να αρχίσει γρήγορα. Η λεπτότητα των MEAs σημαίνει ότι συμπαγείς κυψέλες καυσίμου μπορούν να φτιαχτούν. Περισσότερα πλεονεκτήματα είναι ότι δεν υπάρχουν κίνδυνοι υγρού διάβρωσης και ότι η κυψέλη μπορεί να δουλέψει σε κάθε προσανατολισμό. Αυτό σημαίνει ότι το PEMFC είναι ιδιαίτερα κατάλληλο για χρήση σε οχήματα και σε φορητές εφαρμογές.

Οι νωρίτερες εκδοχές του PEMFC, όπως χρησιμοποιούνταν στο διαστημόπλοιο Gemini της NASA, είχε μια διάρκεια ζωής των μόνο 500h, αλλά αυτό ήταν αρκετό για εκείνες τις περιορισμένες αποστολές. Το πρόγραμμα ανάπτυξης που συνεχίστηκε με την ενσωμάτωση μιας νέας πολυμερούς μεμβράνης το 1967 που αποκαλείται Nafion, ένα καταγεγραμμένο εμπορικό σήμα του Dupont. Αυτός ο τύπος μεμβράνης έγινε ένα στάνταρ για PEMFC, όπως είναι και σήμερα.

Το πρόβλημα της διαχείρισης του νερού στον ηλεκτρολύτη, κρινόταν πολύ δύσκολο να το καταφέρουμε αξιόπιστα και για τα οχήματα του Apollo, η NASA επέλεξε την αντίπαλη αλκαλική κυψέλη καυσίμου. Η General Electric διάλεξε επίσης να μην κυνηγήσει την εμπορική ανάπτυξη του PEMFC, ίσως επειδή τα κόστη είναι πιο υψηλά από άλλες κυψέλες καυσίμου, όπως κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέως που αναπτυσσόταν τότε.



Σχήμα 4.1: Τέσσερις στιβάδες κυψελών καυσίμου PEM που απεικονίζουν την ανάπτυξη το 1990.

Εκείνον τον καιρό η τεχνολογία καταλυτών ήταν τόση που 28 mg από πλατίνα χρειαζόταν για κάθε τετραγωνικό εκατοστό ηλεκτροδίων, που συγκρίνεται με 0.2 mg cm^{-2} ή λιγότερο τώρα. Η ανάπτυξη των κυψελών ανταλλαγής μεμβράνης πρωτονίου (PEM) περιέπεσε σε περισσότερη ή λιγότερη αχρηστία στα 1970 και στις αρχές του 1980. Στο ύστερο μισό των 1980 και το πρώιμο των 1990, υπήρξε μια αναγέννηση ενδιαφέροντος σε αυτού του τύπου κυψέλης καυσίμου. Πολλή από την αξιοπιστία για αυτό πρέπει να πάει στα Ballard Power Systems του Βανκούβερ, του Καναδά και στο Los Alamos National Laboratory στις ΗΠΑ.

Οι εξελίξεις κατά τα περασμένα χρόνια έχουν φέρει τις πυκνότητες του ρεύματος περίπου ως το 1 A cm^{-2} ή περισσότερο, όταν την ίδια στιγμή μειώνοντας τη χρήση πλατίνας με παράγοντα πάνω από 100. Αυτές οι βελτιώσεις έχουν οδηγήσει σε τεράστια μείωση του κόστους ανά κιλοβάτ ενέργειας, και πολύ βελτιωμένη πυκνότητα ενέργειας, όπως μπορεί να ειπωθεί από τις στοίβες κυψέλης καυσίμου στο Σχήμα 3.1.

Τα PEMFCs αναπτύσσονται ενεργά για χρήση σε αυτοκίνητα και λεωφορεία, καθώς επίσης για ένα πολύ μεγάλο εύρος φορητών εφαρμογών, και επίσης για συνδυασμένη θερμότητα και συστήματα ενέργειας (CHP). Ένα σήμα από την κυριαρχία αυτού του τύπου κυψέλης είναι ότι είναι πάλι η προτιμώμενη επιλογή για τη NASA και το νέο Διαστημικό πύραυλο Orbiter που χρησιμοποιεί PEM κυψέλες. Θα μπορούσε να επιχειρηματολογηθεί ότι τα PEMFCs ξεπέρασαν όλες τις άλλες τεχνολογίες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Είναι μια πιθανή πηγή ενέργειας σε λίγα βατ για ενέργεια σε κινητά τηλέφωνα και άλλο ηλεκτρονικό εξοπλισμό όπως υπολογιστές, και σε λίγα κιλοβάτ για καράβια και οικιακά συστήματα, σε δεκάδες κιλοβάτ για αυτοκίνητα, σε εκατοντάδες κιλοβάτ για λεωφορεία και βιομηχανικά CHP συστήματα.

Μέσα σε αυτήν την τεράστια ποικιλία εφαρμογών, δύο όψεις των κυψελών καυσίμου PEM είναι περισσότερο ή λιγότερο παρόμοιες. Αυτές είναι:

- Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται.
- Η δομή του ηλεκτροδίου και ο καταλύτης του ηλεκτρολύτη.

Όμως άλλες σημαντικές όψεις του σχεδιασμού των κυψελών καυσίμου ποικίλλουν σημαντικά εξαρτώμενες από την εφαρμογή και την μορφή από το σχεδιαστή. Το πιο σημαντικό από αυτά είναι:

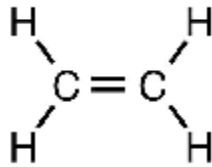
- Διαχείριση νερού, ένα ζωτικό θέμα για τα PEMFCs.
- Η μέθοδος ψύξης του κελιού καυσίμου
- Η μέθοδος σύνδεσης κυψελών σε σειρές. Τα σχέδια της διπολικής πλάκας ποικίλουν πολύ και κάποιες κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιούν όλες μαζί διαφορετικές μεθόδους.
- Τα αντιδρώντα που χρησιμοποιούνται είναι επίσης ένα σημαντικό θέμα, το καθαρό υδρογόνο δεν είναι το μόνο πιθανά καύσιμο και το οξυγόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί αντί για αέρα.
- Η ερώτηση σε ποία πίεση λειτουργεί το κελί καυσίμου.

3.2. Πώς Δουλεύει ο Πολυμερής Ηλεκτρολύτης.

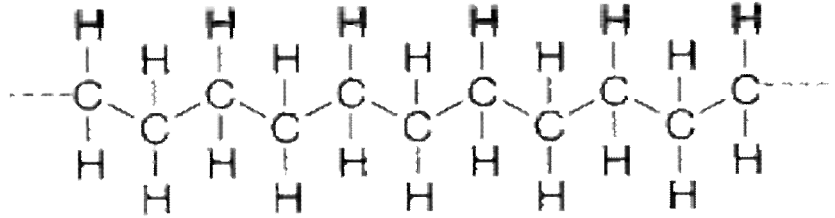
Οι διάφορες εταιρίες που παράγουν μεμβράνες πολυμερούς ηλεκτρολύτη έχουν τα δικά τους ιδιαίτερα τρικ, κυρίως ιδιόκτητα. Ωστόσο, ένα κοινό θέμα είναι η χρήση του θεικού φθόριο-πολυμερούς, συνήθως φθοριοαιθυλενίου. Το πιο γνωστό και καθιερωμένο από αυτά είναι το Nafion (Dupont), το οποίο έχει αναπτυχθεί δια μέσω μερικών μεταβλητών από τη δεκαετία του 1960. Αυτό το υλικό είναι ακόμα ο ηλεκτρολύτης ενάντια στο οποίο άλλοι κρίνονται, και είναι κατά μια έννοια “σταθερό μέτρο σύγκρισης”. Άλλοι πολυμερείς ηλεκτρολύτες λειτουργούν με έναν παρόμοιο τρόπο.

Η κατασκευή του υλικού του ηλεκτρολύτη είναι όπως ακολουθεί. Το εναρκτήριο σημείο είναι το βασικό, απλούστατο στην κατανόηση, φτιαγμένο από άνθρωπο πολυμερές, πολυαιθυλένιο. Η μοριακή του δομή βασίζεται στο αιθυλένιο προβάλλεται στο Σχήμα 3.2.

Αυτό το βασικό πολυμερές τροποποιείται υποκαθιστώντας το φθόριο για το υδρογόνο. Αυτή η διαδικασία εφαρμόζεται σε πολλά άλλα μίγματα και αποκαλείται υπερφθορίωση. Το τροποποιημένο πολυμερές, που προβάλλεται στο Σχήμα 3.3 είναι πολυτετραφθοροαιθυλένιο, ή PTFE. Πωλείται επίσης ως Τέφλον, το καταχωρημένο εμπορικό σήμα του ICI. Αυτό το αξιόλογο υλικό έχει υπάρξει πολύ σημαντικό στην ανάπτυξη των κυψελών καυσίμου.

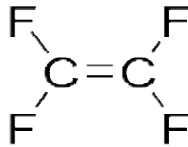


Αιθυλένιο

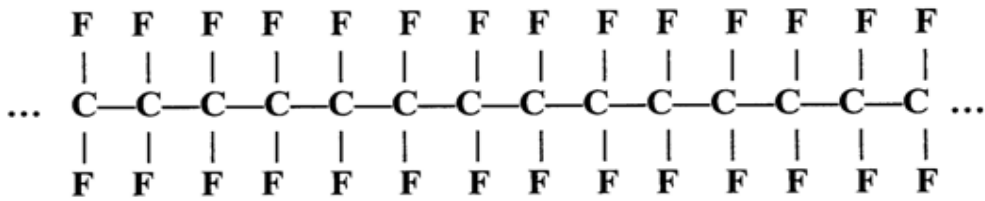


Πολυαιθυλένιο

Σχήμα 3.2: Παράδειγμα δομής πολυαιθυλενίου.

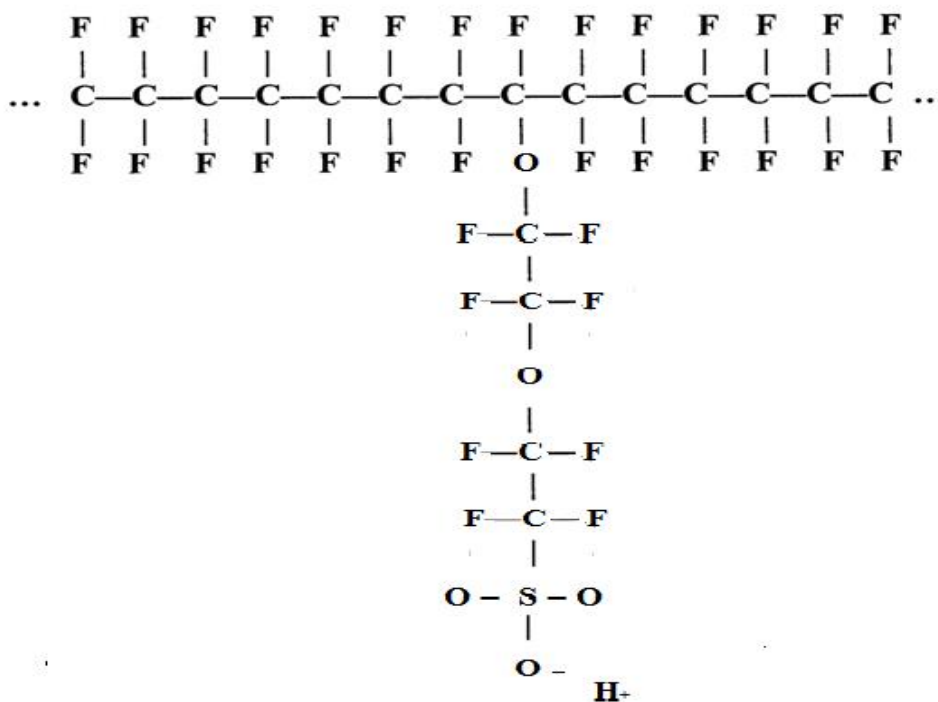


Τετραφθοροαιθυλένιο



Πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE)

Σχήμα 3.3: Παράδειγμα δομής PTFE.



Σχήμα 3.4: Παράδειγμα δομής ενός θεικού φθοριοαιθυλενίου, (επίσης αποκαλείται PTFE συμπολυμερές).

Οι δυνατοί δεσμοί ανάμεσα στο φθόριο και στον άνθρακα το κάνουν πιο διαρκές και ανθεκτικό σε χημική επίθεση. Άλλη μια σημαντική ιδιότητα είναι ότι είναι έντονα υδροφοβική και έτσι χρησιμοποιείται σε ηλεκτρόδια κυψέλης καυσίμου για να οδηγήσει το παραγόμενο νερό έξω από το ηλεκτρόδιο και έτσι προλαμβάνει την πλημμύρα. Χρησιμοποιείται με αυτόν τον τρόπο σε φωσφορικού οξέος και αλκαλικές κυψέλες καυσίμου, καθώς επίσης σε PEMFCs.

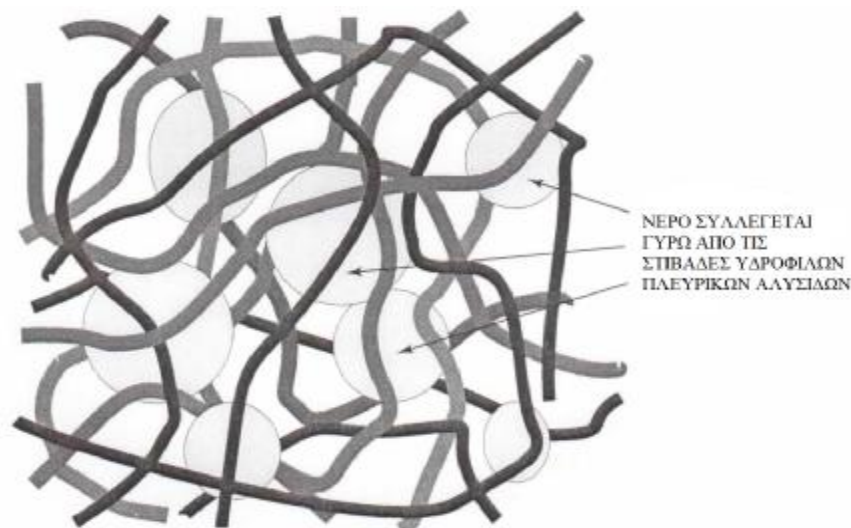
Ωστόσο, για να κάνει ένα ηλεκτρολύτη, ένα περαιτέρω στάδιο χρειάζεται. Το βασικό PTFE πολυμερές έχει “θειοποιηθεί”- μια παράπλευρη αλυσίδα προστίθεται, τελειώνοντας με θεικό οξύ HSO₃. Η θειοποίηση πολύπλοκων μορίων είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική μέθοδος σε χημική διαδικασία. Χρησιμοποιείται, για παράδειγμα, στην κατασκευή απορρυπαντικού. Μια πιθανή παράπλευρη αλυσίδα δομής προβάλλεται στο Σχήμα 3.4 – οι λεπτομέρειες ποικίλλουν για διαφορετικούς τύπους Nafion και με διαφορετικούς κατασκευαστές αυτών των μεμβρανών.

Οι μέθοδοι δημιουργίας και πρόσθεσης των παράπλευρων αλυσίδων είναι ιδιότητες, αν και άλλες μεθόδους αναπτύσσονται από άλλους ερευνητές. Η ομάδα HSO₃, που προστίθεται είναι δεμένη ιονικά, και άρα το τέλος της παράπλευρης αλυσίδας είναι στην πραγματικότητα ένα SO₃⁻ ιόν. Για αυτόν τον λόγο, η δομή που προκύπτει αποκαλείται ένα ιονομερές. Το αποτέλεσμα της παρουσίας αυτών των SO₃⁻ και H⁺ ιόντα είναι ότι υπάρχει μια δυνατή αμοιβαία έλξη ανάμεσα στο + και - ιόντα από κάθε μόριο.

Το αποτέλεσμα είναι ότι η παράπλευρη αλυσίδα μορίων τείνουν σε «σύμπλεγμα» μέσα στη γενική δομή του υλικού. Τώρα μια βασική ιδιότητα του θειικού οξέως είναι ότι είναι υψηλά υδροφιλικό- έλκει το νερό. (Γι' αυτό χρησιμοποιείται σε απορρυπαντικά, κάνει μια άκρη από το μείγμα μορίου γρήγορα με νερό, ενώ η άλλη άκρη συνδέεται με βρωμία.) Στο Nafion, αυτό σημαίνει ότι δημιουργούμε υδροφιλικές περιοχές μέσα σε μια γενικώς υδροφοβική ουσία, η οποία είναι υποχρεωμένη να δημιουργήσει ενδιαφέροντα αποτελέσματα.

Οι υδροφοβικές περιοχές γύρω από τα πλήθη των θειούχας πλευράς αλυσίδων μπορεί να οδηγήσει στην απορρόφηση μεγάλων ποσοτήτων νερού, αυξάνοντας το ξηρό βάρος του υλικού μέχρι το 50%. Μέσα σε αυτές τις ενυδατωμένες περιοχές, τα H^+ ιόντα έλκονται σχετικά αδύναμα από το γκρουπ SO_3^- και είναι ικανά να κινηθούν. Αυτό δημιουργεί ουσιαστικά ένα διαλυμένο οξύ. Το απορρέον υλικό έχει διαφορετικές φάσεις- περιοχές διαλυτικού οξέως μέσα σε μια σκληρή και δυνατή υδροφοβική δομή. Αυτή η «μορφολογία χωριστής μικρο-φάσης» απεικονίζεται στο Σχήμα 3.5.

Αν και οι ενυδατωμένες περιοχές είναι χωριστές, είναι ακόμα πιο πιθανό για τα H^+ ιόντα να κινηθούν δια μέσω της υποστηριζόμενης μακράς μοριακής δομής. Ωστόσο, είναι εύκολο να δούμε ότι για να συμβεί αυτό οι ενυδατωμένες περιοχές πρέπει να είναι όσο το δυνατό μεγαλύτερες. Σε έναν καλά ενυδατωμένο καταλύτη θα υπάρχουν περίπου 20 μόρια νερού για κάθε SO_3^- πλευράς αλυσίδας. Αυτό θα δίνει τυπικά μια αγωγιμότητα των περίπου $0.1s\ cm^{-1}$. Καθώς το περιεχόμενο νερό μειώνεται, η αγωγιμότητα μειώνεται με ένα περισσότερο ή λιγότερο γραμμικό τρόπο.



Σχήμα 3.5 Η δομή των υλικών μεμβράνης του Nafion – τύπου. Μακριά αλυσίδα μορίων που περιέχει ενυδατωμένες περιοχές γύρω από τις θειούχες πλευρές των αλυσίδων.

Από την οπτική της χρήσης της κυψέλης καυσίμου, τα κύρια χαρακτηριστικά του Nafion και άλλων φθοροθεϊκών ιονομερών είναι ότι:

- Είναι χημικώς υψηλά ανθεκτικά,
- Είναι δυνατά (μηχανικά), και έτσι μπορούν να φτιαχτούν σε πολύ λεπτά φιλμ, κάτω σε 50μm,
- Είναι οξειδωτικά.
- Μπορούν να απορροφήσουν μεγάλες ποσότητες νερού,
- Αν είναι καλά ενυδατωμένα, τα H⁺ ιόντα μπορούν να κινούνται αρκετά ελεύθερα μέσα στο υλικό- είναι καλοί αγωγοί πρωτονίων.

3.3. Ηλεκτρόδια και Δομή Ηλεκτροδίου.

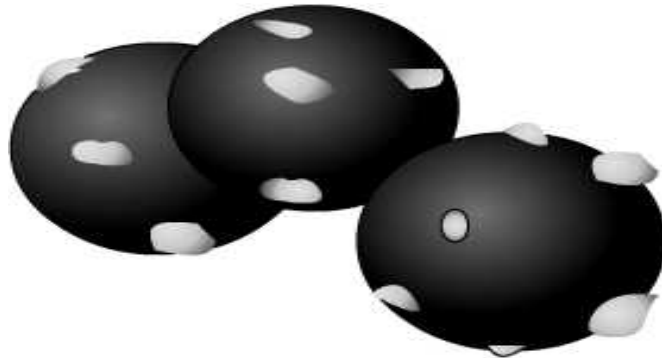
Ο καλύτερος καταλύτης και για τις δύο, την άνοδο και την κάθοδο είναι πλατίνα. Τις πρώιμες ημέρες της ανάπτυξης PEMFC, αυτός ο καταλύτης χρησιμοποιούνταν στο ρυθμό των 28 mg cm⁻² της πλατίνας. Αυτός ο υψηλός ρυθμός χρήσης οδήγησε στο μύθο, που ευρέως κρατούσε, ότι η πλατίνα είναι ένας μείζων παράγοντας στο κόστος του ενός PEMFC. Στα πρόσφατα χρόνια η χρήση έχει μειωθεί γύρω στα 0.2 mg cm⁻², ακόμα με την ενέργεια που αυξάνει. Σε τέτοια “φορτώματα” το κόστος του βασικού καθαρού υλικού κόστος του μετάλλου πλατίνας σε ένα 1-kW PEMFC θα ήταν περίπου \$10- μια μικρή αναλογία του συνολικού κόστους.

Η βασική δομή του ηλεκτροδίου σε διαφορετικά σχέδια του PEMFC είναι παρόμοια, αν και οι λεπτομέρειες ποικίλλουν. Οι άνοδοι και οι κάθοδοι είναι ουσιαστικά ίδιες επίση-στην πραγματικότητα, σε πολλά PEMFCs είναι ταυτόσημα.

Η πλατίνα καταλύτη σχηματίζεται μέσα σε πολύ μικρά μέρη πάνω στην επιφάνεια κάποιων μεγαλύτερων μερών λεπτά διαιρεμένων ανθρακικών σκονών. Μια σκόνη με βάση άνθρακα, XC72 (Cabot), είναι ευρέως συνηθισμένη. Το αποτέλεσμα, σε κάποια εξιδανικευμένη μορφή, προβάλλεται στο Σχήμα 3.6. Μια αληθινή εικόνα αυτού του τύπου υποστηριζόμενου καταλύτη προβάλλεται στο Σχήμα 1.6. Η πλατίνα είναι υψηλά διαιρεμένη και διασκορπισμένη, έτσι ώστε μια πολύ υψηλή αναλογία της περιοχής επιφάνειας θα είναι σε επαφή με τα αντιδρώντα. Για το επόμενο στάδιο, ένας από τους δύο εναλλακτικούς δρόμους χρησιμοποιείται, αν και το τελικό αποτέλεσμα είναι ουσιαστικά το ίδιο και στις δύο περιπτώσεις.

Στη χωριστή μέθοδο ηλεκτροδίου, ο υποστηριζόμενος από άνθρακα καταλύτης φτιάχνεται, χρησιμοποιώντας τεχνικές ιδιοτήτων, σε ένα πορώδες και αγωγίμο υλικό όπως ο ύφασμα άνθρακα ή χαρτί άνθρακα. Το PEMFC θα προστίθεται συχνά επίσης, επειδή είναι υδροφοβικό και άρα να αποβάλλει το παραγόμενο νερό στην επιφάνεια από όπου μπορεί να εξατμιστεί. Επιπρόσθετα στην παροχή της βασικής μηχανικής δομής για το ηλεκτρόδιο, το

χαρτί άνθρακα ή το επίσης διαδίδει το αέριο πάνω στον καταλύτη και άρα αποκαλείται συχνά το στρώμα διάχυσης αερίου.



Σχήμα 3.6: Η εξιδανικευμένη μορφή καταλύτη υποστηριζόμενου από άνθρακα. Ένα ηλεκτρόδιο τότε τοποθετείται σε κάθε πλευρά του κομματιού της μεμβράνης του πολυμερούς ηλεκτρολύτη.

Η μεμβράνη ηλεκτρολύτη καθαρίζεται βυθίζοντάς τη σε βράσιμο 3% υπεροξειδίου του υδρογόνου στο νερό για 1h, και μετά σε βρασμό, θειικό οξύ για τον ίδιο χρόνο, να διασφαλίσουμε ως πλήρη πρωτονίωση τη θειικής ομάδας όσο είναι δυνατόν. Η μεμβράνη τότε ξεπλένεται σε βρασμένο απιονισμένο νερό για 1 h για να μετακινήσουμε κάθε απομένον οξύ. Έπειτα τα ηλεκτρόδια μπαίνουν πάνω στη μεμβράνη του ηλεκτρολύτη και η σύνδεση είναι θερμά πρεσαρισμένη στους 140° C σε υψηλή πίεση για 3 λεπτά. Το αποτέλεσμα είναι μια πλήρη σύνδεση ηλεκτροδίου μεμβράνης ή MEA.

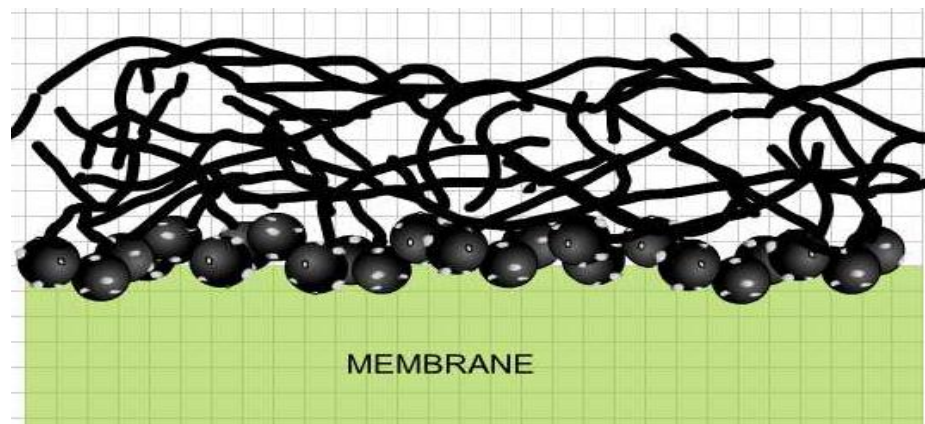
Το αποτέλεσμα είναι μια δομή όπως προβάλλεται, σε εξιδανικευμένη μορφή, στο Σχήμα 3.7. Τα μέρη του υποστηριζόμενου από άνθρακα καταλύτη είναι ενωμένα με το ηλεκτρόδιο στην μια πλευρά και τη διάχυση αερίου στρώματος από την άλλη. Το υδροφοβικό PTFE το οποίο χρειάζεται για να μετακινήσει το νερό από τον καταλύτη δεν προβάλλεται σαφώς αλλά θα είναι σχεδόν πάντα παρόν.

Δύο περεταίρω σημεία που χρειάζεται να συζητηθούν είναι:

α) Το πρώτο σχετίζεται με τον εμποτισμό του ηλεκτροδίου με υλικό καταλύτη. Ένα τμήμα της περιοχής του καταλύτη - ηλεκτροδίου προβάλλεται διευρυμένο (εικόνα 3.8). Μπορεί να ειπωθεί ότι το υλικό του ηλεκτρολύτη εξαπλώνεται πάνω από την καταλύτη. Δεν καλύπτει τον καταλύτη, αλλά αποτελεί μια άμεση σύνδεση ανάμεσα στον καταλύτη και τον ηλεκτρολύτη. Αυτό αυξάνει την απόδοσή του MEA σαφώς, προάγοντας την σημαντική τριφασική επαφή ανάμεσα στο αντιδρόν αέριο, τον ηλεκτρολύτη και τον καταλύτη ηλεκτροδίου. Αυτό το ελαφρύ σκέπασμα του καταλύτη με τον ηλεκτρολύτη επιτυγχάνεται σκουπίζοντας το ηλεκτρόδιο με μια διαλυμένη μορφή του ηλεκτρολύτη. Στην περίπτωση της μεθόδου χωριστού ηλεκτροδίου, αυτό γίνεται πριν να πρεσαριστεί το ηλεκτρόδιο πάνω στη

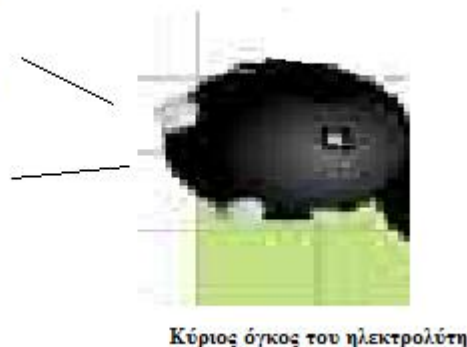
μεμβράνη. Στην περίπτωση της αναπόσπαστης μεθόδου μεμβράνης/ηλεκτροδίου γίνεται πριν από την προσθήκη του στρώματος διάχυσης αερίου.

β) Το δεύτερο σχετίζεται με την επιλογή του στρώματος διάχυσης αερίου. Έχουμε δει ότι αυτό είναι γενικά είτε ένα υλικό χαρτί άνθρακα ή ένα ανθρακόνημα. Το χαρτί άνθρακα (e.g. ELAT, TORAY και CARBEL είναι μάρκες που χρησιμοποιούνται ευρέως) επιλέγεται όταν απαιτείται για να κάνουμε την κυψέλη όσο το δυνατόν λεπτή σε συμπαγή σχέδια.



Σχήμα 3.7: Απλοποιημένη και εξιδανικευμένη δομή ενός ηλεκτροδίου κυψελών καυσίμου PEM

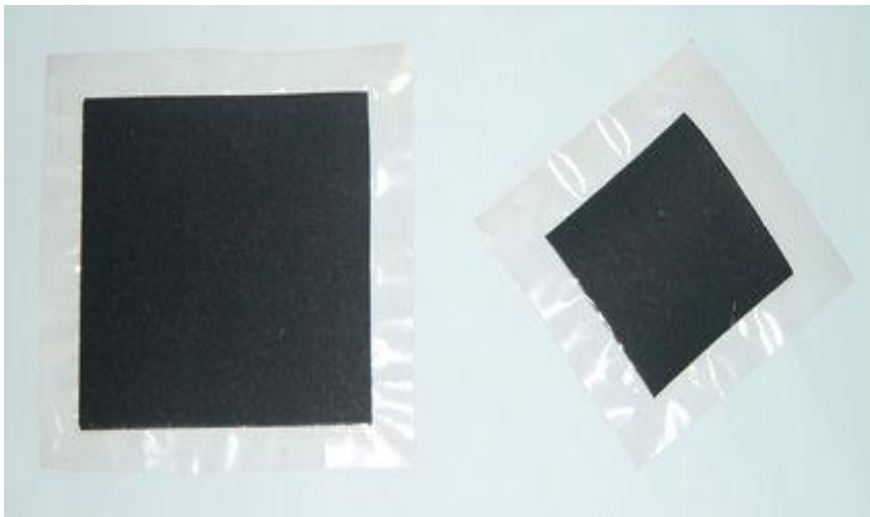
Αυτή η στρώση του ηλεκτρολύτη είναι ο καταλύτης προώθησης των τριών επαφή φάσης μεταξύ του αερίου αντιδρώντος ηλεκτρολύτη και τον καταλύτη ηλεκτροδίου



Σχήμα 3.8 Διεύρυνση τμήματος του Σχήματος 3.7, προβάλλοντας ότι ο ηλεκτρολύτης απλώνεται στα μέρη του καταλύτη.

Μελέτες συγκρίνουν την απόδοση κυψελών που χρησιμοποιούν αυτά τα τρία υλικά κάτω από διαφορετικά επίπεδα συμπίεσης. Τα ανθρακονήματα είναι παχύτερα και άρα θα απορροφήσουν λίγο περισσότερο νερό και επίσης θα απλοποιήσουν τη μηχανική σύνθεση, εφόσον θα γεμίσουν μικρά κενά και ανωμαλίες στην κατασκευή και σύνθεση διπολικής πλάκας.

Από την άλλη πλευρά, θα επεκταθούν ελαφρώς στα κανάλια διάδοσης αερίου στα διπολικά πιάτα, τα οποία μπορεί να είναι σημαντικά αν αυτά έχουν γίνει πολύ ρηγά, όπως θα συμβαίνει σε ένα πολύ λεπτό σχέδιο. Στην περίπτωση της πολύ χαμηλής ενέργειας μικρά PEMFCs πρόκειται να συζητηθούν στους Τομείς 4.4 και 4.5, ακόμα παχύτερα υλικά όπως ο άνθρακας που γίνεται αντιληπτός μπορεί να χρησιμοποιηθείς, καθώς ένας σχετικός ευρύς διαχωρισμός κυψέλης χρειάζεται για την κυκλοφορία αέρα.



Σχήμα 3.9: Ένα παράδειγμα σύνδεση μεμβράνης ηλεκτροδίου (MEA). Η μεμβράνη είναι λίγο μεγαλύτερη από τα ηλεκτρόδια που συνδέονται. Αυτά τα ηλεκτρόδια έχουν το στρώμα διάχυση αερίου προσαρμοσμένο, τα οποία του δίνει μια κοκκώδη υφή. Η μεμβράνη είναι τυπικά 0.05 με 0.1 mm παχιά, τα ηλεκτρόδια είναι περίπου 0.03 mm παχιά και το στρώμα διάδοσης αερίου είναι μεταξύ 0.2 και 0.5 mm παχύ.

Έτσι, έχουμε την καρδιά της κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίου, η οποία είναι η σύνδεση μεμβράνης ηλεκτροδίου. Ο τρόπος με τον οποίο οι στοίβες κυψελών καυσίμου που δουλεύουν έχουν φτιαχτεί γύρω από αυτά τα MEAs ποικίλει τεράστια.

3.4. Διαχείριση Νερού στο PEMFC.

3.4.1. Επισκόπηση του προβλήματος.

Έχει γίνει ξεκάθαρο από την περιγραφή μιας ανταλλαγής μεμβράνης πρωτονίου ότι πρέπει να είναι επαρκές περιεχόμενο νερό στον πολυμερή ηλεκτρολύτη. Η αγωγιμότητα του πρωτονίου είναι άμεσα ανάλογη με το περιεχόμενο νερό. Ωστόσο, δεν πρέπει να υπάρχει τόσο πολύ νερό ώστε τα ηλεκτρόδια που δεσμεύονται στην πλημμύρα των ηλεκτροδίων, να μπλοκάρουν τους πόρους μέσα στα ηλεκτρόδια ή το στρώμα διάχυση αερίου. Μια ισορροπία χρειάζεται, την οποία φροντίζει να επιτύχει.

Μέσα στο PEMFC, το νερό σχηματίζει στην κάθοδο έναν ιδανικό κόσμο, αυτό το νερό θα κρατούσε τον ηλεκτρολύτη στο σωστό επίπεδο υγρασίας. Ο αέρας θα φυσούνταν πάνω από την κάθοδο και εκτός από την τροφοδοσία του απαραίτητου οξυγόνου θα στέγνωνε κάθε περισσευούμενο νερό. Επειδή η μεμβράνη του ηλεκτρολύτη είναι τόσο λεπτή, το νερό θα διέερε από την πλευρά της καθόδου στην άνοδο και μέσω όλου του ο ηλεκτρολύτη μια κατάλληλη κατάσταση ενυδάτωσης θα επιτυγχάνονταν χωρίς καμία ιδιαίτερη δυσκολία.

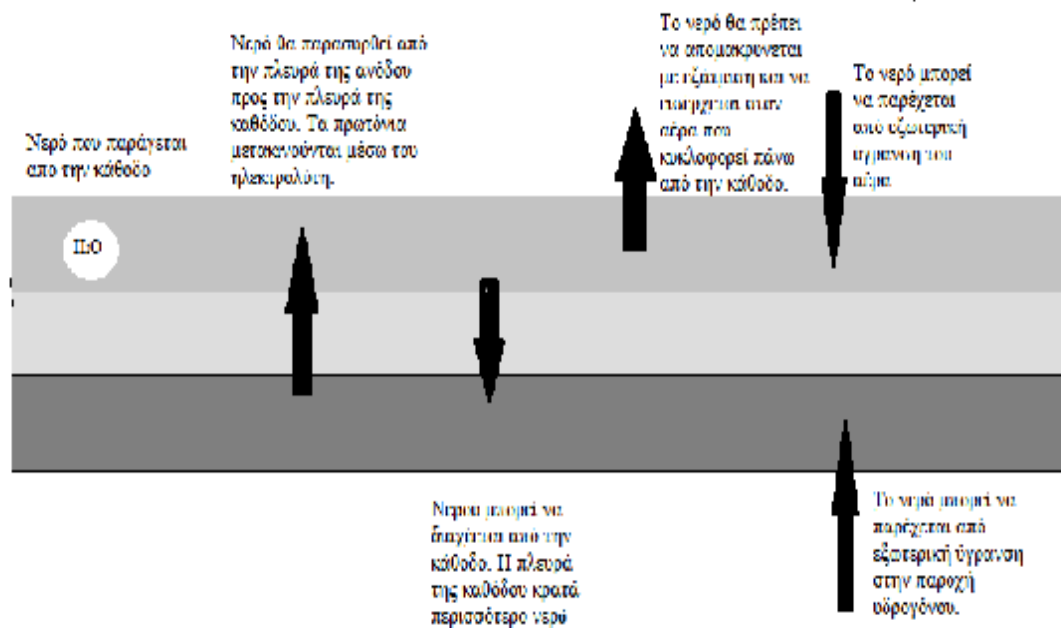
Αυτή η ευτυχής κατάσταση μπορεί να επιτευχθεί κάποιες φορές, αλλά χρειάζεται ένα καλό σχέδιο μηχανικής για να τη φέρει σε πέρας. Αυτές είναι μερικές επιπλοκές. Μια είναι ότι κατά το χειρισμό των κυψελών τα H^+ ιόντα που κινούνται από την άνοδο στην κάθοδο βγάζουν μόρια νερού μαζί τους. Αυτή η διαδικασία αποκαλείται κάποιες φορές ηλεκτρο-σμοτική τροχοπέδη. Ένα κοινός τρόπος για να λύσουμε αυτά τα προβλήματα είναι να υγράνουμε τον αέρα, το υδρογόνο ή και τα δύο, πριν να μουν στην κυψέλη καυσίμου.

Ακόμα μια επιπλοκή είναι ότι η ισορροπία του νερού μέσα στον ηλεκτρολύτη πρέπει να είναι σωστή καθ' ολοκληρίαν στην κυψέλη. Στην πράξη, κάποια κομμάτια ίσως να είναι ακριβώς σωστά, άλλα πάρα πολύ ξηρά και άλλα πλημμυρισμένα. Ένα προφανές παράδειγμα αυτού μπορεί να ειπωθεί αν σκεφτούμε τον αέρα που περνάει μέσω της κυψέλης καυσίμου. Μπορεί να μπει στην κυψέλη αρκετά ξηρός, αλλά μέχρι τη στιγμή να περάσει πάνω από κάποια ηλεκτρόδια μπορεί να είναι περίπου σωστός. Ωστόσο μέχρι εκείνη τη στιγμή που έχει φτάσει στην έξοδο μπορεί να είναι τόσο κορεσμένο που δεν μπορεί να στεγνώσει καθόλου περισσευούμενο νερό. Προφανώς, αυτό είναι περισσότερο πρόβλημα όταν σχεδιάζουμε μεγαλύτερες κυψέλες και στοίβες.

Οι διαφορετικές κινήσεις του νερού προβάλλονται στο Σχήμα 3.10. Ευτυχώς, όλες αυτές οι κινήσεις νερού είναι προβλέψιμες και ελεγχόμενες. Ξεκινώντας από την κορυφή του Σχήματος 3.10, η παραγωγή νερού και η τροχοπέδη του νερού είναι και τα δύο άμεσα αναλογικά με το ρεύματα. Η εξάτμιση του νερού μπορεί να προβλεφθεί. Η πίσω διάχυση του νερού από την κάθοδο στην άνοδο εξαρτάται από το πάχος της μεμβράνης του ηλεκτρολύτη και τη σχετική υγρασία κάθε πλευράς. Τελικά, αν εξωτερική υγραποίηση των αντιδρώντων αερίων χρησιμοποιείται πριν την είσοδο στην κυψέλη καυσίμου, αυτή είναι μια διαδικασία που μπορεί να ελεγχθεί.

3.4.2. Ροή αέρα και εξάτμιση νερού.

Εκτός από την ειδική περίπτωση της κυψέλης καυσίμου PEM που προμηθεύεται με καθαρό οξυγόνο, είναι παγκοσμίως η πρακτική να μετακινεί το παραγόμενο νερό χρησιμοποιώντας τον αέρα δια μέσω της κυψέλης. Ο αέρας θα τροφοδοτείται επίσης πάντα δια μέσω της κυψέλης σε ένα ρυθμό γρηγορότερο από εκείνο που χρειαζόταν μόνο για να προμηθεύσει το απαραίτητο οξυγόνο. Αν τροφοδοτούνταν στον ακριβώς στοιχειομετρικό ρυθμό, έπειτα θα υπήρχαν πολύ σπουδαίες απώλειες συγκέντρωσης.



Σχήμα 3.10: Οι διαφορετικές κινήσεις του νερού προς, μέσα και από τον ηλεκτρολύτη μιας κυψέλης καυσίμου PEM.

Αυτό είναι λόγω του ότι ο εξερχόμενος αέρας θα ήταν εντελώς εξαντλημένος από οξυγόνο. Στην πράξη, η στοιχειομετρία (λ) θα είναι τουλάχιστον 2. Προβλήματα ορθώνονται επειδή το φαινόμενο ξηρασίας του αέρα είναι τόσο μη- γραμμικό στη σχέση του με τη θερμοκρασία. Για να το καταλάβουμε, πρέπει να εξετάσουμε την ακριβή σημασία και τις ποσοτικές επιδράσεις των όρων όπως σχετική υγρασία, περιεχόμενο νερό και κορεσμένη πίεση ατμού.

Όταν εξετάζουμε το φαινόμενο της συγκέντρωσης οξυγόνου, οι τμηματικές πιέσεις των ποικίλων αερίων όπου αποτελούν αέρα δόθηκαν. Σ' αυτό το σημείο αγνοήσαμε το γεγονός ότι ο αέρας περιέχει ατμό νερού. Το κάναμε αυτό επειδή το σύνολο του ατμού του νερού μέσα στον αέρα ποικίλλει πολύ, εξαρτώμενος από τη θερμοκρασία, τοποθεσία, συνθήκες καιρού και άλλους παράγοντες.

Ένας ευθύς τρόπος μέτρησης και περιγραφής του συνόλου του ατμού του νερού μέσα στον αέρα είναι να δώσει την αναλογία του νερού σε άλλα αέρια, τα άλλα αέρια όντας άζωτο, οξυγόνο, αργό, διοξείδιο του άνθρακα και άλλα που σχηματίζουν ξηρό αέρα. Αυτή η ποσότητα είναι ποικίλλως γνωστή ως η αναλογία υγρασίας, απόλυτη υγρασία, ή ειδική υγρασία και ορίζεται ως:

$$\text{Αναλογία υγρασίας: } w = \frac{m_w}{m_a} \quad [3.1]$$

όπου m_w είναι η μάζα του παρόντος νερού μέσα στο δείγμα του μείγματος και m_a είναι η μάζα του ξηρού αέρα. Η συνολική μάζα του αέρα είναι $m_w + m_a$.

Αυτό δε δίνει μια πολύ καλή ιδέα του φαινομένου ξηρασίας ή της “αίσθησης” του αέρα. Ζεστός αέρας, με αρκετό περιεχόμενο νερό, μπορεί να μοιάζει πολύ ξηρός και πράγματι έχει μια πολύ ξηραντική επίδραση. Από την άλλη μεριά, παγωμένος αέρας, με ένα χαμηλό περιεχόμενο νερό, μπορεί να μοιάζει πολύ υγρός. Αυτό οφείλεται στην αλλαγή στην κορεσμένη πίεση ατμού του ατμού του νερού.

Η κορεσμένη πίεση ατμού είναι η τμηματική πίεση του νερού όταν ένα μείγμα αέρα και υγρού νερού είναι σε ισορροπία, ο ρυθμός εξάτμισης ισούται με το ρυθμό της συμπύκνωσης. Όταν ο αέρας δεν μπορεί να συγκρατήσει πια άλλο ατμό νερού, είναι κορεσμένος.

Ο αέρας που δεν έχει επιδράσεις ξηρασίας, δε θα είναι ικανός να συγκρατήσει άλλο πια νερό, θα μπορούσε λογικά να ειπωθεί ότι είναι πλήρως υγροποιημένος. Αυτή η κατάσταση επιτυγχάνεται όταν $P_w = P_{sat}$, όπου P_w είναι η τμηματική πίεση του νερού και P_{sat} , είναι η κορεσμένη πίεση ατμού του νερού. Ορίζουμε τη σχετική υγρασία ως το λόγο αυτών των δύο πιέσεων:

$$\text{Σχετική υγρασία: } j = \frac{P_w}{P_{sat}} \quad [3.2]$$

Τυπικές σχετικές υγρασίες ποικίλλουν από περίπου 0.3 (ή 30%) στις υπέρ-ξηρές συνθήκες της ερήμου Σαχάρα σε περίπου 0.7 (ή 70%) στη Νέα Υόρκη σε μια μέση ημέρα. Πολύ σημαντικό είναι το γεγονός ότι το φαινόμενο ξηρασίας του αέρα, ή ο ρυθμός της εξάτμισης του νερού, είναι άμεσα αναλογικό στη διαφορά ανάμεσα στην τμηματική πίεση νερού P_w και την κορεσμένη πίεση ατμού P_{sat} .

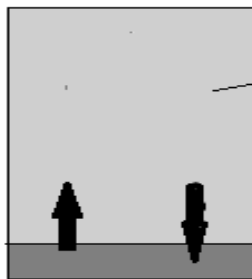
Η αιτία της επιπλοκής για τις κυψέλες καυσίμου PEM είναι ότι η κορεσμένη πίεση ατμού ποικίλλει με θερμοκρασία με ένα υψηλά μη- γραμμικό τρόπο το P_{sat} αυξάνει όλο και περισσότερο γρήγορα σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η κορεσμένη πίεση ατμού για ένα πεδίο θερμοκρασιών έχει δοθεί στον Πίνακα 3.1.

Το αποτέλεσμα της γρήγορης ανύψωσης σε P_{sat} είναι ότι ο αέρας μπορεί να ξηραίνονται μόνο μέτρια, ας πούμε 70% σχετική υγρασία, σε περιβάλλουσα θερμοκρασία περιβάλλοντος, μπορεί να ξηραίνεται άγρια όταν ζεσταθεί σε περίπου 60° C. Για παράδειγμα, για τον αέρα στους 20° C, σχετική υγρασία 70%, η πίεση του ατμού του νερού μέσα στο μείγμα είναι:

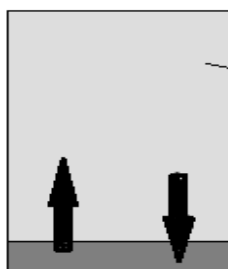
$$P_w = 0.70 \times P_{sat} = 0.70 \times 2.338 = 1.64 \text{ kPa}$$

Αν αυτός ο αέρας είναι έπειτα ζεσταμένος στους 60° C σε σταθερή πίεση, χωρίς την προσθήκη νερού, έπειτα το P_w δε θα αλλάξει, και άρα η νέα σχετική υγρασία θα είναι:

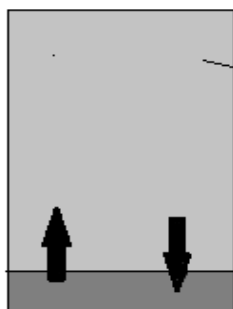
$$\text{Σχετική υγρασία: } j = \frac{P_w}{P_{sat}} = \frac{1.64}{19.94} = 0.08 = 8\%$$



Μείγμα νερού-αέρα. Η μερική πίεση του υδρατμού είναι ίση με την πίεση του κορεσμένου ατμού. Επομένως υπάρχει ισορροπία. η περιεκτικότητα σε νερό του αέρα δεν αλλάζει, είναι κορεσμένη και δεν μπορεί να πάρει τίποτα



Μείγμα νερού-αέρα. Η μερική πίεση του υδρατμού είναι μικρότερη από την πίεση κορεσμένου ατμού. Το νερό θα εξατμίζεται πιο γρήγορα από κάθε συμπύκνωση και το ποσοστό που εξατμίζεται είναι ανάλογο προς την διαφορά μεταξύ της πίεσης κορεσμένου ατμού και την μερική πίεση του νερού



Μείγμα νερού-αέρα. Η μερική πίεση του υδρατμού είναι μεγαλύτερη από την πίεση των κεκορεσμένων ατμών. Στην περίπτωση αυτή το ποσοστό της συμπύκνωσης υπερβαίνει το ποσοστό της εξάτμισης. Η συμπύκνωση κανονικά θα παρατηρηθεί επί του τοιχώματος του δοχείου. επίσης ο ρυθμός της συμπύκνωσης θα είναι ανάλογος της διαφοράς μεταξύ της μερικής πίεσης του υδρατμού και της πίεσης των κεκορεσμένων ατμών

Σχήμα 3.11 Διάγραμμα για να εξηγήσουμε την κορεσμένη πίεση ατμού

T °C	ΠΙΕΣΗ ΚΕΚΟΡΕΣΜΕΝΟΥ ΑΤΜΟΥ (KPa)
15	1.705
20	2.338
30	4.246
40	7.383
50	12.350
60	19.940
70	31.190
80	47.390
90	70.130

Πίνακας 4.1: Η κορεσμένη πίεση ατμού του νερού σε επιλεγμένες θερμοκρασίες.

Αυτό είναι πολύ ξηρό, πολύ πιο ξηρό από την έρημο Σαχάρα για παράδειγμα, για κάθε φ είναι τυπικά περίπου 30%. Αυτό θα είχε μια καταστροφική επίδραση στις μεμβράνες πολυμερή ηλεκτρολύτη, οι οποίες δεν στηρίζονται μόνο εξολοκλήρου πάνω σε ένα υψηλό περιεχόμενο νερό αλλά είναι επίσης πολύ λεπτές και τόσο επιρρεπείς σε γρήγορη ξήρανση.

Ένας άλλος τρόπος περιγράφοντας το περιεχόμενο νερό που θα πρέπει να αναφερθεί είναι το σημείο δρόσου. Αυτή είναι η θερμοκρασία στην οποία ο αέρας θα έπρεπε να ψυχθεί για να φτάσει τον κορεσμό. Για παράδειγμα, αν η τμηματική πίεση του νερού σε ένα δείγμα αέρα είναι 12.35 kPa το σημείο δροσιάς θα ήταν 50° C. (Πίνακας 3.1)

Είναι απαραίτητο κάποιες φορές να υγραίνουμε τα αέρια που πηγαίνουν μέσα σε μια κυψέλη καυσίμου. Για να το κάνουμε αυτό με ελεγχόμενο τρόπο ίσως να είναι σημαντικό να υπολογίσουμε τη μάζα του νερού που είναι να προστεθεί στον αέρα για να επιτύχουμε μια σειρά υγρασίας σε κάθε πίεση και θερμοκρασία. Για να υπάρξει τέτοια εξίσωση, χρειάζεται να σημειώσουμε ότι η μάζα κάθε είδους μέσα σε ένα μείγμα είναι ανάλογη με το προϊόν της μοριακής μάζας και την τμηματική πίεση. Η μοριακή μάζα του νερού είναι 18. Η μοριακή μάζα του αέρα συνήθως θεωρείται ότι είναι 28.97. Άρα, χρησιμοποιώντας την εξίσωση 3.1 μπορούμε να πούμε ότι:

$$w = \frac{m_w}{m_a} = \frac{18 \times P_w}{28,97 \times P_a} = 0.622 \frac{P_w}{P_a}$$

Η τμηματική πίεση του ξηρού αέρα P_a δεν είναι συνήθως γνωστή, μόνο η συνολική πίεση P . Και

$$P = P_a + P_w \therefore P_a = P - P_w$$

άρα

$$m_w = 0.622 \frac{P_w}{P - P_w} m_a \quad [3.3]$$

Η πίεση του ατμού του νερού P_w θα βρεθεί χρησιμοποιώντας την επιθυμητή υγρασία και τη θερμοκρασία, από τον Πίνακα 3.1.

Αυτή η εξίσωση θα είναι κανονικά χρησιμοποιούμενη μέσα στη μορφή μάζα ανά δευτερόλεπτο. Πάρα πολύ σημαντικό σημείο που η μάζα του χρειαζόμενου νερού είναι αντιστρόφως ανάλογη στη συνολική πίεση αέρα P . Τα συστήματα υψηλότερης πίεσης απαιτούν λιγότερο προστιθέμενο νερό για να πετύχουν την ίδια υγρασία.

3.4.3. Υγρασία του αέρα PEMFC.

Η υγρασία του αέρα σε ένα PEMFC πρέπει να είναι προσεχτικά ελεγχόμενη. Ο αέρας πρέπει να είναι αρκετά ξηρός να εξατμίσει το παραγόμενο νερό, αλλά όχι τόσο ξηρός που να

το ξηράνει πάρα πολύ – είναι ουσιαστικό που η μεμβράνη ηλεκτρολύτη συγκρατεί ένα υψηλού περιεχομένου νερό. Η υγρασία θα πρέπει να είναι περίπου πάνω από το 80% για να προλάβει την υπερβολική ξήρανση, αλλά πρέπει να είναι παρακάτω από το 100%, ή υγρό νερό θα συλλέγεται στα ηλεκτρόδια.

Η υψηλότερη ροή αέρα θα μειώσει προφανώς την υγρασία, καθώς θα αυξήσει την θερμοκρασία. Ευτυχώς, δεν είναι πολύ δύσκολο να προκύψει μια απλή φόρμουλα, για την υγρασία του αέρα εξόδου μιας κυψέλης καυσίμου.

Η τμηματική πίεση ενός αερίου είναι ανάλογη με τον αριθμό μορίων αυτού του αερίου μέσα στο μείγμα, το μοριακό κλάσμα. Αν εξετάσουμε το αέριο εξόδου της κυψέλης καυσίμου, έπειτα μπορούμε να πούμε ότι:

$$P_w / P_{exit} = \text{αριθμός μορίων νερού} / \text{συνολικός αριθμός μορίων}$$

$$\frac{P_w}{P_{exit}} = \frac{\dot{n}_w}{\dot{n}_w + \dot{n}_{O_2} + \dot{n}_{rest}} \quad [3.4]$$

Όπου: \dot{n}_w είναι ο αριθμός των moles νερού που εγκαταλείπει την κυψέλη ανά δευτερόλεπτο,

\dot{n}_{O_2} είναι ο αριθμός των moles οξυγόνου που εγκαταλείπει την κυψέλη ανά δευτερόλεπτο,

\dot{n}_{rest} είναι ο αριθμός των moles του περιεχομένου του αέρα “μη-Οξυγόνου” ανά δευτερόλεπτο,

P_w είναι η πίεση ατμού του νερού και

P_{exit} είναι το σύνολο της πίεσης του αέρα στην έξοδο της κυψέλης καυσίμου .

Μπορούμε να υποθέσουμε ότι όλο το παραγόμενο νερό μετακινείται από την προμήθεια αέρα καθόδου – δεν υπάρχει συνήθως άλλος τρόπος μετακίνησή του. Έτσι μπορούμε να γράψουμε:

$$\dot{n}_w = \frac{P_e}{2V_c F}$$

Και από την εξίσωση η οποία δίνει το ρυθμό χρήσης του οξυγόνου, μπορούμε να πούμε ότι:

$$\dot{n}_{O_2} = \text{ρυθμός τροφοδοσίας } O_2 - \text{ρυθμός χρήσης } O_2$$

Άρα

$$\dot{m}_{O_2} = (I - 1) \frac{P_e}{4V_c F}$$

Εδώ το λ είναι ο αέρας στοιχειομετρίας. Ο ρυθμός ροής εξόδου του “μη - οξυγόνου” περιεχόμενου του αέρα είναι ο ίδιος όπως ο ρυθμός ροής εισόδου - αυτά τα αέρια απλά περνούν δια μέσω της κυψέλης. Αυτά τα “μη- οξυγόνα” περιεχόμενα ανέρχονται στο 79%. Αυτό θα είναι μεγαλύτερο από το μοριακό ρυθμό ροής οξυγόνου από την αναλογία $0.79/0.21 = 3.76$. Άρα:

$$\dot{m}_{rest} = 3.76 \times I \frac{P_e}{4V_c F}$$

Υποκαθιστώντας αυτές τις τρεις εξισώσεις μέσα στην εξίσωση 3.4 δίνει

$$\begin{aligned} \frac{P_w}{P_{rest}} &= \frac{\frac{P_e}{2V_c F}}{\frac{P_e}{2V_c F} + (I - 1) \frac{P_e}{4V_c F} + 3.76I \frac{P_e}{4V_c F}} \\ &= \frac{2}{2 + (I - 1 + 3.76I)} = \frac{2}{1 + 4.76I} \end{aligned}$$

Και έτσι έχουμε :

$$P_w = \frac{0.420 P_{exit}}{I + 0.210} \quad [3.5]$$

Αυτή η εντυπωσιακά απλή φόρμουλα δείχνει ότι η πίεση ατμού του νερού στην έξοδο εξαρτάται, αρκετά απλά, από τον αέρα στοιχειομετρίας και τον αέρα πίεσης στην έξοδο P_{exit} . Σε αυτή την απόρροια, αγνοήσαμε κάθε ατμό νερού στον είσοδο αέρα έτσι αυτή η φόρμουλα μας δίνει την κατάσταση χειρότερης περίπτωσης, με ξηρή είσοδο αέρα.

Ας υποθέσουμε ότι έχουμε μια κυψέλη καυσίμου που λειτουργεί με μια έξοδο πίεσης αέρα του 1.1 bar (110=kPa), ελαφρώς πάνω από την πίεση αέρα. Η θερμοκρασία της κυψέλης

είναι 70°C και ο στοιχειομετρικός αέρας είναι 2. Ο αέρας εισόδου είναι χαμηλής υγρασίας και ψυχρής, άρα κάθε νερό εισόδου μπορεί να αγνοηθεί. Η εξίσωση 3.5 μας λέει ότι:

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

Αναφερόμενοι στον Πίνακα 4,1 και χρησιμοποιώντας την εξίσωση 3.2, μπορούμε να δούμε ότι η σχετική υγρασία του αέρα εξόδου είναι:

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

Αυτό θα μπορούσε να κριθεί πάρα πολύ ξηρό και θα απαιτούσε προσοχή. Η κυψέλη θα μπορούσε να φτιαχτεί πιο υγρή από:

- Χαμηλώνοντας τη θερμοκρασία, η οποία θα αυξάνει τις απώλειες,
- Χαμηλώνοντας το ρυθμό ροής του αέρα και από δω και στο εξής το λ, που θα μπορούσε να γίνει λίγο, αλλά θα μείωνε την επιτέλεση της καθόδου
- Αυξάνοντας την πίεση, η οποία θα έπαιρνε περισσότερη ενέργεια για να λειτουργήσει το συμπιεστή

Καμία από αυτές τις λύσεις δεν είναι ιδιαίτερα ελκυστική. Άλλη μια εναλλακτική είναι η συμπύκνωση ή αλλιώς ανάκτηση του νερού από την έξοδο αερίου και η χρήση του για να υγραποιήσει τον αέρα εισόδου. Αυτό έχει μια προφανή ποιμή του έξτρα εξοπλισμού, μέγεθος και κόστος αλλά δικαιολογείται πάντα από την αύξηση στην απόδοση που είναι δυνατό. Εάν το περιεχόμενο νερό της εισόδου αέρα δεν είναι αμελητέα, μπορεί να δειχθεί ότι η είσοδος πίεσης ατμού του νερού δίνεται από την φόρμουλα:

$$P_w = \frac{(0.420 + \Psi I) P_{exit}}{(1 + \Psi) I + 0.210} \quad [3.6]$$

όπου Ψ είναι ένας συντελεστής του οποίου η τιμή έχει δοθεί από την απλή εξίσωση:

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

Εδώ το P_{in} είναι το συνολική πίεση εισόδου αέρα, το οποίο θα είναι συνήθως λίγο μεγαλύτερο από το P_{exit} και το P_{Win} είναι η πίεση ατμού του νερού στην είσοδο.

Με τις εξισώσεις 3.5 και 3.6 τώρα έχουμε τα μέσα για να εξετάσουμε σωστά τους διαφορετικούς τρόπους λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου PEM, έτσι ώστε ο αέρας δεν είναι πάρα πολύ υγρό ή πάρα πολύ ξηρό.

3.4.4. Λειτουργώντας τις καύσιμες κυψέλες PEM χωρίς έξτρα υγραποίηση.

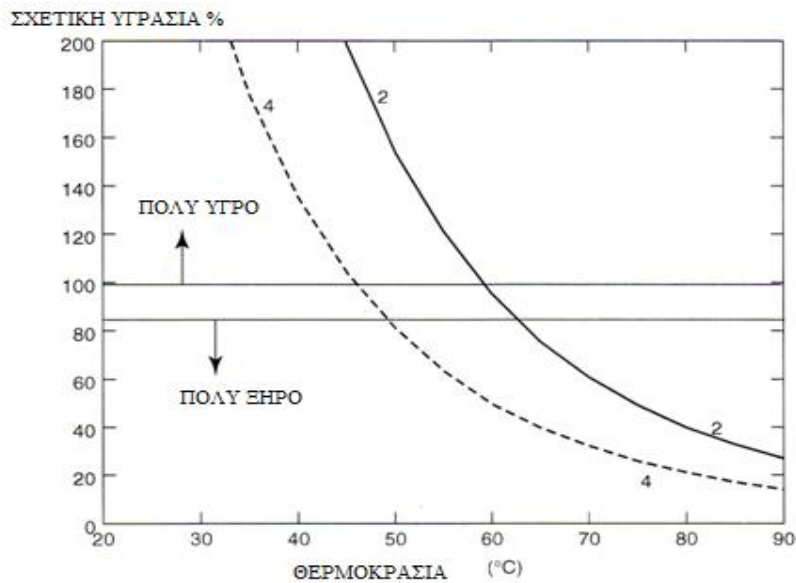
Στο παράδειγμα που δόθηκε σε προηγούμενη ενότητα, η έξοδος αέρα από μια κυψέλη καυσίμου ήταν πάρα πολύ ξηρή. Διαλέγοντας κατάλληλες θερμοκρασίες και ρυθμούς ροής αέρα, είναι πιθανό να λειτουργήσουμε μια κυψέλη καυσίμου PEM που δεν στεγνώνει πάρα πολύ χωρίς τη χρήση καμίας έξτρα υγραποίησης.

Μπορούμε να βρούμε αυτές τις συνθήκες χρησιμοποιώντας την εξίσωση 3.5 (ή 3.6), μαζί με την κορεσμένη πίεση ατμού που πάρθηκε από τον Πίνακα 3.1. Αυτό μας δίνει την υγρασία εξόδου του αέρα σε διαφορετικές θερμοκρασίες και ρυθμούς ροής του αέρα. Τα γραφήματα της υγρασίας και οι στοιχειομετρίες του αέρα του 2 και του 4 προβάλλονται στο Σχήμα 3.12 για μια κυψέλη που λειτουργεί σε 100kPa (1bar).

Κάποιες επιλεγμένες τιμές δίνονται επίσης στον Πίνακα 3.2. Μπορεί γρήγορα να ειπωθεί ότι για τις περισσότερες συνθήκες λειτουργίας η κυψέλη καυσίμου θα είναι είτε πάρα πολύ υγρή ή πάρα πολύ ξηρή. Ωστόσο, οι σωστές συνθήκες δεν είναι αδύνατον να βρεθούν.

Οι υγρασίες είναι χαμηλότερες σε μεγαλύτερη ροή αέρα. Επίσης, σε υψηλότερες θερμοκρασίες η σχετική υγρασία πέφτει απότομα. Αν η σχετική υγρασία της εξόδου αέρα είναι πολύ λιγότερη από 100%, τότε η επίδραση θα είναι για να στεγνώσει η κυψέλη και για να σταματήσει το PEM να δουλεύει.

Αυτό μπορεί να είναι προφανές, αλλά θυμηθείτε ότι αυτοί οι αριθμοί υπολογίζονται υποθέτοντας ότι όλο το παραγόμενο νερό εξατμίζεται. Σε αυτές τις συνθήκες, αν ο αέρας εξόδου είναι ακόμα λιγότερος από 100% από η σχετική υγρασία έπειτα η κυψέλη καυσίμου έχει δώσει ότι έχει να δώσει, και ακόμα ο αέρας θέλει περισσότερο. Πρέπει ωστόσο να θυμόμαστε ότι οι συνθήκες στην είσοδο θα είναι ακόμα πιο αποξηραντικές.



Σχήμα 3.12: Ένα γράφημα σχετικής υγρασίας έναντι της θερμοκρασίας για τον αέρα εξόδου μιας κυψέλης καυσίμου PEM με αέρα στοιχειομετρίας του 2 και 4. Η είσοδος αέρα υποτίθεται ότι είναι στεγνή και η συνολική πίεση είναι 1 bar.

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

Πίνακας 3.2: Σχετικές υγρασίες αέρα εξόδου σε επιλεγμένες θερμοκρασίες και στοιχειομετρίες. Σε αυτήν την περίπτωση ο αέρας εισόδου υποτίθεται ότι είναι στους 20° C και 70% σχετικής υγρασίας. Τα κενά είναι όπου η σχετική υγρασία είναι παράλογα υψηλή ή χαμηλή. (Τα νούμερα είναι για την έξοδο πίεσης του αέρα του 1.0 bar).

Από την άλλη πλευρά, η σχετική υγρασία μεγαλύτερη από 100% είναι βασικά αδύνατη, και το ρεύμα αέρα θα περιέχει συμπυκνωμένα σταγονίδια νερού. Αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί με μετριοπάθεια με το νερό να φυσιέται προς τα έξω από τον αέρα. Αν η θεωρητική υγρασία είναι μεγαλύτερη από 100% τα ηλεκτρόδια θα πλημμυρίσουν. Το αποτέλεσμα αυτού του εξαναγκασμού διπλής κατεύθυνσης είναι μια αρκετά στενή λωρίδα συνθηκών λειτουργίας. Ωστόσο, αν μείνουμε παρακάτω περίπου στους 60° C, έπειτα θα υπάρξει ένας ρυθμός αέρα που θα δώσει μια κατάλληλη υγρασία, που είναι, γύρω στο 100%. Κάποιες από αυτές τις συνθήκες προβάλλονται στον Πίνακα 3.2.

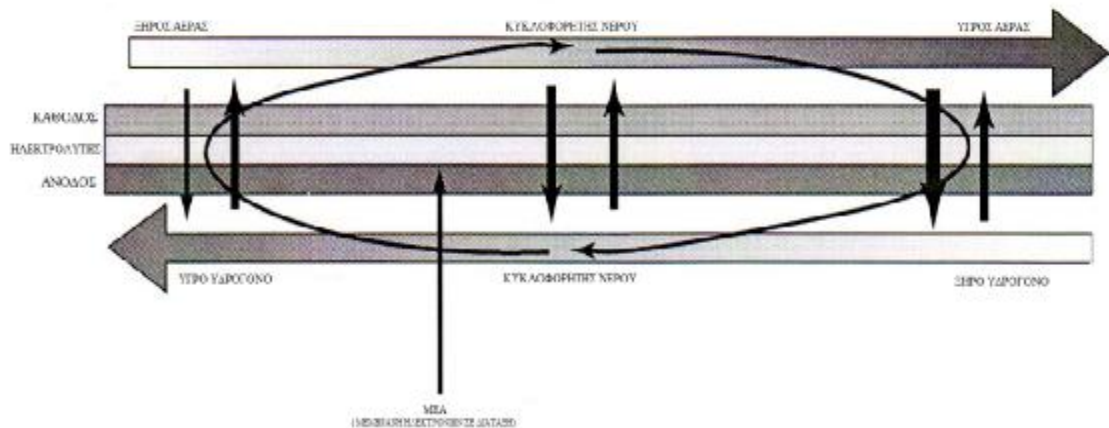
Ένα πάρα πολύ σημαντικό σημείο από το Σχήμα 3.12 και τον Πίνακα 3.2 είναι ότι στις θερμοκρασίες πάνω από τους περίπου 60° C, η σχετική υγρασία της εξόδου αέρα είναι παρακάτω ή αρκετά παρακάτω από 100% σε όλες τις λογικές τιμές στοιχειομετρίας. (Αν το λ είναι λιγότερο από 2, τότε η συγκέντρωση οξυγόνου θα είναι πολύ χαμηλή για τις κυψέλες κοντά στην έξοδο ροής αέρα.) Αυτό οδηγεί στο σημαντικό συμπέρασμα ότι η έξτρα υγραποίηση των αντιδρώντων αερίων είναι ουσιαστική μέσα στη λειτουργία κυψελών καυσίμου PEM περίπου πάνω από τους 60° C. Αυτό έχει επιβεβαιωθεί από τη γενική εμπειρία χρηστών της κυψέλης καυσίμου PEM.

Αυτό το χαρακτηριστικό κάνει για δυσκολίες διαλέγοντας την καλύτερη θερμοκρασία λειτουργίας για ένα PEMFC. Όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία, τόσο καλύτερη είναι η απόδοση, κυρίως επειδή η υπέρταση της καθόδου μειώνεται. Ωστόσο, μια φορά πάνω από τους 60° C τα προβλήματα υγραποίησης αυξάνουν και το έξτρα βάρος και κόστος του εξοπλισμού υγραποίησης μπορεί να ξεπεράσει τις οικονομίες που προέρχονται από μια μικρότερη και ελαφρύτερη κυψέλη καυσίμου.

Το κλειδί για να λειτουργήσει μια κυψέλη καυσίμου χωρίς εξωτερική υγραποίηση είναι να ρυθμίσουμε την στοιχειομετρία του αέρα ώστε η σχετική υγρασία της εξόδου αέρα είναι περίπου 100% και να διασφαλίσουμε ότι ο σχεδιασμός της κυψέλης είναι τέτοιος που το νερό εξισορροπείται μέσα στην κυψέλη. Οι ροές αέρα και υδρογόνου είναι σε αντίθετες κατεύθυνσης κατά μήκος του ΜΕΑ.

Η ροή του νερού από την άνοδο στην κάθοδο είναι η ίδια σε όλα τα μέρη, όπως είναι η «ηλεκτρο-οσμωτική τροχοπέδη» και είναι άμεσα αναλογική με το ρεύμα. Η πίσω διάχυση από την κάθοδο στην άνοδο ποικίλλει, αλλά αποζημιώνεται από την κυκλοφορία αερίου. Άλλες βοήθειες σε μια ακόμα διαδεδομένη υγρασία είναι στενά ηλεκτρόδια και παχύτερα στρώματα διάχυση αερίου, που συγκρατούν περισσότερο νερό.

Ένα κλειδί για να διορθώσουμε την ισορροπία νερού της κυψέλης καυσίμου είναι ξεκάθαρα ο ρυθμός ροής αέρα και στο εξής στοιχειομετρία. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, ας πούμε 30° C, αυτό θα είναι περίπου $\lambda = 24$. Αυτό ίσως μοιάζει μια ευρέως υπερβολική ροή αέρα, αλλά στην πράξη δεν είναι. Ας πάρουμε το παράδειγμα του μικρού τύπου κυψέλης καυσίμου στα οποία εφαρμόζει αυτό το είδος τεχνικής.



Σχήμα 4.13: Κόντρα ροή των αντιδρώντων αερίων για να διαδώσουν την υγραποίηση.

Ο μικρότερος ανεμιστήρας από τον κατάλογο ενός σημαντικού κατασκευαστή έχει ένα ρυθμό ροής των 4.7 cfm (= $\text{ft}^3 \text{min}^{-1}$, ο κατασκευαστής είναι στις ΗΠΑ). Αν υποθέσουμε ότι μόνο 2.0 cfm αυτού του αέρα ρέει πραγματικά πάνω από τις καθόδους, και ότι η στοίβα λειτουργεί με μια μέση τάση κυψέλης των 0.6 V, τότε, χρησιμοποιώντας την εξίσωση (προσαρμοσμένο για cfm), βρίσκουμε ότι αυτή η ροή αέρα είναι κατάλληλη για μια κυψέλη καυσίμου της ισχύος:

$$P_e = \frac{0.6 \times 2.0}{3.57 \times 10^{-7} \times 24 \times 1795} = 78 \text{ watts}$$

Η ηλεκτρική ισχύς του ανεμιστήρα είναι μόλις 0.7 W, άρα η πολύ υψηλή στοιχειομετρία για την κυκλοφορία του αέρα προμηθεύεται χρησιμοποιώντας λιγότερο από 1% της ισχύος της κυψέλης καυσίμου. Αυτή είναι μια πολύ μετριοπαθής παρασιτική απώλεια ισχύος.

Εδώ φαίνεται ότι ακόμα κι αν ο ρυθμός του αέρα και η θερμοκρασία είναι σωστά ρυθμισμένα, έπειτα η άνυδρη κυψέλη μπορεί ακόμα να επιτελέσει περίπου 40% χειρότερα από μια ταυτόσημη κυψέλη με υγραποιημένα αντιδρώντα.

Αυτό είναι επειδή, αν και η γενική ισορροπία νερού μπορεί να είναι σωστή, θα υπάρξουν περιοχές μέσα στην κυψέλη, ιδιαίτερα κοντά στα σημεία εισόδου αερίου, όπου η υγρασία θα είναι πάρα πολύ χαμηλή. Έτσι, αν και μην έχοντας καμία υγρασία μειώνει πολύ την πολυπλοκότητα του συστήματος, το μέγεθος και το κόστος είναι αρκετά σπάνιο για τις κυψέλες καυσίμου PEM να μην χρησιμοποιούν μια από τις τεχνικές στην ενότητα που ακολουθεί.

3.4.5 Αρχές Εξωτερικής υγραποίησης.

Αν και έχουμε δει ότι μικρές κυψέλες καυσίμου μπορούν να λειτουργήσουν χωρίς επιπρόσθετη ή εξωτερική υγραποίηση, σε μεγαλύτερες κυψέλες αυτό γίνεται σπάνια. Θερμοκρασίες λειτουργίας πάνω από 60° C είναι επιθυμητές για να μειώσουμε τις απώλειες, ιδιαίτερα οι σταγόνες της τάση ενεργοποίησης καθόδου. Επίσης, βγάζει οικονομικό νόημα να λειτουργήσει η κυψέλη καυσίμου στη μέγιστη δυνατή πυκνότητα, ακόμα κι αν το έξτρα βάρος, η ένταση, το κόστος και η πολυπλοκότητα του συστήματος υγραποίησης λαμβάνονται υπόψιν. Με μεγαλύτερες κυψέλες, όλα αυτά είναι αναλογικά λιγότερο σημαντικά.

Η ανάγκη και η αξία της εξωτερικής υγραποίησης προβάλλεται χρησιμοποιώντας την εξίσωση 3.6 και παίρνοντας ένα παράδειγμα:

Μια κυψέλη καυσίμου λειτουργεί στους 90° C, μετριοπαθώς πιεσμένη, με μια είσοδο πίεσης, των 220 KPa και μια έξοδο πίεσης των 200 KPa. Θα υποθέσουμε ότι ο αέρας στοιχειομετρίας είναι 2, μια πολύ τυπική τιμή. Αν επίσης υποθέσουμε ότι η είσοδος είναι κανονικός αέρας στους 20° C και 70% σχετική υγρασία, τότε βάζοντας αριθμούς μέσα στην εξίσωση 3.6, με τιμές από τον Πίνακα 3.1, βρίσκουμε τα ακόλουθα:

- Η είσοδος πίεσης ατμού του νερού $P_{win} = 1.64$ kPa (Πίνακας 3.1 και εξίσωση 3.2).
- Έτσι ο όρος ψ στην εξίσωση 3.6 είναι 0.00751.
- Άρα, από την εξίσωση 3.6, η πίεση ατμού του νερού στην έξοδο είναι 39.1 kPa.
- Και άρα χρησιμοποιώντας τον Πίνακα 3.1 και την εξίσωση 3.2, η υγρασία του αέρα εξόδου είναι 56%.

Είναι πολύ πιο χαμηλό και αυτές οι συνθήκες θα στέγνωναν το PEM πολύ γρήγορα. Ωστόσο, αν ο αέρας εισόδου είναι ζεστός και υγρός, ας πούμε 80° C, σχετική υγρασία 90%, τότε οι τιμές γίνονται όπως τα ακόλουθα:

- Η πίεση ατμού του νερού εισόδου $P_{win} = 42.65$ kPa (Πίνακας 3.1 και εξίσωση 3.2).
- Έτσι ο όρος ψ στην εξίσωση 3.6 είναι 0.2405.
- Άρα, από την εξίσωση 3.6, η πίεση ατμού του νερού στην έξοδο είναι 66.96 kPa.
- Και άρα, χρησιμοποιώντας τον Πίνακα 3.1 και την εξίσωση 3.2 ο αέρας υγρασίας εξόδου είναι 95%.

Είναι μια λογική τιμή και δείχνει ότι είναι δυνατό να λειτουργήσουμε μια κυψέλη καυσίμου σε μια υψηλότερη θερμοκρασία (90° C σε αυτήν την περίπτωση) με έναν τρόπο που δεν προκαλεί το PEM για να στεγνώσει.

Το νερό προστίθεται να επιτύχει την απαραίτητη υγρασία του αντιδρώντος αέρα. Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση 3.3 για να υπολογίσουμε πόσο νερό χρειάζεται. Για παράδειγμα, αν η κυψέλη καυσίμου της προηγούμενης παραγράφου ήταν μια 10-kW κυψέλης, έπειτα χρησιμοποιώντας την εξίσωση βλέπουμε ότι ο ρυθμός ροής μάζας του ξηρού αέρα μέσα στην κυψέλη είναι:

$$\dot{m}_a = 3.57 \times 10^{-7} \times 2 \times \frac{10 \times 10^3}{0.65} = 0.0110 \text{ kgs}^{-1}$$

Η επιθυμητή πίεση ατμού του νερού είναι 42.7 kPa (εξίσωση 3.2 και Πίνακας 3.1). Η εξίσωση τότε γίνεται:

$$\dot{m}_w = 0.622 \times \frac{42.7}{220 - 42.7} \times 0.0110 = 0.0016 \text{ kgs}^{-1} = 1.6 \text{ gs}^{-1}$$

Αυτό το νερό χρειάζεται να προστεθεί στον αέρα. Ο ρυθμός είναι περίπου ισοδύναμος με 100 ml min^{-1} , ή 6 Lh^{-1} , και είναι οπωσδήποτε μια αξιόλογη εισαγωγή του νερού για να την αντιμετωπίσουμε. Το ζήτημα που χρειαζόταν να ζητηθεί είναι από πού θα έρθει αυτό το νερό.

Έχοντας το νερό ως μια έξτρα είσοδο στο σύστημα κυψέλης καυσίμου είναι προφανώς μη επιθυμητό- είναι αρκετά περίπλοκο χωρίς να έχουμε να εφοδιάσουμε νερό με τον τρόπο των ατμομηχανών. Το νερό πρέπει να εξαχθεί από την έξοδο αερίου της κυψέλης καυσίμου. Όλο αυτό το νερό που προστέθηκε στον αντιδρώντα αέρα μένει στον αέρα και εξέρχεται στην άλλη πλευρά. Επιπλέον, ο αέρας εξόδου κουβαλάει το παραγόμενο νερό από την αντίδραση.

Ο ρυθμός παραγωγής νερού για ένα 10kW κελί είναι:

$$9.34 \times 10^{-8} \times \frac{10 \times 10^3}{0.65} = 0.0014 \text{ kgs}^{-1}$$

Αυτό το νερό, συν το νερό που προστέθηκε στον αντιδρώντα αέρα, θα αφήσει την κυψέλη, κάνοντας ένα συνολικό ρυθμό νερού εξόδου:

$$0.0016 + 0.0014 = 0.003 \text{ kgs}^{-1}$$

Αυτά θα φύγουν όλα ως ατμός νερού, και σημαίνει ότι η συμπύκνωση ή το σύστημα διαχωρισμού του νερού στο μονοπάτι της εξόδου, ώστε μπορεί να ανακυκλωθεί για χρήση σε έναν υγραντήρα. Αυτή η μέθοδος τροφοδοσίας νερού μπορεί επίσης να διασφαλίσει την αγνότητα του νερού, που παρέχεται και το σύστημα να κρατιέται καθαρό. Το νερό που χρησιμοποιείται θα είναι ουσιαστικά αποσταγμένο νερό.

Πρωτού να κοιτάξουμε κάποιες από τις πρακτικότητες του πως υγροποιούνται τα αντιδρώντα, πρέπει να γίνουν τρεις απλές παρατηρήσεις.

- Πρώτα, δεν ισχύει συχνά η περίπτωση ότι μόνο αέρας υγραίνεται. Για να εξαπλώσουμε την υγρασία πιο ομαλά, κάποιες φορές το καύσιμο υδρογόνο υγραίνεται επίσης.
- Δεύτερον, η διαδικασία υγροποίησης περιλαμβάνει εξατμισμένο νερό μέσα στο εισερχόμενο αέριο. Αυτό θα παγώσει το αέριο, καθώς η ενέργεια για να κάνει το νερό να εξατμιστεί θα έρθει από τον αέρα. Σε πρεσαρισμένα συστήματα αυτό είναι θετικά βοηθητικό.
- Τρίτον, θα πρέπει να σημειώσουμε ότι οι ποσότητες του νερού που πρέπει να προστεθεί στον αέρα και τα πλεονεκτήματα σε όρους αύξησης υγρασίας, είναι όλα βελτιωμένα λειτουργώντας σε υψηλότερη πίεση.

3.4.6 Μέθοδοι εξωτερικής υγροποίησης.

Η μέθοδος που χρειάζεται να υγροποιήσουμε τα αντιδρώντα αέρια μιας κυψέλης καυσίμου είναι ένα από τα χαρακτηριστικά της κυψέλης καυσίμου PEM όπου καμία σταθερή δεν είχε ακόμα προκύψει και διαφορετικοί σχεδιαστές πειραματίζονται με διαφορετικές μεθόδους. Κυψέλες καυσίμου δεν είναι τα μόνα συστήματα όπου τα ρεύματα αερίου πρέπει να υγρανθούν και άρα η τεχνολογία που χρησιμοποιείται αλλού μπορεί συχνά να προσαρμοστεί.

Μια χρήσιμη περιοχή είναι η τεχνολογία κλιματισμού. Άλλη μια ανάλογη τεχνολογία είναι η υγροποίηση του αέρα που μπαίνει σε μια τετράχρονη μηχανή με βενζίνη. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται σε αυτές τις περιοχές, μαζί με άλλες που δημιουργήθηκαν ειδικά για κυψέλες καυσίμου, χρησιμοποιούνται. Οκτώ διαφορετικές μέθοδοι θα υπογραμμιστούν παρακάτω. Αυτές απεικονίζουν το πλάτος των δυνατοτήτων και την εφευρετικότητα των σχεδιαστών των κυψελών καυσίμου PEM.

Σε δοκιμαστικά εργαστηριακά συστήματα τα αντιδρώντα αέρια των κυψελών καυσίμου είναι υγροποιημένα κάνοντας τα φυσαλίδες δια μέσω του νερού, του οποίου η θερμοκρασία ελέγχεται. Αυτή η διαδικασία μπορεί να ονομαστεί διασκόρπισμα. Υποτίθεται γενικά ότι το σημείο δρόσου του αέρα είναι το ίδιο όπως η θερμοκρασία του νερού μέσα στο οποίο έχει

κοχλάσει, το οποίο ελέγχει απευθείας. Αυτό είναι καλό για πειραματική δουλειά, αλλά αυτό θα είναι σπάνια πρακτικό μέσα στο πεδίο.

Ένα από τα ευκολότερα για να ελέγξουμε είναι η άμεση έγχυση του νερού ως σπρέι . Αυτό έχει ένα επιπλέον πλεονέκτημα που θα παγώσει το αέριο, το οποίο θα είναι απαραίτητο αν έχει συμπιεστεί ή αν το καύσιμο αέριο έχει σχηματιστεί μεταρρυθμίζοντας κάποιο άλλο καύσιμο και είναι ακόμα ζεστό. Η μέθοδος περιλαμβάνει τη χρήση σε αντλίες για να πιέζει το νερό, και επίσης μια σωληνοειδής βαλβίδα για να ανοίγει και να κλείνει ο ψεκαστήρας. Είναι ωστόσο αρκετά ακριβό σε όρους εξοπλισμού και χρήσης παρασιτικής ενέργειας, είναι μια ώριμη τεχνολογία και είναι ευρέως χρησιμοποιούμενη, ειδικά σε μεγαλύτερα συστήματα κυψελών καυσίμου.

Μια άλλη μέθοδος χρησιμοποιεί μεταλλικό αφρό για να κάνει ένα είδος λεπτού σπρέι νερού για να υγράνουμε το νερό. Αυτό το σύστημα έχει το πλεονέκτημα που μόνο μια αντλία χρειάζεται για να κινήσει το νερό, το νερό εισάγεται τελικά στον αέρα με ένα παθητικό τρόπο.

Μια μέθοδος που έχει χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν, αλλά όχι τόσο πρόσφατα, έχει υπάρξει για να υγράνει το PEM άμεσα, περισσότερο από την υγροποίηση των αντιδρώντων αερίων. Τα φυτίλια κατασκευάζονται μέσα στο PEM, συνήθως ως μέρος του στρώματος διάχυσης αερίου. Αυτά τα φυτίλια βυθίζονται μέσα στο νερό και το οδηγούν άμεσα στο PEM. Το σύστημα είναι κάτι το αυτορυθμιζόμενο, καθώς καθόλου νερό δε θα είναι απορροφηθεί αν τα φυτίλια κορεστούν. Η δυσκολία είναι ότι προσθέτουν πάρα πολύ στο πρόβλημα της σφράγισης της κυψέλης- το φυτίλι θα είναι επίσης σε εύκολη πορεία εξόδου για αντιδρώντα αέρια. Η δυνατότητα ψύξης του εισερχόμενου αέρα είναι επίσης χαμένη με αυτή τη μέθοδο.

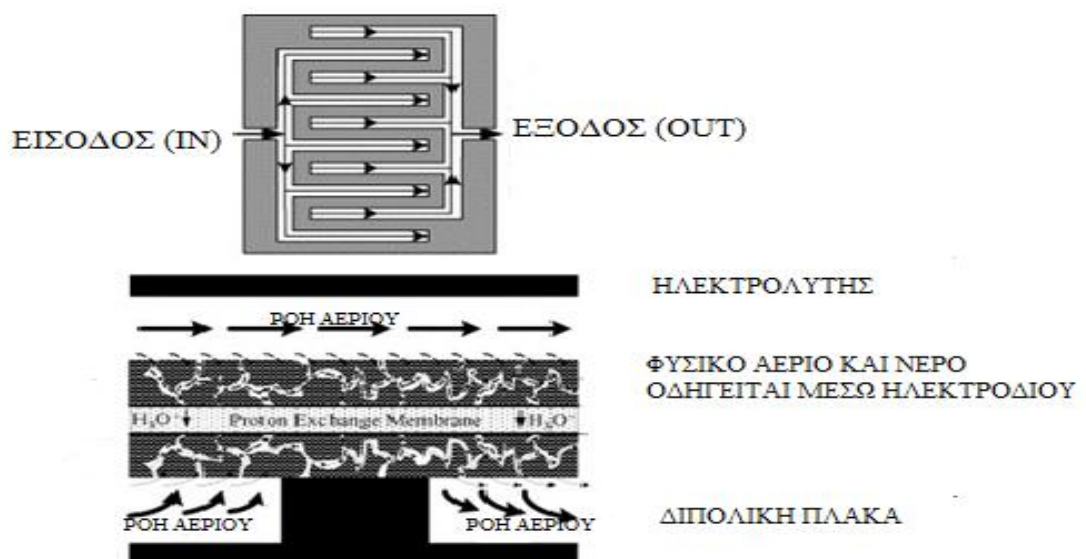
Μια ακόμα προσέγγιση είναι να κάνουμε έγχυση άμεσα νερό υγρό μέσα στην κυψέλη καυσίμου. Κανονικά αυτό θα οδηγούσε στην πλημμύρα ηλεκτροδίου και την παύση εργασίας της κυψέλης. Η τεχνική συνδυάζεται με μία διπολική πλάκα και ένα πεδίου ροής που αναγκάζει τα αντιδρώντα αέρια να φυσήξουν το νερό δια μέσω της κυψέλης και πάνω από ολόκληρο το ηλεκτρόδιο.

Η αρχή προβάλλεται στο Σχήμα 3.14. Το πεδίο ροής είναι το όνομα ενός καναλιού κομμένου μέσα στο διπολικό πιάτο που είναι η πορεία για το αντιδρών αέριο. Το πεδίο ροής που προβάλλεται στο Σχήμα 3.14 είναι σαν ένας λαβύρινθος χωρίς έξοδο. Το αέριο πιέζεται κάτω από το διπολικό πιάτο και μέσα στο ηλεκτρόδιο, που οδηγεί το νερό μαζί του. Αν το πεδίο ροής είναι καλά σχεδιασμένο, αυτό θα συμβεί γύρω από όλο το ηλεκτρόδιο. Καλά αποτελέσματα αναφέρονται για αυτή τη μέθοδο, αν και τα αντιδρώντα αέρια πρέπει να οδηγούνται σε πίεση δια μέσω της κυψέλης και της ενέργειας που χρησιμοποιείται για να το κάνει αυτό δεν είναι ξεκάθαρο, ούτε επίσης η φυσιολογική φθορά στα ηλεκτρόδια και η επίδραση στην μακροχρόνια επιτέλεση. Η πιθανότητα ψύξεως του εισερχόμενου αέρα έχει επίσης χαθεί με αυτή τη μέθοδο.

Όλα τα παραπάνω περιγραφόμενα συστήματα απαιτούν υγρό νερό για να λειτουργήσουν. Αυτό σημαίνει ότι η έξοδος αέρα πρέπει να αντιμετωπιστεί ώστε αρκετό από το περιεχόμενο νερό συμπυκνώνεται ως υγρό νερό, αποθηκεύεται, και έπειτα αντλείται για όπου χρειάζεται για τη διαδικασία υγροποίησης. Αυτό ξεκάθαρα προσθέτει στο μέγεθος του συστήματος, το κόστος και την πολυπλοκότητα.

Υπάρχουν κάποια συστήματα που χρησιμοποιούν το νερό στην έξοδο αερίου για να υγράνουν τον εισερχόμενο αέρα, αλλά χωρίς πραγματικά να τον συμπυκνώνουν ως υγρό νερό. Ένας τρόπος για να το κάνουμε αυτό είναι να χρησιμοποιήσουμε ένα περιστρεφόμενο κομμάτι υλικού που απορροφά το νερό. Είναι τοποθετημένο μέσα στο μονοπάτι της εξόδου αέρα και απορροφά νερό.

Περιστρέφεται έπειτα ώστε αυτό είναι το μονοπάτι της ξηρής εισόδου αέρα, ο οποίος θα το στεγνώσει εν μέρει τουλάχιστον. Αν το κομμάτι είναι φτιαγμένο στρογγυλό αυτό μπορεί να γίνει σε μια συνεχόμενη βάση συνεχόμενα μεταφέροντας το νερό από την έξοδο στην είσοδο αερίων. Αυτή η μέθοδος έχει το μειονέκτημα ότι θα είναι αρκετά ογκώδης και θα απαιτεί ενέργεια και έλεγχο για να λειτουργήσει.

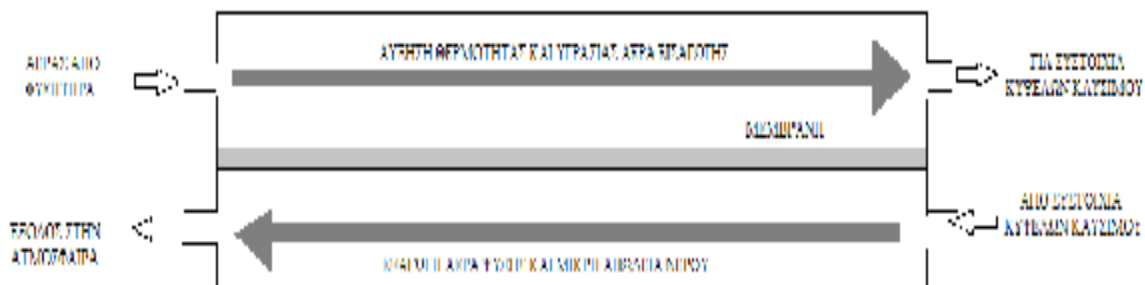


Σχήμα 3.14 Διαγράμματα που δείχνει την αρχή της υγροποίησης. Ερευνητές έφτιαξαν ένα ευφύες σύστημα που επίσης χρησιμοποιεί το νερό εξόδου να υγράνει χωρίς ένα χωριστό συμπυκνωτή, αντλία και δεξαμενή.

Ο ζεστός, υγρός αέρας που αφήνει την κυψέλη περνάει πάνω από τη μια πλευρά της μεμβράνης, όπου ψύχεται. Κάποιο από το νερό συμπυκνώνεται πάνω στη μεμβράνη. Το υγρό περνάει μέσα από τη μεμβράνη και εξατμίζεται από το ξηρότερο αέριο που μπαίνει μέσα στην κυψέλη στην άλλη πλευρά. Τέτοια μονάδα υγροποίησης μπορεί να ειπωθεί επάνω από το σύστημα κυψέλης καυσίμου.

Η μεμβράνη που χρησιμοποιείται μπορεί να είναι ακριβώς το ίδιο όπως ένας PEM ηλεκτρολύτης. Αυτό οδήγησε σε μια τροποποίηση αυτής της ιδέας, όπου μια μικρότερη εκδοχή περιλαμβάνεται σε κάθε μια κυψέλη. Το διπολικό πιάτο είναι έτσι σχεδιασμένο που έξτρα χώρος παρέχεται από κάθε μια κυψέλη. Αυτό έχει το σπουδαίο προσόν ότι η υγραποίηση του αέρα είναι ομαλά διαδεδομένη δια μέσω της κυψέλης. Αν μόνο στην είσοδο της κυψέλης καυσίμου, ή από κάθε κυψέλη αυτό το σύστημα δεν περιλαμβάνει κινούμενα μέρη.

Όλα έχουν την αρνητική τους πλευρά και αυτή η απλότητα σημαίνει ότι δεν υπάρχει τρόπος να το ελέγξουμε, όλοι οι μέθοδοι υγραποίησης που περιγράφονται μέχρι τώρα θα μπορούσαν να χρησιμοποιήσουν το νερό που αφήνει την κυψέλη να κάνει την υγραποίηση. Μια μέθοδος που δεν το κάνει αυτό θα πρέπει να αναφερθεί. Ο Watanabe (1996) έχει περιγράψει ένα σύστημα που αποκαλείται αυτό-υγραποίηση, όπου ο ηλεκτρολύτης, τροποποιείται, όχι μόνο για να διατηρήσει νερό. Η κατακράτηση αυξάνεται διαποτίζοντας τον ηλεκτρολύτη με μέρη πυρίτιο (SiO_2) και τιτάνιο (TiO_2) τα οποία είναι υδροσκοπικά υλικά. Οι νανοκρύσταλλοι πλατίνες είναι επίσης διαποτισμένοι μέσα στον ηλεκτρολύτη, το οποίο φτιάχνεται ιδιαίτερα λεπτό. Κάποιο υδρογόνο και οξυγόνο διαδίδονται μέσω του ηλεκτροδίου και, λόγω της καταλυτικής επίδρασης της πλατίνας, αντιδρούν, παράγοντας νερό. Αυτό φυσικά χρησιμοποιεί αξιόλογο αέριο υδρογόνου, αλλά είναι ισχυριζόμενο ότι η βελτιωμένη επιτέλεση του ηλεκτρολύτη δικαιολογεί αυτήν την παρασιτική απώλεια καυσίμου.



Σχήμα 3.15: Υγραποίηση του αντιδρώντος αέρα που χρησιμοποιεί τον αέρα εξόδου.

Η πραγματική μέθοδος που χρησιμοποιείται και η επέκταση της υγραποίησης θα ποικίλουν εξαρτώμενες από το μέγεθος της κυψέλης, την πίεση λειτουργίας, την αναζητούμενη ισορροπία ανάμεσα στην βέλτιστη απόδοση και απλότητα και η καύσιμη πηγή ανάμεσα σε άλλες μελέτες. Σε κάθε περίπτωση το πρόβλημα θα χρειαστεί προσεκτική σκέψη στο στάδιο σχεδίου. Σε μεγαλύτερα συστήματα, η έξτρα υγραποίηση των αντιδρώντων αερίων θα χρειαστεί να ελεγχθεί ενεργά.

3.5. Ψύξη κελιού καύσιμου PEM και παροχή αέρα.

3.5.1. Ψύξη που χρησιμοποιεί την παροχή καθοδικού αέρα.

Οι κυψέλες καυσίμου PEM δεν είναι, φυσικά, 100% αποδοτικές. Μετατρέποντας την ενέργεια υδρογόνου σε ηλεκτρισμό, οι αποδοτικότητες είναι κανονικά περίπου 50%. Αυτό σημαίνει ότι μια κυψέλη καυσίμου ισχύος X watt θα πρέπει να διαθέσει περίπου X watt θερμότητας. Η θερμότητα που παράγεται από μια κυψέλη καυσίμου, αν το παραγόμενο νερό εξατμίζεται εντός της κυψέλης, είναι:

$$\text{Ρυθμός θερμότητας} = P_e \left(\frac{1.25}{V_c} - 1 \right) \text{watts}$$

Με τον τρόπο που αυτή η πίεση απομακρύνεται εξαρτάται πάρα πολύ από το μέγεθος της κυψέλης καυσίμου. Με κυψέλες καυσίμου κάτω από 100W είναι πιθανό να χρησιμοποιήσουμε καθαρά μεταφερόμενο αέρα να ψύχει την κυψέλη και να παρέχει αρκετή ροή αέρα για να εξατμίσει το νερό, χωρίς να προσφύγει σε κανένα ανεμιστήρα. Αυτό γίνεται με μια αρκετά ανοιχτή κατασκευή κυψέλης με μια ευρύχωρη κυψέλη των μεταξύ 5 και 10 mm ανά κυψέλη.

Το γεγονός ότι ο υγρός αέρας είναι λιγότερο πυκνός από τον ξηρό αέρα, βοηθάει την διαδικασία κυκλοφορίας. Για μια πιο συμπαγή κυψέλη καυσίμου, μικροί ανεμιστήρες μπορούν να χρησιμοποιηθούν να φυσήξουν τον αντιδρώντα και ψυχώμενο αέρα δια μέσω της κυψέλης, αν και μια μεγάλη αναλογία της θερμότητας θα είναι ακόμα χαμένη μέσω της φυσικής μεταφοράς και ακτινοβολίας. Αυτό δεν επιβάλλει μια μεγάλη παρασιτική απώλεια ισχύος πάνω στο σύστημα, περίπου 1% αν ο ανεμιστήρας είναι καλά επιλεγμένος και ο αέρας με αγωγό που είναι ευαίσθητα σχεδιασμένος.

Όταν η ενέργεια της κυψέλης καυσίμου ανεβαίνει και μια χαμηλότερη αναλογία της θερμότητας χάνεται από μεταφορά και ακτινοβολία από και γύρω από τις εξωτερικές επιφάνειες της κυψέλης, προβλήματα αρχίζουν να ορθώνονται. Στην πρακτική, αυτή η απλούστατη από όλες τις μεθόδους ψύξης μιας κυψέλης καυσίμου μπορεί μόνο να χρησιμοποιηθεί για συστήματα ισχύος μέχρι περίπου 100W.

3.5.2. Ξεχωριστό αντιδρών και ψυχώμενος αέρας.

Η ανάγκη για να χωρίσουμε τον αντιδρώντα αέρα για και τον αέρα ψύξης οτιδήποτε παρά για την μικρότερη από τις κυψέλες καυσίμου PEM μπορούν να προβληθούν δουλεύοντας δια μέσω ενός συγκεκριμένου παραδείγματος όπου το αντιδρόν αέριο και το ψυχώμενο αέριο συνδυάζονται.

Ας υποθέσουμε ότι μια κυψέλη καυσίμου ενέργειας P_e Watts λειτουργεί στους 50°C . Η μέση τάση κάθε κυψέλης μέσα στη στοίβα είναι 0.6 V , ένας πολύ τυπικός αριθμός. Ας υποθέσουμε ότι ο ψυχώμενος αέρας μπαίνει στην κυψέλη στους 20°C και φεύγει στους 50°C . Στην πράξη η αλλαγή της θερμοκρασίας δε θα είναι πιθανόν τόσο σπουδαία. Επίσης υποθέτουμε ότι μόνο το 40% της θερμότητας που παράγεται από την κυψέλη καυσίμου απομακρύνεται από τον αέρα- το υπόλοιπο αντανακλάται ή φυσικά_ μεταφέρεται από τις εξωτερικές επιφάνειες.

Η θερμότητα που παράγεται από μια κυψέλη καυσίμου αν το νερό υπάρχει ως ατμός είναι:

$$\text{Ρυθμός θερμότητας} = P_e \left(\frac{1.25}{V_c} - 1 \right) \text{watts}$$

Μόνο το 40% αυτής της θερμότητας μετακινείται από την ικανότητα αέρα, ειδικής θερμότητας c_p , ρέοντας σε ένα ρυθμό των kg s^{-1} , και υπόκειται σε μια αλλαγή θερμοκρασίας ΔT . Άρα μπορούμε να πούμε ότι:

$$0.4 \times P_e \left(\frac{1.25}{V_c} - 1 \right) = \dot{m} c_p \Delta T$$

Αντικαθιστώντας γνωστές τιμές, αυτό είναι, $c_p = 1004\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$, $\Delta T = 30\text{K}$ και $V_c = 0.6\text{V}$, και ξανακανονίζοντας, αποκτούμε την ακόλουθη εξίσωση για το ρυθμό ροής ψυχώμενου αέρα:

$$\dot{m} = 1.4 \times 10^{-5} \times P_e \text{kg s}^{-1}$$

Ο αντιδρών ρυθμός ροής αέρα είναι:

$$\dot{m} = 3.57 \times 10^{-7} \times I \times \frac{P_e}{V_c} \text{kg s}^{-1}$$

Αν ο αντιδρών αέρας και ο ψυχώμενος αέρας είναι ένα και το αυτό, έπειτα αυτές οι δύο ποσότητες είναι ίσες, και άρα οι δύο εξισώσεις μπορούν να εξισωθούν. Ακυρώνοντας το P_e , υποκαθιστώντας το $V_c = 0.6\text{V}$, και λύνοντας για I αποκτούμε:

$$I = \frac{14 \times 0.6}{0.357} \approx 24$$

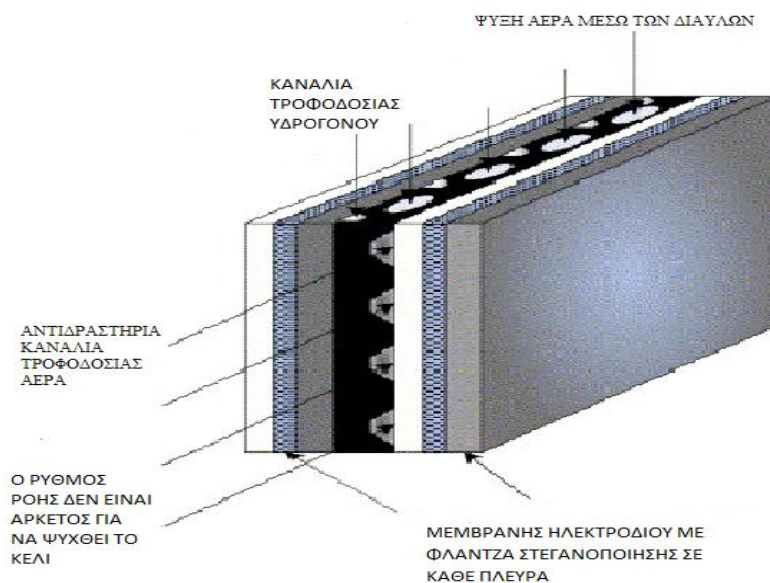
Μια ματιά στον Πίνακα 3.2, θα δείξει ότι στους 50°C αυτό δίνει μια έξοδο για την υγρασία του αέρα 26%. Αυτό είναι ξηρότερο και από την έρημο Σαχάρα. Οι τιμές στον Πίνακα 3.2 βασίζονται στην υπόθεση ότι ο αέρας εισόδου είχε μια υγρασία του 70%, άρα η σχετική υγρασία μειώνεται καθώς ο αέρας περνάει μέσα από την κυψέλη, και άρα η ανταλλαγή μεμβράνης πρωτονίου θα στεγνώσει γρήγορα.

Σημειώστε ότι αν οι υποθέσεις που γίνονται στην αρχή αυτής της ενότητας γίνονται πιο ρεαλιστικά, αυτό είναι, περισσότερη θερμότητα που πρέπει να παρθεί από τον αέρα και λιγότερο από μια αλλαγή θερμοκρασίας, έπειτα η κατάσταση γίνεται ακόμα χειρότερα. Ο μόνος τρόπος να μειώσουμε το λ , το οποίο θα έπρεπε να είναι ανάμεσα στο 3 και στο 6 στους 50% με σκοπό να σταματήσει την κυψέλη από την ξηρασία, είναι να μειώσουμε τη ροή του αέρα πάνω από τα ηλεκτρόδια και να έχουμε ένα ξεχωριστό σύστημα ψύξης.

Αυτό το σημείο έρχεται όταν περισσότερο από περίπου 25% της παραγόμενης θερμότητας πρέπει να μετακινηθεί από ένα ψυχώμενο υγρό. Στην πρακτική, αυτό μοιάζει να είναι στην περιοχή των περίπου 100W. Κυψέλες καυσίμων μεγαλύτερες από αυτό θα χρειαστούν γενικά μια χωριστή αντιδρούσα προμήθεια αέρα και σύστημα ψύξεως. Αυτό θα σημαίνει δύο φουσητήρες αέρα ή αντλίες, αλλά δεν υπάρχει εναλλακτική.

Ο συνηθισμένος τρόπος ψυχώμενων κυψελών στο πεδίο από περίπου 100 με 1000W είναι να κάνουν έξτρα κανάλια στα διπολικά πιάτα μέσα από τα οποία ψυχώμενος αέρας μπορεί να φουσηθεί. Εναλλακτικά, χωριστά ψυχώμενα πιάτα μπορούν να προστεθούν, μέσα από το οποίο φυσιέται ο αέρας.

Ένα πραγματικό εμπορικό 1-kW PEMFC που χρησιμοποιεί χωριστό αντιδρώντα και ψυχώμενο αέρα φαίνεται στην εικόνα 3.17. Οι τρύπες για τα κανάλια ψυχώμενου αέρα δεν μπορούν να γίνουν ορατές από την γωνία του φωτογράφου, αλλά μπορεί να είναι ανασκοπημένο από τη σκληρότητα της κορυφής της στοίβας. Χρησιμοποιώντας χωριστό ψυχώμενο αέρα με αυτό τον τρόπο λειτουργεί για κυψέλες ανάμεσα σε περίπου 100W και 1 kW ή τόσο, αλλά για μεγαλύτερες κυψέλες αυτό γίνεται μη πρακτικό, και το ψυχώμενο νερό είναι προτιμώμενο.



Σχήμα 3.16: Κυψέλη από μια στοίβα, με το διπολικό πιάτο τροποποιημένο για ψύξη αέρα χρησιμοποιώντας χωριστό αντιδρώντα και ψυχώμενο αέρα.



Σχήμα 3.17: Η κυψέλη καυσίμου Ballard Nexa είναι ένα παράδειγμα από μια εμπορική κυψέλη καυσίμου PEM που χρησιμοποιεί ψύξη αέρα. Ο φυσητήρας για τον ψυχόμενο αέρα μπορούν ξεκάθαρα να ειδωθούν στον πάτο αριστερά από τη μονάδα και φυσάει αέρα μέσα από κανάλια στα διπολικά πιάτα όπως ανά το Σχήμα 3.16. Ο αντιδρώντας αέρας περνάει μέσα από τον υγραντήρα μπροστά από τη μονάδα και που οδηγείται από μια αντλία μέσα στο κουτί στην αριστερή κορυφή του συστήματος.

3.5.3. Ψύξη νερού κυψελών καυσίμου PEM.

Τα θέματα του πότε να αλλάξουμε από ψύξη αέρα σε ψύξη νερού είναι περίπου τα ίδια για κυψέλες καυσίμου όπως είναι και για άλλες μηχανές, όπως μηχανές εσωτερικής καύσεως. Ουσιαστικά, η ψύξη του αέρα είναι απλούστερη, αλλά γίνεται όλο και δυσκολότερο για να διασφαλίσουμε ότι όλη η κυψέλη καυσίμου ψύχεται σε μια παρόμοια θερμοκρασία, καθώς γίνεται μεγαλύτερη. Επίσης, τα κανάλια αέρα κάνουν τη στοίβα της κυψέλης καυσίμου μεγαλύτερη από ότι χρειάζεται να είναι- 1 kg νερού μπορεί να αντληθεί δια μέσω ενός μικρότερου καναλιού από 1 kg αέρα και η επίδραση ψύξης του νερού είναι πολύ σπουδαιότερη.

Με κυψέλες καυσίμου, η ανάγκη σε ψυχρό νερό είναι ίσως σπουδαιότερη από μια μηχανή πετρελαίου, καθώς η απόδοση επηρεάζεται περισσότερο από μεταβολή στη θερμοκρασία. Οι κυψέλες καυσίμου PEM πάνω από 5 kW θα ψύχονται με νερό, αυτές κάτω από 2 kW με αέρα, με απόφαση για κυψέλες μεταξύ κρίσης. Ένας παράγοντας που θα επηρεάσει σίγουρα την απόφαση αν ή αν όχι σε δροσερό νερό θα είναι το ζήτημα του “ τι είναι να γίνει με τη θερμότητα”. Αν είναι να χαθεί απλά στην ατμόσφαιρα, τότε οι απόφαση θα είναι προς τον ψυχόμενο αέρα. Από την άλλη πλευρά, αν η θερμότητα είναι να ανακτηθεί, σε ένα μικρό, οικιακό CHP σύστημα, έπειτα το ψυχόμενο νερό γίνεται πολύ πιο ελκυστικό. Είναι πολύ πιο εύκολο να κινήσουμε τη θερμότητα περίπου αν η ενέργεια κρατιέται σε θερμό νερό από ότι αν είναι στον αέρα.

Η μέθοδος της ψύξεως του νερού μιας κυψέλης καυσίμου είναι ουσιαστικά η ίδια όπως για τον αέρα, εκτός από το ότι το νερό αντλείται δια μέσω των καναλιών ψύξεως. Στην πράξη, τα κανάλια ψύξεως δεν χρειάζεται ή δεν παρέχεται πάντα σε κάθε διπολικό πιάτο. Μεταβλητές σε αυτό το θέμα αναφέρονται όταν κοιτάζουμε πιο κοντά σε διαφορετικές μεθόδους κατασκευής.

3.6. Η Σύνδεση Κυψέλης Καυσίμου PEM - το Διπολικό Πιάτο.

3.6.1 Εισαγωγή.

Οι περισσότερες κυψέλες καυσίμου κατασκευάζονται κατά μήκος των γενικών γραμμών πολλαπλών κυψελών που συνδέονται σε σειρές με διπολικά πιάτα. Ωστόσο υπάρχουν πολλές μεταβολές στον τρόπο που κατασκευάζεται το διπολικό πιάτο και από πού φτιάχνονται τα υλικά.

Είναι ένα πολύ σημαντικό θέμα, επειδή όπως έχουμε δει, τα MEAs από κυψέλες καυσίμου PEM είναι πολύ λεπτά, και άρα τα διπολικά πιάτα στην πραγματικότητα περιλαμβάνουν σχεδόν όλη την ένταση της στοίβας κυψέλης καυσίμου και τυπικά περίπου 80% της μάζας. Έχουμε επίσης αναφέρει ότι η χρήση της πλατίνας έχει μειωθεί δραστικά, κάνοντας αυτό να έχει μικρό αντίκτυπο στο κόστος. Το αποτέλεσμα είναι ότι τα διπολικά πιάτα είναι συνήθως επίσης μια υψηλή αναλογία του κόστους μιας στοίβας κυψέλης καυσίμου PEM.

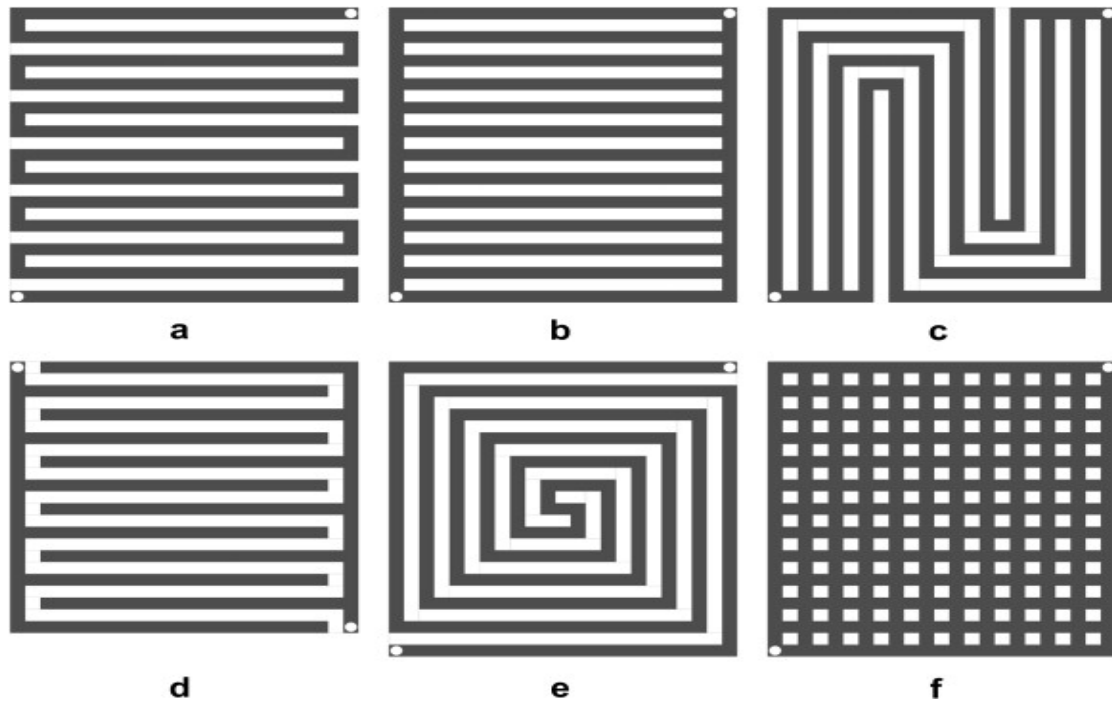
Άλλο ένα σημαντικό θέμα είναι ότι υπάρχουν διαφορετικοί τρόποι για να κάνουμε στοίβες, που αποφεύγουν την ανάγκη για ένα διπολικό πιάτο. Αυτοί χρησιμοποιούνται κάποιες φορές, αν και μόνο για πολύ μικρές κυψέλες.

3.6.2 Πατέντες πεδίου ροής στα διπολικά πιάτα.

Στο διπολικό πιάτο τα αντιδρώντα αέρια τροφοδοτούνται πάνω από το ηλεκτρόδιο σε μια αρκετά απλή πατέντα παράλληλων ραβδώσεων. Δεν είναι ο μοναδικός τρόπος που θα μπορούσε να γίνει. Ανάμεσα στους σχεδιαστές των κυψελών καυσίμου PEM δεν υπάρχει ξεκάθαρη ομοφωνία για το ποιο είναι το καλύτερο.

Το υποτιθέμενο πρόβλημα των παράλληλων συστημάτων, όπως στο Σχήμα 3.18α είναι πιθανό για νερό ή για κάποια αντιδρώντα όπως το άζωτο, για να το χτίσουμε σε ένα από τα κανάλια. Το αντιδρόν αέριο θα προχωρήσει αρκετά κατά μήκος και των άλλων καναλιών και το πρόβλημα δε θα αλλάξει, αφήνοντας μια περιοχή του μη τροφοδοτούμενου ηλεκτροδίου με αντιδρώντα.

Αυτό οδηγεί στα συστήματα σερπαντίνας, όπως στο Σχήμα 3.18d. Εδώ μπορούμε να εγγυηθούμε ότι αν τα αντιδρώντα κινούνται, κινούνται παντού. Το πρόβλημα με τα συστήματα αυτά είναι το μονοπάτι μήκους και ο μεγάλος αριθμός στροφών σημαίνουν ότι υπερβολική δουλειά πρέπει να γίνει σπρώχνοντας μέσα τα αέρια. Οι μορφές όπως στο Σχήμα 3.18 είναι κάτι από συμβιβασμό.



Σχήμα 3.18: Παραδείγματα διαφορετικών μορφών πεδίου ροής που χρησιμοποιούνται σε κυψέλες καυσίμου PEM.

Η μορφή του Σχήματος 3.18f θα μπορούσε να περιγραφεί ως έντονα παράλληλα. Τα αέρια μπορούν να στροβιλιστούν γύρω από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η ιδέα είναι ότι κάθε τσέπη ακάθαρτων αερίων θα αλλάξει από τη διαδικασία στροβιλίσματος της πιθανώς ασταθούς ροής αερίου δια μέσω του συστήματος. Ωστόσο, θα ήταν ακόμα πιθανό για τα σταγονίδια νερού να σχηματίσουν και να μην αλλάξουν.

Οι ραβδώσεις στο πεδίο ροής είναι συνήθως λίγο λιγότερο από 1 mm πλάτος και ύψος. Για να μη σχηματιστούν σταγονίδια νερού και να χώσει μέσα στα κανάλια, το σύστημα θα έπρεπε να είναι τακτοποιημένο ώστε η πίεση να πέφτει κατά μήκος σε κάθε κανάλι είναι σπουδαιότερη από το τέντωμα επιφάνειας συγκρατώντας μια σταγόνα νερού στη θέση. Με αυτόν τον τρόπο, αν η ροή αερίου σταματήσει, θα υπήρχε αρκετή πίεση για να μετακινήσει το σταγονίδιο νερού και να κάνουμε το αέριο να κινηθεί ξανά.

Πρόσφατα κάποιες προσπάθειες έχουν γίνει για να αναλύσουν τις διαφορετικές μορφές πεδίου ροής, πτώση πίεσης αλλαγής νερού και επίσης όντας ευθύ χωρίς αναποτελεσματικά σκυψίματα και στροφές.

3.6.3. Φτιάχνοντας διπολικά πιάτα για κυψέλες καυσίμου PEM.

Το διπολικό πιάτο πρέπει να συλλέξει και να καθοδηγήσει το ρεύμα από την άνοδο μιας κυψέλης στην κάθοδο της επόμενης, καθώς ομαλά μοιράζει το καύσιμο αέριο πάνω από την επιφάνεια της ανόδου, και το οξυγόνο-αέρας πάνω από την επιφάνεια της καθόδου. Επιπλέον με αυτό, πρέπει συχνά να κουβαλάει ένα ψυκτικό υγρό δια μέσω της στοίβας και να κρατήσει όλα αυτά τα αντιδρώντα αέρια και ψυκτικά υγρά χώρια. Αν αυτό δεν είναι αρκετό, πρέπει επίσης να περιέχει τα αντιδρώντα αέρια εντός της κυψέλης, άρα οι άκρες της κυψέλης πρέπει να είναι επαρκούς μεγέθους για να επιτρέψουμε χώρο για σφράγισμα.

Μια πολύ καλή περίληψη των υλικών απαιτήσεων του διπολικού πιάτου αν είναι να εκπληρώσει αυτές τις απαιτήσεις. Αυτές είναι ως ακολούθουν:

- Η ηλεκτρική αγωγιμότητα πρέπει να είναι $> 10 \text{ scm}^{-1}$.
- Η θερμική αγωγιμότητα πρέπει να ξεπεράσουν τα $20 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ για κανονικά ενσωματωμένα ψυκτικά υγρά ή πρέπει να ξεπεράσει τα $100 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ αν η θερμότητα πρέπει να μετακινηθεί μόνο από την άκρη του πιάτου.
- Η διαπερατότητα του αερίου πρέπει να είναι μικρότερη από $10^{-7} \text{ mBar L s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$.
- Θα πρέπει να είναι ανθεκτική στη διάβρωση σε επαφή με οξύ ηλεκτρολύτη, οξυγόνο, υδρογόνο, θερμότητα και υγρασία.
- Θα πρέπει να είναι λογικά άκαμπτο, καμπυλώδης δύναμη $> 25 \text{ Mpa}$.
- Το κόστος θα έπρεπε να είναι όσο το δυνατόν χαμηλότερο.

Το υλικό πρέπει επίσης να είναι ικανό να κατασκευαστεί εντός των ακόλουθων απαιτήσεων:

- Το διπολικό πιάτο πρέπει να είναι λεπτό, για ελάχιστη όγκου στοίβας.
- Πρέπει να είναι ελαφρύ, για ελάχιστο βάρος στοίβας.
- Ο χρόνος κύκλου παραγωγής θα πρέπει να είναι λογικά βραχύς.

Οι μέθοδοι για το σχηματισμό των διπολικών πλακών και τα υλικά από τα οποία φτιάχνονται ποικίλουν. Όπως με τις μεθόδους υγροποίησης που εξετάστηκαν, δεν υπάρχει μια μόνο μέθοδο ή υλικό που είναι ξεκάθαρα το καλύτερο. Θα ήταν καλό αν μπορούσαμε να εξετάσουμε χωριστά τις μεθόδους κατασκευής. Δυστυχώς, αυτό δεν είναι δυνατόν, καθώς πολλά από τα υποψήφια υλικά σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της κατασκευαστικής διαδικασίας και άρα οι δύο όψεις του διπολικού πιάτου το πώς φτιάχνεται και από το τι φτιάχνεται πρέπει να θεωρείται ως ένα.

Πριν από την περιγραφή κάποιων από τις πιο υποσχόμενες και ευρέως χρησιμοποιούμενες διαδικασίες, θα έπρεπε να σημειώσουμε ένα χαρακτηριστικό κατασκευής διπολικού πιάτου που είναι κοινό σε πολλά, δηλαδή ότι το πιάτο είναι συχνά φτιαγμένο σε δύο μισά. Αυτό κάνει την κατασκευή των καναλιών για τον ψυχόμενο αέρα που περνάει ακριβώς μέσα από τη μέση της κυψέλης πολύ ευκολότερη. Τα κανάλια του ψυχόμενου αέρα σχηματίζονται κόβοντας τις ραβδώσεις στο πίσω μέρος ενός πιάτου, όχι ανοίγοντας τρύπες δια μέσω ενός ολόκληρου πιάτου.

Θα εξετάσουμε τώρα ένα πεδίο για τα διαφορετικά υλικά και διαδικασίες που χρησιμοποιούνται. Ένα από τα πιο καθιερωμένα είναι ο μηχανισμός του φύλλου γραφίτη. Ο γραφίτης είναι ηλεκτρικά αγωγίμος και δικαιολογημένα εύκολα να διαμορφώσουμε. Επίσης έχει μια χαμηλή πυκνότητα, λιγότερο από αυτό για κάθε μέταλλο που μπορεί να θεωρηθεί κατάλληλο. Οι στοίβες κυψελών καυσίμου με αυτό τον τρόπο έχουν επιτύχει μια ανταγωνιστική πυκνότητα ισχύος. Ωστόσο, έχουν τρία μείζονα μειονεκτήματα:

- Η διαμόρφωση του γραφίτη μπορεί να γίνει αυτόματα, αλλά το κόστος ακόμα παίρνει πολύ καιρό σε μια ακριβή μηχανή.
- Ο γραφίτης είναι εύθραυστος και άρα το πιάτο που προκύπτει χρειάζεται προσεκτικό χειρισμό και η σύνδεση είναι δύσκολη.
- Τελικά, ο γραφίτης είναι αρκετά πορώδης και άρα τα πιάτα χρειάζονται να είναι λίγα μιλιμέτρ παχιά για να κρατήσουν χωριστά τα αντιδρώντα αέρια. Αυτό σημαίνει ότι αν και το υλικό είναι χαμηλής πυκνότητας, το τελικό διπολικό πιάτο δεν είναι ιδιαίτερα ελαφρύ.

Μια διαδικασία που είναι βέβαια φτηνή είναι η έγχυση καλουπιού γραφίτη γεμάτου με πολυμερή ρητίνη. Τα περισσότερα από αυτά τα υλικά έχουν τόσο φτωχή αγωγιμότητα που το περιθώριο των εφαρμογών τους είναι πιθανόν να περιοριστεί στο άμεσο μέλλον.

Μια εναλλακτική στην έγχυση καλουπιού που προσφέρεται καλά στην κατασκευή διπολικού πιάτου είναι το καλούπωμα συμπίεσης. Το καλούπι έχει ένα κομμάτι κορυφής και μίας βάσης. Ο γραφίτης και οι θερμοπλαστικοί πολυμερής κόκκοι ανακατεύονται και εξαπλώνονται πάνω από το χαμηλότερο μέρος. Το καλούπι είναι τότε κλειστό και η πίεση εφαρμόζεται. Το καλούπι είναι τότε ζεσταμένο στην θερμοκρασία μετάβασης του γυαλιού, στο οποίο σημείο τα υλικά ανακατεύουν και ρέουν για να συμπληρώσουν το καλούπι. Το καλούπι μπορεί έπειτα να ψυχθεί να για στερεοποιήσει το μείγμα, πριν να απελευθερώσει την ένωση.

Αυτή η διαδικασία επιτρέπει μια πολύ μεγαλύτερη αναλογία άνθρακα που είναι να χρησιμοποιηθεί μέσα στο μείγμα πολυμερές/άνθρακα από όσο είναι δυνατό με την ένεση καλουπώματος και τόσο κατάλληλη αγωγιμότητα μπορεί να επιτευχτεί. Η διαδικασία δεν είναι σχεδόν τόσο γρήγορη όσο η ένεση καλουπώματος, και ένα κύκλο χρόνου παραγωγής σχεδόν 15 λεπτά χρειάζονται και αυτό είναι για μισό πιάτο. Η μηχανή καλουπώματος δεν

είναι περίπλοκη και ο κύκλος χρόνου είναι λιγότερο από την μηχανοποίηση και άρα αυτό το υλικό και η διαδικασία είναι αυτή που δείχνει υποσχόμενη.

Άλλη μια μέθοδος που είναι λογικά καλά καθιερωμένη, αν και δεν χρησιμοποιείται ευρέως, είναι η χρήση του άνθρακα με μείγμα άνθρακα. Το κοινό χαρακτηριστικό είναι ότι το πολύπλοκο σχήμα στην επιφάνεια του πιάτου γίνεται καλουπώνοντας ένα μείγμα άνθρακα. Αν αυτό γίνει λογικά γρήγορα και με καλή αγωγιμότητα, το απορρέον υλικό δε θα είναι αρκετά δυνατό ή επαρκές διαπερατό σε αέρια ή επαρκώς επίπεδο για νένα καλό σφράγισμα.

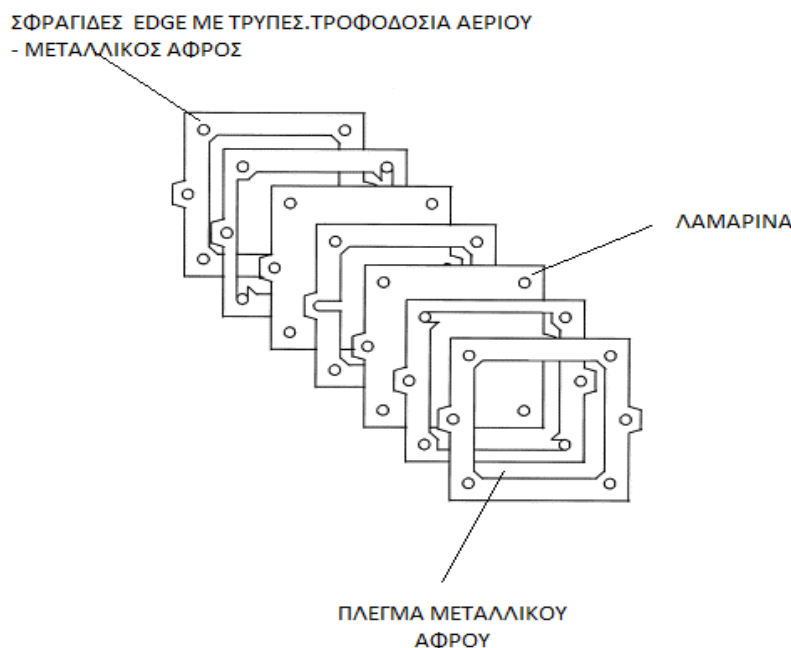
Αυτά τα προβλήματα λύνονται εφαρμόζοντας ένα στρώμα από σταθερό άνθρακα στο πίσω μέρος του πιάτου. Όσο για όλες τις διαδικασίες που περιγράφονται μέχρι εδώ, δύο τέτοια κομμάτια τοποθετούνται πλάτη με πλάτη για να κάνουν ένα ολόκληρο διπολικό πιάτο. Μια τέτοια διαδικασία που προέρχεται από την διαδικασία που χρησιμοποιείται για κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέως.

Όλες οι παραπάνω διαδικασίες χρησιμοποιούν άνθρακα ή σύνθετα υλικά άνθρακα/ πολυμερή. Τα μέταλλα μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για να κάνουν διπολικά πιάτα. Αυτά έχουν το προτέρημα του να είναι πολύ καλοί αγωγοί θερμότητας και ηλεκτρισμού που μπορεί να επεξεργαστεί εύκολα, και δεν είναι πορώδη, και άρα πολύ λεπτά κομμάτια θα χρησιμεύσουν για να κρατήσουν τα αντιδρώντα αέρια χωριστά.

Το μείζον μειονέκτημά τους είναι ότι έχουν υψηλότερη πυκνότητα και ότι έχουν τάση προς διάβρωση. Το εσωτερικό μιας κυψέλης καυσίμου PEM έχει μια αρκετά διαβρωτική ατμόσφαιρα όπου υπάρχει ατμός νερού, οξυγόνο και ζέστη. Επίσης με αυτό, υπάρχει κάποιες φορές ένα πρόβλημα στραγγίσματος οξέως των MEAs το υπερβολικό θειικό οξύ από τη θεική διαδικασία.

Για να αποφύγουμε τη διάβρωση, τουλάχιστον ένα από τα προτερήματα των μετάλλων πρέπει να χαθεί. Για παράδειγμα, το ανοξείδωτο ατσάλι μπορεί να χρησιμοποιηθεί, αλλά αυτό είναι αρκετά ακριβό και δύσκολο για να δουλέψει μαζί του. Εναλλακτικά, ένα ειδικό στρώμα μπορεί να εφαρμοστεί, αλλά ο χρόνος και η πολυπλοκότητα αυτού του χειρισμού αναιρούν το βραχύ χρόνο κατασκευαστικής διαδικασίας.

Μια μεγάλη έκταση από υλικά και κατασκευαστικές μεθόδους για PEMFC διπολικά πιάτα έχει υπογραμμιστεί. Κανένα δεν ικανοποιεί πλήρως τις υπογραμμισμένες απαιτήσεις. Στα ερχόμενα χρόνια θα μπορούσε να είναι ότι μια από αυτές τις τεχνολογίες ή μια άλλη όπως είναι άγνωστη ακόμα, θα μπορούσε να εμφανιστεί τόσο ξεκάθαρα ανώτερη. Δεν είμαστε καθόλου κοντά σε εκείνη τη θέση ακόμα και αυτοί που αναπτύσσονται χρησιμοποιούν όλα τα υλικά και τις διαδικασίες που περιγράφονται παραπάνω και πολλές μεταβολές στις ίδιες ιδέες ενσωματώνοντας ιδιόκτητες βελτιώσεις.



Σχήμα 3.19: Διάγραμμα που δείχνει την κατασκευή του διπολικού πιάτου που χρησιμοποιεί αφρώδες μέταλλο.

3.6.4. Άλλες διαμορφώσεις.

Η στοιβία κυψέλης καυσίμου που χρησιμοποιεί διπολικά πιάτα δίνει πολύ καλή ηλεκτρική σύνδεση ανάμεσα σε μια κυψέλη και την επόμενη. Ωστόσο, όπως έχουμε δει, είναι ακριβές και δύσκολες να κατασκευαστούν. Στην περίπτωση στην οποία μια κυψέλη λειτουργεί σε πυκνότητες αρκετά χαμηλού ρεύματος, είναι κάποιες φορές βοηθητικό να συμβιβάσουμε την ηλεκτρική αντίσταση των διεπαφών της κυψέλης για απλούστερη και φθηνότερη κατασκευή. Η ευλυγισία και η ευκολία στο χειρισμό των MEAs που χρησιμοποιούνται στις κυψέλες καυσίμου PEM επιτρέπει πολλούς διαφορετικούς τύπους κατασκευής.

Ένας τρόπος για να το κάνουμε αυτό προβάλλεται στο Σχήμα 3.20. Αυτό δείχνει ένα σύστημα τριών κυψελών. Το κύριο σώμα της μονάδας, που προβάλλεται ανοιχτό γκρι, θα γινόταν κανονικά από πλαστικό. Ένα σημείο κλειδί είναι ότι υπάρχει μόνο ένας θάλαμος που περιέχει υδρογόνο. Οι κυψέλες συνδέονται σε σειρές ενώνοντας την άκρη της μιας καθόδου στην άκρη της επόμενης ανόδου. Αυτό γίνεται χρησιμοποιώντας μεταλλικό πέρασμα δια μέσω του διαχωριστήρα αντιδρώντος αερίου. Για ακόμα λιγότερη πιθανότητα διαρροών αυτό θα μπορούσε να γίνει εξωτερικά, αν και αυτό θα αυξήσει το μονοπάτι ρεύματος.

Οι πιθανές διαρροές είναι τώρα περισσότερο περιορισμένες, καθώς οι μόνες κύριες σφραγίσεις είναι αυτές γύρω στις άκρες των MEAs, αλλά αν είναι προσεκτικά τοποθετημένα μέσα στο διαχωριστήρα, το οποίο δεν είναι δύσκολο να κάνουμε, τότε αυτό δε

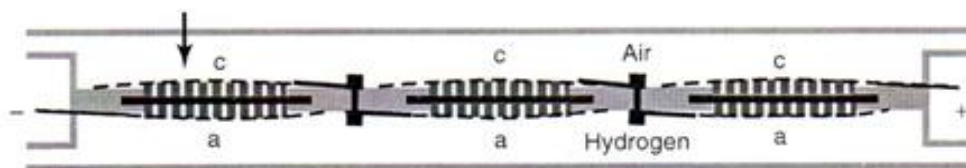
θα είναι κανένα πρόβλημα. Αυτός ο τύπος σχεδιασμού επίσης μειώνει ακόμα και το πρόβλημα της υγραποίησης των κυψελών, εφόσον υπάρχει αρκετά ελεύθερη κυκλοφορία αντιδρώντων αερίων μέσα στην κυψέλη. Δεν είναι ένα συμπαγές σχέδιο και είναι κατάλληλο μόνο για συστήματα χαμηλής ισχύος.

Ένας άλλος τρόπος για να κάνουμε τις μικρές κυψέλες καυσίμου PEM άξια αναφοράς είναι η χρήση ενός κυλινδρικού σχεδιασμού, μέσα στον οποίο το ηλεκτρόδιο είναι πλήρως εκτεθειμένο στον αέρα. Βασικά, η απλή επίπεδη δομή περνάει γύρω από έναν κύλινδρο υδρογόνου, με κάποιον έξτρα χώρο ανάμεσα στις ανόδους και τον κύλινδρο για να επιτρέψει την κυκλοφορία του αερίου υδρογόνου.

Η κυψέλη καυσίμου και η αποθήκη υδρογόνου είναι έτσι ενσωματωμένες. Η προμήθεια αέρα παρέχεται πολύ απλά από φυσική κυκλοφορία του αέρα γύρω από το εξωτερικό της κυψέλης καυσίμου. Ο συλλέκτης ρεύματος πάνω από την κορυφή του αέρα καθόδου θα είναι αρκετά απότομο, διάτρητο ανοξειδωτο ατσάλι που είναι ένα πιθανό υλικό.

Επιπρόσθετα στο πρόβλημα της υψηλής ηλεκτρικής αντίστασης, ένα πιθανό πρόβλημα με αυτούς τους τύπους μεθόδων κατασκευής κυψελών καυσίμου είναι εκείνο της ανισορροπίας της κυψέλης. Οι ατομικές κυψέλες είναι αρκετά κατά κάποιο τρόπο χωριστά και είναι πολύ περισσότερο φυσικά χωριστές από την κανονική στοίβα τύπου διπολικού πιάτου.

ΜΕΣΑ ΜΕΣΩ ΤΩΝ ΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΑΕΡΙΟΥ ΠΑΝΩ ΚΑΙ ΚΑΤΩ. ΟΙ ΔΙΑΤΡΗΤΟΙ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΙ ΣΥΛΛΕΚΤΕΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΥΠΑΓΟΝΤΑΙ ΣΤΑ ΣΤΡΩΜΑΤΑ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΑΕΡΙΟΥ



Σχήμα 3.20 Μια απλή μέθοδος ένωσης κυψελών καυσίμου σε σειρές, δίνοντας πολύ απλούστερες διαμορφώσεις τροφοδοσίας αντιδρώντος αερίου.

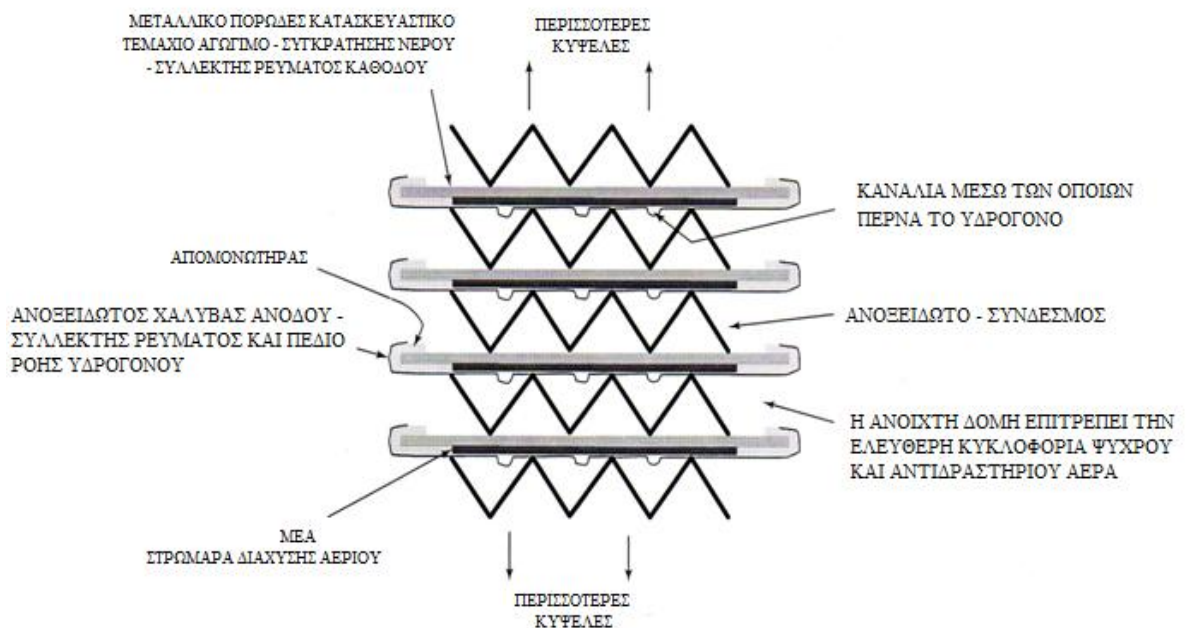
Αν μια κυψέλη γίνεται περισσότερο ζεστή από τους άλλους, αυτό θα οδηγούσε σε πιο γρήγορη εξάτμιση του νερού, που θα μπορούσε να οδηγήσει σε υψηλότερη εσωτερική αντίσταση και έτσι ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες, που οδηγούν σε περισσότερη εξάτμιση, υψηλότερη αντίσταση και έτσι πάει σε ένα φαύλο κύκλο όπου μια κυψέλη θα μπορούσε να

καταλήξει στεγνή και με πολύ υψηλή αντίσταση. Αυτό θα κατέστρεφε όλη την κυψέλη καυσίμου, καθώς είναι ένα κύκλωμα σειρών και άρα θα κουβαλήσουν όλες το ίδιο ρεύμα.

Ένας τρόπος για να μειώσουμε την πιθανότητα του να συμβεί αυτό είναι να σχεδιάσουμε το σύστημα με τέτοιο τρόπο που να λειτουργεί σε χαμηλότερη από την βέλτιστη θερμοκρασία, άρα που μια μικρή τοπική άνοδο στη θερμοκρασία δεν οδηγεί σε υπερβολική απώλεια νερού, αλλά αυτό δεν είναι προφανώς ιδανικό. Αυτό είναι άλλος ένας λόγιος γιατί αυτός ο τύπος κατασκευής είναι μόνο πρακτικός σε αρκετά μικρά συστήματα.

Κάθε μια κυψέλη κατασκευάζεται από μια βάση ανοξειδωτου ατσαλιού, ΜΕΑ και έπειτα ένας συλλέκτης ρεύματος πορώδους μετάλλου τοποθετείται πάνω από την κάθοδο. Αυτός ο συλλέκτης ρεύματος φτιάχνεται χρησιμοποιώντας πατενταρισμένες και ιδιόκτητες τεχνικές, από συμπυκνωμένη σκόνη ανοξειδωτου ατσαλιού προσεκτικά επιπλέον μεγέθους.

Το αποτέλεσμα είναι ένα υλικό που είναι μεταλλικό, ανθεκτικό στη διάβρωση, πορώδες, δυνατό, αγωγίμο και που συγκρατεί το νερό. Μια στοιβία κυψέλης καυσίμου φτιάχνεται τοποθετώντας αυτές τις απότομες και αυτοπεριέχουσες κυψέλες τη μια επάνω στην άλλη, με ένα απλό κομμάτι πτυσσόμενου ανοξειδωτου ατσαλιού που ενώνει την άνοδο μιας κυψέλης στην κάθοδο της επόμενης.



Σχήμα 3.2: Η δομή της κυψέλης καυσίμου PEM κατά μήκος των γραμμών.

Το υδρογόνο μεταφέρεται με σωλήνες, χρησιμοποιώντας λεπτή πλαστική σωλήνωση, σε κάθε άνοδο. Η ανοιχτή δομή της κυψέλης επιτρέπει την ελεύθερη κυκλοφορία του αέρα, αν και αυτό μπορεί να υποστηρίζεται από ανεμιστήρα. Είναι καλή θερμική (καθώς επίσης ηλεκτρική) επαφή ανάμεσα σε κάθε κυψέλη, άρα το πρόβλημα της ανισοροπίας της κυψέλης που περιγράφεται παραπάνω είναι απίθανο.

3.7. Πίεση Λειτουργίας.

3.7.1. Περιγραφή του προβλήματος.

Αν και οι μικρές κυψέλες καυσίμου PEM λειτουργούν σε κανονική πίεση αέρα, μεγαλύτερες κυψέλες καυσίμου, των 10kW ή περισσότερο, λειτουργούν κάποιες φορές σε υψηλότερες πιέσεις. Τα προτερήματα και τα μειονεκτήματα λειτουργίας σε υψηλότερη πίεση είναι πολύπλοκα και τα επιχειρήματα δεν είναι καθόλου ξεκάθαρα, υπάρχουν πολλά να ειπωθούν και από τις δύο πλευρές.

Τα βασικά θέματα γύρω από τη λειτουργία σε υψηλότερη πίεση είναι η ίδια όπως για άλλες μηχανές, όπως οι μηχανές εσωτερικής καύσης ντίζελ και πετρελαίου. Πράγματι, η τεχνολογία για να επιτύχουμε υψηλότερες πιέσεις είναι ουσιαστικά η ίδια.

Ο σκοπός της αύξησης της πίεσης μέσα σε μια μηχανή είναι να αυξήσουμε την ειδική δύναμη, για να βγάλουμε περισσότερη ισχύ έξω από το ίδιο μέγεθος μηχανής. Ευτυχώς, το έξτρα κόστος και το μέγεθος του συμπιεστικού εξοπλισμού θα είναι λιγότερο από το κόστος. Το μέγεθος και το βάρος του παίρνει απλά την έξτρα ισχύ κάνοντας τη μηχανή μεγαλύτερη. Είναι ένα γεγονός που οι περισσότερες μηχανές ντίζελ λειτουργούν σε πιο πάνω ατμοσφαιρική πίεση- είναι υπερφορτισμένες χρησιμοποιώντας έναν τουρμπινοφορτιστή.

Το καυτό αέριο εξάτμισης χρησιμοποιείται για να οδηγήσει μια τουρμπίνα, η οποία οδηγεί ένα συμπιεστή που συμπιέζει τον εισερχόμενο αέρα στη μηχανή. Η ενέργεια που χρησιμοποιείται για να οδηγήσει τον συμπιεστή είναι έτσι ουσιαστικά ελεύθερο και οι μονάδες του στροβιλοφορτιστή που χρησιμοποιούνται παράγονται μαζικά, συμπαγείς και υψηλά αξιόπιστα.

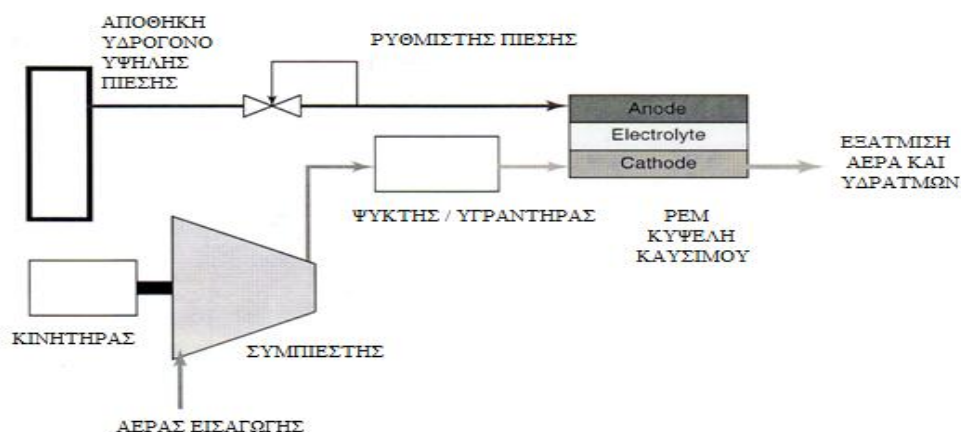
Σε αυτήν την περίπτωση τα προτερήματα ξεκάθαρα υπερτερούν των μειονεκτημάτων. Ωστόσο, με τις κυψέλες καυσίμου το πλεονέκτημα /μειονέκτημα ισοροπίας είναι πολύ κοντινότερο. Πάνω από όλα, αυτό είναι επειδή υπάρχει λίγη ενέργεια στην έξοδο αερίου του PEMFC και κάθε συμπιεστής πρέπει να οδηγηθεί ευρέως ή εξ' ολοκλήρου χρησιμοποιώντας την πολύτιμη ηλεκτρική ισχύ που παράγεται από την κυψέλη καυσίμου.

Ο απλούστερος τύπος πεπιεσμένης κυψέλης καυσίμου PEM είναι ότι μέσα στην οποία το αέριο υδρογόνο έρχεται από έναν κύλινδρο υψηλής πίεσης. Μόνο ο αέρας πρέπει να συμπιεστεί. Το αέριο υδρογόνο έρχεται από ένα πεπιεσμένο δοχείο και έτσι ή συμπίεσή του απελευθερώνεται. Το υδρογόνο τροφοδοτείται στην άνοδο με έναν τρόπο που αποκαλείται αδιέξοδο, δεν υπάρχει διέξοδος ή κυκλοφορία του αερίου, απλά αναλώνεται από την κυψέλη.

Ο συμπιεστής για τον αέρα πρέπει να οδηγηθεί από ένα ηλεκτρικό μοτέρ, το οποίο φυσικά χρησιμοποιεί κάμποσο από τον αξιόλογο ηλεκτρισμό που παράγεται από την κυψέλη καυσίμου. Σε ένα δουλευμένο παράδειγμα, δείχνεται ότι η τυπική ισχύς κατανάλωσης θα είναι περίπου 20% της κυψέλης καυσίμου για ένα σύστημα 100 kW. Άλλα συστήματα που περιγράφονται και αναφέρει ακόμα υψηλότερες αναλογίες συμπιεστή κατανάλωσης ισχύος. Επίσης ο συμπιεσμένος αέρας θα χρειάζεται να ψυχθεί πριν να μπει μέσα σε μια κυψέλη PEM σε μηχανές εσωτερικής καύσης τέτοιοι ψύκτες χρησιμοποιούνται επίσης και αποκαλούνται εσωτερικοί ψύκτες.

Όταν το καύσιμο υδρογόνου προέρχεται από άλλους υδρογονάνθρακες, όπως το μεθάνιο, η κατάσταση είναι πολύ πιο περίπλοκη. Εδώ η έννοια της ισορροπίας της εγκατάστασης (BOP), έρχεται στο παιχνίδι και η κυψέλη καυσίμου γίνεται εμφανώς χαμένη σε μια μάζα άλλου εξοπλισμού. Οι μέθοδοι ανασχηματισμού του καυσίμου αντιμετωπίζονται με διάφορους τρόπους.

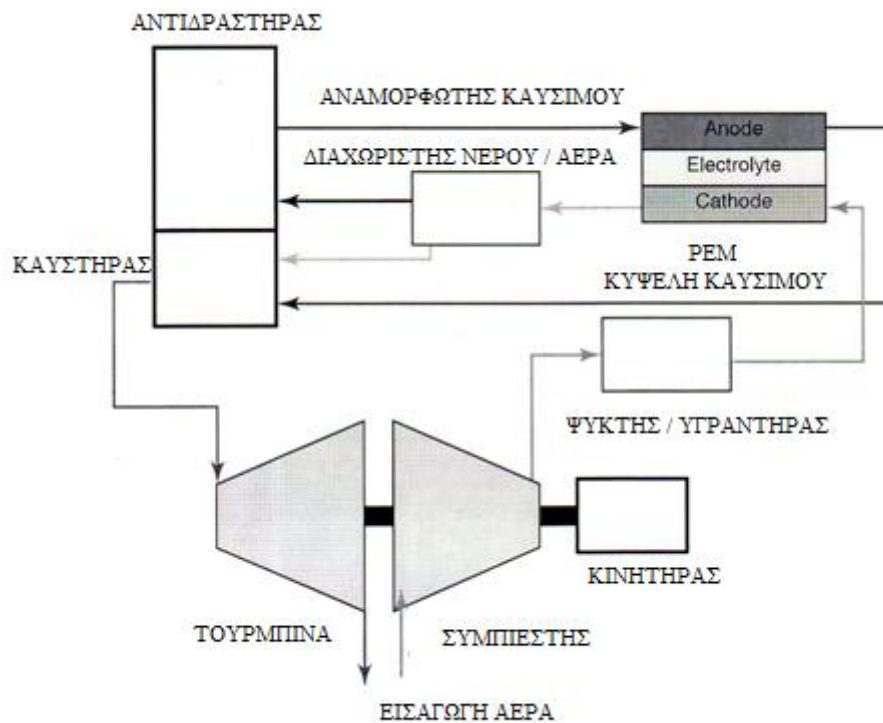
Από την οπτική του αν θα πρεσάρουμε ή όχι, το σημείο κλειδί είναι ότι υπάρχει ένα μπεκ από το οποίο καυτό γκάζι εξαντλείται. Αυτό το αέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να οδηγήσει μια τουρμπίνα, η οποία μπορεί να οδηγήσει τον συμπιεστή. Ένα μοτέρ θα χρειάζεται συχνά ακόμα να ξεκινήσει το σύστημα, αλλά μια φορά στη λειτουργία ίσως δε χρειαστεί καθόλου. πράγματι, είναι πιθανό να λειτουργήσει ένα τέτοιο σύστημα ώστε να υπάρχει μια υπερβολή ισχύος τουρμπίνας και το μοτέρ γίνεται μια γεννήτρια, προωθώντας την έξοδο ηλεκτρικής ισχύος.



Σχήμα 3.22: Απλά καθοδηγούμενος συμπιεστής αέρα και PEM κελί καυσίμου.

3.7.2. Απλή ποσοτική ανάλυση κόστους/ οφέλους υψηλότερων πιέσεων λειτουργίας.

Λειτουργώντας μια κυψέλη καυσίμου σε υψηλότερη πίεση θα αυξήσει την ισχύ, αλλά επίσης περιλαμβάνει τη δαπάνη της ισχύος και υπάρχει το κόστος, το βάρος και ο χώρος που καταλαμβάνεται από τον εξοπλισμό συμπίεσης. Για να εξετάσουμε τα συν και πλιν της πρόσθεσης των έξτρα συσκευών, πρέπει να εξετάσουμε περισσότερο ποσοτικά τα κόστη και τα οφέλη λειτουργίας σε υψηλότερη πίεση.



Σχήμα 3.23: Μια πιθανή μέθοδος χρήσης μιας μονάδας τούρμπο-συμπιεστή για να τιθασεύσει την ενέργεια του αερίου εξάτμισης από το σύστημα αναμόρφωσης του καυσίμου για να οδηγήσει το συμπιεστή.

Η αύξηση στην ισχύ από προκύπτει από τη λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου PEM σε υψηλότερη πίεση είναι κυρίως το αποτέλεσμα της μείωσης μέσα στην ενεργοποίηση υπέρτασης της καθόδου. Η αυξανόμενη πίεση ανεβάζει την ανταλλαγή της πυκνότητας ρεύματος, το οποίο έχει την εμφανή επίδραση της ανόρθωσης του ανοιχτού κυκλώματος τάσης (OCV).

Το OCV αυξάνεται επίσης, καθώς περιγράφεται από την εξίσωση Nernst. Καθώς επίσης αυτά τα οφέλη, υπάρχει επίσης κάποιες φορές μια μείωση στις απώλειες μεταφοράς μάζας, με το αποτέλεσμα ότι η τάση αρχίζει να πέφτει σε υψηλότερο ρεύμα. Η επίδραση της ανόδου της πίεσεως στην τάση κυψέλης μπορεί να ειπωθεί από το γράφημα της τάσης έναντι

του ρεύματος. Με απλούς όρους, για περισσότερες τιμές ρεύματος, η τάση ανεβαίνει από μια παγιωμένη τιμή.

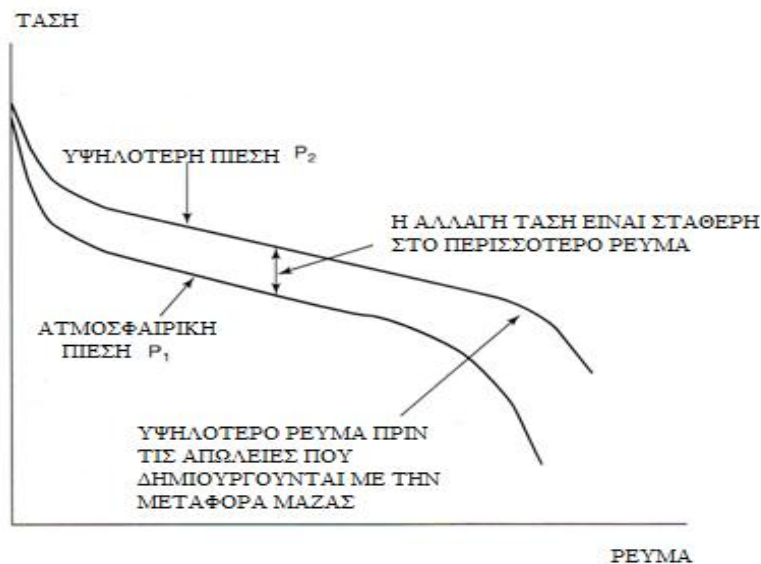
Αυτό που δεν προβάλλεται σε αυτό το διάγραμμα είναι ότι αυτή η τάση προώθησης, ΔV , είναι αναλογικό στο λογάριθμο της ανόδου πίεσης. Είναι και τα δύο, και πειραματική και θεωρητική παρατήρηση. Στο προηγούμενο κεφάλαιο είδαμε ότι η άνοδος στο OCV που οφείλεται στην αλλαγή στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs που δινόταν από την εξίσωση:

$$\Delta V = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

Είδαμε επίσης ότι η ενεργοποίηση υπέρτασης σχετίζεται με την ανταλλαγή ρεύματος από μια λογαριθμική λειτουργία. Άρα, μπορούμε να πούμε ότι αν η πίεση αύξηση από P_1 σε P_2 , εκεί υπάρχει μια αύξηση ή κέρδος σε τάση:

$$\frac{\Delta H}{zF} = \frac{-638.5}{-6 \times 96485} = 1.10V \quad \Delta V_{gain} = c \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \text{ Volts} \quad [3.4]$$

όπου το C είναι μια σταθερά, του οποίου η τιμή εξαρτάται από το πώς η ανταλλαγή πυκνότητας ρεύματος i_0 επηρεάζεται από πίεση και επίσης από την R, T και F.



Σχήμα 3.24: Γράφημα μιας κυψέλης καύσιμου, η επίδραση της αύξησης της πίεσης στην τάση ρεύματος.

Δυστυχώς, δεν είναι ξεκάθαρο τι τιμή θα χρησιμοποιηθεί για το C (από 0.03 σε 0.06V). Είναι βέβαια γνωστό ότι το όφελος εξαρτάται από την επέκταση της υγροποίησης της κυψέλης, με περισσότερο όφελος αν η κυψέλη δεν υγραίνεται. Υψηλότερες τιμές, των μέχρι 0.10 V , μπορούν να συναχθούν από κάποια αποτελέσματα. Ωστόσο, για κάθε σχεδιασμό του συστήματος, η τιμή για τη συγκεκριμένη εν λόγω κυψέλη θα πρέπει να βρεθεί.

Για μια αρχική απόπειρα σε μια ανάλυση οφέλους του κόστους του πρεσαρίσματος, το απλό σύστημα είναι ένα καλό μέρος να αρχίσουμε. Με όρους ισχύος το κόστος, είναι η ισχύς που χρειάζεται να οδηγήσουμε τον συμπιεστή. Το όφελος είναι η σπουδαιότερη ισχύς από την κυψέλη καυσίμου. Όπως έχουμε δει, για κάθε κυψέλη μέσα στη στοίβα η αύξηση στην τάση ΔV . Για να εξετάσουμε το κέρδος ισχύος, υποθέτουμε ένα ρεύμα και μια στοίβα από n κυψέλες. Η αύξηση στην ισχύ δίνεται έπειτα από:

$$\text{Κέρδος ισχύος} = c \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \text{ In watts} \quad [3.8]$$

Ωστόσο, όπως έχουμε δει, αυτή η αύξηση σε ισχύ δεν είναι χωρίς κόστος. Στο απλό μας σύστημα, το κόστος ισχύος είναι αυτό το χρειαζούμενο για να οδηγήσει το συμπιεστή. Δείχνουμε επιπλέον, ότι μια εξίσωση μπορεί να γραφτεί για την ισχύ που αναλώνεται από τον συμπιεστή σε όρους της αποδοτικότητας συμπιεστή n_c , η θερμοκρασία εισόδου του αέρα T_1 και η πίεση του λόγου P_2/P_1 . Αυτή η ισχύς είναι ισχύς που χάνεται, και μπορούμε να πούμε ότι:

$$\text{Ισχύς συμπιεστή} = \text{απώλεια ισχύος} = c_p \frac{T_1}{n_c} \left(\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{g-1}{g}} - 1 \right) \text{ In watts} \quad [3.9]$$

Η απώλεια ισχύος είναι απλά η δύναμη που απελευθερώνεται στο ρότορα του συμπιεστή. Αυτή η ισχύς προέρχεται από ένα ηλεκτρικό μοτέρ, το οποίο έχει μια αποδοτικότητα λιγότερη από ένα και υπάρχουν επίσης απώλειες στον άξονα και τα ρουλεμάν του ρότορα του συμπιεστή. Αν εκφράσουμε τη συνδυασμένη αποδοτικότητα του μοτέρ και του συστήματος οδήγησης ως n_m , έπειτα η ηλεκτρική ισχύς που χρησιμοποιείται θα είναι σπουδαιότερη από την ισχύ συμπιεστή από έναν παράγοντα του $1/n_m$ και άρα θα υπάρχει μια απώλεια ηλεκτρικής ισχύος που δίνεται από την εξίσωση:

$$\text{Απώλεια ισχύος} = \text{Compressor power} = \text{power lost} = c_p \frac{T_1}{n_c} \left(\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{g-1}{g}} - 1 \right) \text{ In watts} \quad [4.9]$$

Σε αυτήν την εξίσωση το \dot{m} είναι ο ρυθμός ροής του αέρα, σε kg s^{-1} . Συνδέεται με την έξοδο ηλεκτρικής ισχύος της κυψέλης καυσίμου, η μέση τάση κυψέλης και ο αέρας στοιχειομετρίας, από την εξίσωση:

$$\dot{m} = 3.57 \times 10^{-7} \times I \times \frac{P_e}{V_c} \text{ kgs}^{-1}$$

Αντικαθιστώντας αυτό, την ηλεκτρική ισχύς $P_e = nIV_e$ και τις τιμές από c_p και το γ για αέρα μέσα στην εξίσωση και δίνει:

$$\begin{array}{l} \text{Απώλεια} \\ \text{Ισχύος} = \end{array} \boxed{= 3.58 \times 10^{-4} \times \frac{T_1}{n_m n_c} \left(\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{0.286} - 1 \right) I \text{ watts} \quad \text{In watts}} \quad [3.10]$$

Αυτός εδώ ο όρος στην εξίσωση 3.10 είναι ισοδύναμος σε μια τάση συγκρίνετέ το με την εξίσωση 3.8. Ο όρος πολλαπλασιάζεται από το ρεύμα και τη δύναμη των κυψελών, να προέρχεται η αξία της ισχύος. Είναι έτσι μια απώλεια ισοδύναμη με το κέρδος τάσης της εξίσωσης 3.7. Αναπαριστά την τάση κάθε κυψέλης που χρησιμοποιείται για την οδήγηση του συμπιεστή. Μπορούμε ωστόσο να γράψουμε μια εξίσωση που μας δίνει την απώλεια τάσης που προκύπτουν από μια αύξηση στην πίεση από το P_1 στο P_2 καθώς:

$$\Delta V_{loss} = 3.58 \times 10^{-4} \times \frac{T_1}{n_m n_c} \left(\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{0.286} - 1 \right) I \text{ volts} \quad [3.11]$$

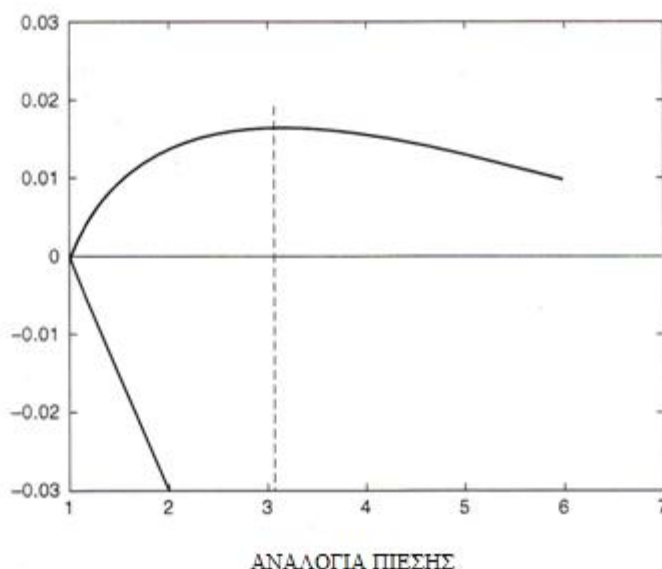
Είμαστε σε θέση να εξετάσουμε ποσοτικά αν μια αύξηση πίεσης θα βελτιώσει την καθαρή απόδοση του συστήματος καύσιμης κυψέλης. Έχουμε μια απλή εξίσωση για την αύξηση στην τάση, την εξίσωση 3.7. Έχουμε επίσης μια απλή αλγεβρική εξίσωση για την απώλεια τάσης, ή καλύτερα χρησιμοποιημένης τάσης, παρέχοντας την αυξανόμενη πίεση, εξίσωση 3.11. Τι είμαστε ικανοί τώρα να κάνουμε είναι τα διαγράμματα του.

$$\Delta V = \Delta V_{gain} - \Delta V_{loss} \quad \text{για διαφορετικές αξίες του } \frac{P_2}{P_1}$$

Πριν ασχοληθούμε με αυτό χρειάζεται να εκτιμήσουμε κατάλληλες τιμές για τις διάφορες σταθερές, στις εξισώσεις 3.7 και 3.11, αυτό γίνεται για δύο σετ αξιών, το ένα σχεδιάστηκε αισιόδοξο, το άλλο ρεαλιστικό. Οι τιμές και για τα δύο αυτά μοντέλα δίνονται παρακάτω:

- Η σταθερά τάσης C έχει ήδη συζητηθεί $0.06V$ θα ήταν μια ρεαλιστική τιμή, αν και ίσως να ήταν τόσο ψηλά όσο $0.10V$, το οποίο χρησιμοποιείται ως η αισιόδοξη τιμή.
- Η θερμοκρασία εισερχόμενου αερίου T_1 λαμβάνεται ως $15^\circ C$ ($288K$) και για τις δύο υποθέσεις.
- Η αποδοτικότητα της ηλεκτρικής οδήγησης για τον συμπιεστή, η_m , λαμβάνεται ως 0.9 για το «ρεαλιστικό» μοντέλο και 0.95 για το αισιόδοξο.
- Η αποδοτικότητα του συμπιεστή η_c λαμβάνεται ως 0.75 για το αισιόδοξο μοντέλο και 0.70 για το ρεαλιστικό.
- Η χαμηλότερη λογική τιμή για τη στοιχειομετρία, λ , είναι 1.75 και άρα αυτό χρησιμοποιείται στο αισιόδοξο μοντέλο. Μια πιο ρεαλιστική αξία είναι 2.0 .

ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΑΣΗΣ ΑΝΑ ΣΤΟΙΧΕΙΟ



Σχήμα 3.25: Γραφήματα της αλλαγής τάσης καθαρής που προκύπτουν από τη λειτουργία σε υψηλότερη πίεση, για δύο διαφορετικά μοντέλα κυψέλης καυσίμου PEM.

Οι τιμές αυτές χρησιμοποιούνται στην εξίσωση 3.7 και 3.11 για γραφήματα καθαρής της αλλαγής τάσης. Μπορεί να ειπωθεί πως για το αισιόδοξο μοντέλο, υπάρχει ένα κέρδος περίπου 17 mV ανά κυψέλη όταν η πίεση προωθείται από μια αναλογία των περίπου 3, αλλά τα κέρδη μειώνονται σε υψηλές θερμοκρασίες. Για το πιο ρεαλιστικό μοντέλο, υπάρχει πάντα μια καθαρή απώλεια ως αποτέλεσμα της υψηλότερης πίεσης.

Η ισχύς που κερδήθηκε είναι πάντα υπερβάλλουσα από την ισχύ που χρειάζεται για να οδηγήσουμε το συμπιεστή. Μπορούμε να δούμε γιατί η πρακτική της λειτουργίας σε παραπάνω ατμοσφαιρική πίεση δεν είναι χωρίς μέσα παγκόσμια ακόμα με μεγαλύτερα

PEMFCs. Με μικρότερες κυψέλες καυσίμου, λιγότερο από περίπου 5 kW , είναι σπάνιο, καθώς οι συμπιεστές είναι πιθανόν να είναι λιγότερο αποδοτικοί και περισσότερο ακριβοί.

3.7.3. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την επιλογή της πίεσης.

Αν και είναι το απλούστερο για να ποσοτικοποιήσουμε, η τάση προώθησης δεν είναι το μόνο όφελος από τη λειτουργία σε υψηλότερη πίεση. Ομοίως, η απώλεια ισχύος στον συμπιεστή δεν είναι η μόνη απώλεια. Ένα από τα πιο σημαντικά κέρδη μπορούν να προβληθούν από αναφορά στο Σχήμα 3.23. Μέσα σε αυτό το σύστημα υπάρχει ένα σύστημα αναμόρφωσης καυσίμου.

Τέτοιο χημική εγκατάσταση συνήθως επωφελείται από υψηλότερη πίεση. Σε αυτήν την ιδιαίτερη περίπτωση, η κινητική της αντίδρασης δείχνει ότι μια χαμηλότερη πίεση θα προτιμούνταν. Ωστόσο, αυτό είναι περισσότερο από αποζημιωμένο από τη μείωση στο μέγεθος που επιτυγχάνεται από υψηλότερη πίεση . Άρα, καθώς επίσης η κυψέλη καυσίμου από μόνη της, το σύστημα αναμόρφωσης καυσίμου επίσης κερδίζει από υψηλότερη πίεση.

Στο σύστημα υπάρχει ένα μπεκ, το οποίο είναι χρειαζόμενο για να παρέχει ζέστη για την διαδικασία αναμόρφωσης. Η εξάτμιση από αυτό το μπεκ μπορεί να χρησιμοποιηθεί από μια τουρμπίνα για να οδηγήσει το συμπιεστή έτσι η ενέργεια για τη διαδικασία συμπίεσης γίνεται ουσιαστικά ελεύθερη. Αυτό όμως δεν είναι πραγματικά αληθινό, καθώς μπορεί να ειπωθεί, όπως μπορεί να ειπωθεί από μια προσεκτική μελέτη του διαγράμματος, η ενέργεια προέρχεται από υδρογόνο που έχει διαπεράσει την κυψέλη καυσίμου, αλλά δεν μετατράπηκε σε ηλεκτρισμό. Τυπικά, περίπου 10 με 20% του υδρογόνου θα χρειάζεται για τον αναμορφωτή καυσίμου.

Όμως, αυτή η καύση και θέρμανση είναι απαραίτητη για τον αναμορφωτή καυσίμου, άρα δεν αδειάζουμε την τουρμπίνα από οτιδήποτε που δε θα ήταν καμένο αλλιώς. Αυτό επηρεάζει σπουδαία την ανάλυση καθώς, φυσικά, δεν έχουμε πια την απώλεια ηλεκτρικής ισχύος που σχετίζεται με τη λειτουργία ενός συμπιεστή.

Άλλος ένας παράγοντας σπουδαίας σημασίας προς όφελος του πρεσαρίσματος είναι το πρόβλημα της αντιδρώσας υγραποίησης. Η υγραποίηση είναι πολύ ευκολότερη αν ο εισερχόμενος αέρας είναι καυτός και χρειάζεται ψύξη, επειδή υπάρχει πολύ ενέργεια για να εξατμίσει το νερό. Μια άνοδος θερμοκρασίας σχετίζεται πάντα με συμπίεση αερίων. Εξετάζουμε συμπιεστές με περισσότερη λεπτομέρεια, δείχνουμε με ένα δουλεμένο παράδειγμα ότι μια τυπική άνοδος θερμοκρασίας θα μπορούσε να είναι πολύ εύκολα υγραποιημένη και η διαδικασία θα έψυχε επίσης τον αέρα κοντύτερα σε μια κατάλληλη θερμοκρασία.

Το κύριο όφελος είναι ότι λιγότερο νερό χρειάζεται για να επιτύχει την ίδια υγρασία σε υψηλότερες πιέσεις και σε υψηλότερες θερμοκρασίες η διαφορά είναι ιδιαίτερα σπουδαία. Μπορεί να ειπωθεί από τον Πίνακα 3.1 ότι πάνω από τους 80° C η κορεσμένη πίεση ατμού ανεβαίνει πολύ φανερά, το οποίο σημαίνει ότι η τμηματική πίεση του ξηρού αέρα πέφτει πάρα πολύ. Αυτό σημαίνει ότι η υγρασία αναλογίας αυξάνει ακόμα περισσότερο.

Αν η πίεση είναι υψηλή, έπειτα η τμηματική πίεση του αέρα δε θα επηρεαστεί τόσο πολύ. Η υγραποίηση της 10 kW κυψέλης που λειτουργεί στους 90° C και σε περίπου 2 bar χρησιμοποιούνταν ως παράδειγμα. Προβαλλόταν ότι σε 2 bar η υγραποίηση δεν ήταν σπουδαίο πρόβλημα, αλλά ότι αν η πίεση μειωνόταν σε 1.2 bar έγινε πολύ δύσκολο, και ακόμα τα αέρια εξόδου ήταν πάρα πολύ ξηρά. Στην ουσία, είναι πολύ δύσκολο να κανονίσουμε κανονική υγραποίηση PEMFC σε θερμοκρασίες πάνω από 80° C αν δεν πρεσάρεται το σύστημα σε περίπου 2 bar ή περισσότερο.

Με μεγαλύτερες κυψέλες καυσίμου, τα μονοπάτια ροής για τα αντιδρώντα αέρια θα είναι αρκετά μακριά και αν το μέγεθος έχει ελαχιστοποιηθεί, θα είναι στενό. Έτσι, μια ορισμένη πίεση θα χρειαστεί να τα περάσει μέσα από την κυψέλη σε κάθε περίπτωση. Αν αυτή η πίεση είναι περίπου 0.3 bar, ο σχεδιασμός ίσως αντιμετωπιστεί έπειτα με το πρόβλημα επιλογής ενός διαθέσιμου συμπιεστή ή φυσητήρα, και ίσως βρει ότι δεν είναι διαθέσιμα σε αυτήν την πίεση, αλλά μέσα σε υψηλότερες πιέσεις. Σε αυτή την περίπτωση η επιλογή θα έχει αναγκαστεί από το πολύ πρακτικό θέμα της παραγόμενης διαθεσιμότητας-φυσητήρες αέρα στην έκταση πίεσης των περίπου 0.2/ 0.3 bar δεν είναι γρήγορα διαθέσιμη σε ρυθμούς μικρότερης ροής που απαιτείται από τις κυψέλες καυσίμου.

Από την αρνητική πλευρά υπάρχουν τα θέματα του μεγέθους, του βάρους και του κόστους. Κάποιο είδος φυσητήρα για τον αντιδρώντα αέρα θα χρειάζονταν έτσι και αλλιώς, άρα είναι το έξτρα μέγεθος και το κόστος συμπιεστών υψηλότερης πίεσης για φυσητήρες χαμηλότερης πίεσης που είναι το θέμα. Το πρακτικό θέμα της παραγόμενης διαθεσιμότητας σημαίνει ότι αυτή η διαφορά θα είναι συχνά αρκετά μικρή για κυψέλες καυσίμου ισχύος στην περιοχή δεκάδων κιλοβάτ.

Ο συμπιεστής θα είναι συχνά βιδωτός συμπιεστής. Ένα πρόβλημα με αυτόν τον τύπο συμπίεσης είναι ότι μπορεί να είναι πολύ θορυβώδης, βέβαια συγκρινόμενο με την γαλήνη του υπόλοιπου συστήματος. Αυτό είναι ένα σημαντικό πρόβλημα, εφόσον αναιρεί ένα από τα μείζονα προτερήματα των κυψελών καυσίμου πάνω από άλλες γεννήτριες ηλεκτρισμού. Οι φυγόκεντροι συμπιεστές που σχετίζεται με τις μονάδες τούρμπο είναι κάποιες πιο ήσυχες, αλλά ωστόσο αυξανόμενος θόρυβος θα είναι συχνά ένα σημαντικό μειονέκτημα ενός πρεσαρισμένου συστήματος.

Έχουμε υποθέσει ότι ο αέρας χρησιμοποιείται για να τροφοδοτήσει την κάθοδο με οξυγόνο. Υπάρχουν κάποια συστήματα, αξιολογικά σε εφαρμογές χώρου, στις οποίες το καθαρό οξυγόνο από τους πρεσαρισμένους κυλίνδρους χρησιμοποιείται. Σε αυτές τις περιπτώσεις, η επιλογή της πίεσης λειτουργίας θα γίνεται σε εντελώς διαφορετικά πεδία. Τα

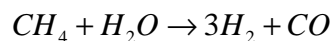
θέματα θα είναι η ισορροπία ανάμεσα στην αυξανόμενη απόδοση και το αυξανόμενο βάρος που οφείλεται στη μηχανική δύναμη που χρειάζεται να λειτουργήσει στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Η βέλτιστη πίεση θα είναι πιθανόν πολύ υψηλότερη από αυτό για τα συστήματα αέρα.

Στην πρακτική, τα περισσότερα μικρά συστήματα (<1 kW) λειτουργούν σε περίπου ατμοσφαιρική πίεση αέρα. Είναι τα μεγαλύτερα συστήματα (> 5 kW) που συνήθως λειτουργούν σε υψηλότερη πίεση.

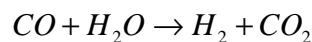
3.8. Σύνδεση αντιδρώντων.

3.8.1 Δηλητηρίαση μονοξειδίου του άνθρακα.

Μέχρι τώρα έχουμε γενικά υποθέσει ότι οι δικές μας κυψέλες καυσίμου PEM λειτουργούν με καθαρό αέριο υδρογόνου καθώς το καύσιμο και ο αέρας καθώς το οξειδωτικό. Σε μικρά συστήματα, αυτή θα είναι συχνά η υπόθεση, σε μεγαλύτερα συστήματα το καύσιμο υδρογόνο θα προέρχεται συχνά από κάποιου είδους συστήματος αναμόρφωσης καυσίμου. Τα συστήματα αναμόρφωσης σχεδόν πάντα εμπλέκει μια αντίδραση που παράγει μονοξείδιο του άνθρακα, όπως η αντίδραση ανάμεσα στο μεθάνιο και τον ατμό:



Κάποιες από τις υψηλότερες κυψέλες καυσίμου μπορούν να χρησιμοποιήσουν αυτό το μονοξείδιο του άνθρακα ως καύσιμο. Οι κυψέλες καυσίμου που χρησιμοποιούν πλατίνα ως καταλύτη βέβαια δεν μπορεί. Ακόμα πολύ μικρά ποσά μονοξειδίου του άνθρακα έχουν μεγάλη επίδραση στην άνοδο. Αν ένας αναμορφωμένος υδρογονάνθρακες είναι να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο, το μονοξείδιο του άνθρακα πρέπει να αλλαχτεί σε διοξείδιο του άνθρακα χρησιμοποιώντας περισσότερο ατμό:



Η αντίδραση αποκαλείται η αντίδραση αλλαγής του νερού αερίου. Δεν πάει εύκολα προς ολοκλήρωση και θα υπάρχει σχεδόν πάντα κάποιο μονοξείδιο του άνθρακα που αφήνεται μέσα στο αναμορφωμένο ρεύμα αερίου. Ένα σύστημα τελευταίας τεχνολογίας θα έχει ακόμα επίπεδα CO στην τάξη των 0.25 με 0.5% (=2500-5000 ppm).

Η επίδραση του μονοξειδίου του άνθρακα είναι να κατέχει τη θέση του καταλύτη πλατίνας, το μείγμα έχει μια στενή σχέση με την πλατίνα και καλύπτει τον καταλύτη, η πρόληψη του καυσίμου υδρογόνου από το να το φτάσει. Η εμπειρία προτείνει ότι η συγκέντρωση του μονοξειδίου του άνθρακα τόσο χαμηλά όσο 10 ppm έχει μια απαράδεκτη

επίδραση στην απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου PEM. Αυτό σημαίνει ότι τα επίπεδα CO μέσα στο ρεύμα αερίου που χρειάζεται να μειωθεί από έναν παράγοντα του 500 ή περισσότερο.

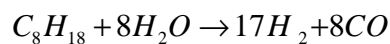
Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την μετακίνηση του μονοξειδίου του άνθρακα από αναμορφωμένα ρεύματα καυσίμου αερίου είναι διάφοροι. Η έξτρα ενέργεια προσθέτει αξιόλογα στο κόστος και το μέγεθος ενός συστήματος PEMFC. Σε κάποιες περιπτώσεις η απαίτηση να μετακινήσουμε το μονοξείδιο του άνθρακα μπορεί να γίνει κάτι το λιγότερο άκαμπτο από την πρόσθεση μικρών ποσοτήτων του οξυγόνου ή αέρα στο ρεύμα του καυσίμου.

Αυτά αντιδρούν με το μονοξείδιο του άνθρακα στις θέσεις του καταλύτη, μετακινώντας το έτσι. Τα αναφερόμενα αποτελέσματα, για παράδειγμα, που προσθέτοντας το 2% οξυγόνο σε ένα ρεύμα αερίου υδρογόνου περιέχοντας 100-ppm μονοξείδιο του άνθρακα εξαλείφει την επίδραση της δηλητηρίασης του μονοξειδίου του άνθρακα. Κάθε οξυγόνο που δεν αντιδρά με CO θα αντιδράσει σίγουρα με υδρογόνο και έτσι χαμένο καύσιμο.

Η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο για συγκεντρώσεις CO των 10 s ή των 100 s των ppm, όχι τα 1000 s ppm συγκέντρωση από τυπικές αναμορφώσεις καυσίμου. Επιπλέον, το σύστημα για να τροφοδοτήσουμε τα ακριβώς ελεγχόμενα ποσά αέρα οξυγόνου θα είναι αρκετά περίπλοκα, καθώς ο ρυθμός ροής θα χρειαστεί να ακολουθήσει προσεκτικά το ρυθμό της χρήσης υδρογόνου.

Τυπικά, μια μονάδα καθαρισμού αερίου θα χρησιμοποιηθεί από μόνη της, ή μία λιγότερο αποτελεσματική (με χαμηλότερο κόστος) μονάδα καθαρισμού αερίου που συνδυάζεται με κάποια τροφοδοσία αέρα στο αέριο καύσιμο.

Άλλο ένα σημαντικό σημείο για να σημειώσουμε είναι ότι καθώς το μήκος του μορίου του καυσίμου υδαάνθρακα για να αναμορφωθεί γίνεται μακρύτερο, το πρόβλημα γίνεται χειρότερο. Με το μεθάνιο, CH₄, η αρχική αντίδραση που παρήγαγε τρία μόρια υδρογόνου για κάθε μόριο CO για να αντιμετωπιστεί. Αν πάμε σε ένα καύσιμο όπως το C₈H₁₈, έπειτα η αρχική αντίδραση είναι:



Η αναλογία του H₂ προς CO είναι τώρα περίπου 2:1 –σημαντικά πιο CO για να αντιμετωπιστεί.

3.8.2. Μεθανόλη και άλλα υγρά καύσιμα.

Ένα ιδανικό καύσιμο για κάθε κυψέλη καυσίμου θα ήταν ένα υγρό καύσιμο ήδη σε τακτική χρήση όπως το πετρέλαιο. Δυστυχώς τέτοια καύσιμα απλά δεν αντιδρούν σε έναν

αποδοτικό ρυθμό για να ληφθούν υπόψη με την εξαίρεση της μεθανόλης. Η χρήση της μεθανόλης μπορεί να είναι είτε άμεση όπου χρησιμοποιείται ως αντιδρόν στην άνοδο, ή έμμεση όπου αναμορφώνεται σε υδρογόνο πρώτο σε μια χωριστή μονάδα. Και οι δύο αυτές χρήσεις δείχνουν μεγάλη υπόσχεση. Η χρήση της μεθανόλης ως φορέας υδρογόνου, απελευθερώνοντας στο υδρογόνο μέσα σε μια μονάδα αναμόρφωσης.

3.8.3. Χρησιμοποιώντας καθαρό οξυγόνο στη θέση του αέρα.

Θα είναι πολύ σπάνιο για έναν μηχανικό να έχει μια πραγματική επιλογή ανάμεσα στην χρήση αέρα ή οξυγόνου σε ένα σύστημα κυψέλης καυσίμου PEM. Το οξυγόνο χρησιμοποιείται σε συστήματα που εξαρτώνται από αέρα όπως τα υποβρύχια και τα διαστημόπλοια, αλλιώς χρησιμοποιείται αέρας. Η χρήση οξυγόνου βελτιώνει σαφώς την απόδοση της κυψέλης καυσίμου PEM. Αυτό προκύπτει από τρεις επιδράσεις:

- Η μη-απώλεια τάσης ανοιχτού κυκλώματος ανεβαίνει λόγω της αύξησης στην τμηματική πίεση του οξυγόνου.
- Η ενεργοποίηση υπέρτασης μειώνεται λόγω της καλύτερης χρήσης των θέσεων καταλύτη.
- Το περιοριζόμενο ρεύμα αυξάνει, μειώνοντας έτσι τη μαζική μεταφορά ή τη συγκέντρωση απωλειών υπέρτασης. Αυτό είναι λόγω της απουσίας αέριου αζώτου, το οποίο είναι ένας μείζων συνεισφορέας σε αυτού του τύπου απώλειας σε πυκνότητες υψηλού ρεύματος.

Η επίδραση μιας αλλαγής από αέρα σε οξυγόνο θα αυξήσει την ισχύ της κυψέλης καυσίμου περίπου κατά 30%. Ωστόσο, αυτό θα ποικίλλει εξαρτώμενο από το σχεδιασμό της κυψέλης. Για παράδειγμα, μια στοιβα που σχεδιάστηκε με φτωχή ροή αντιδρώντος αέρα θα ωφεληθεί περισσότερο από μια αλλαγή στο οξυγόνο.

Πριν να αφήσουμε το θέμα των κυψελών καυσίμου PEM, τρία παραδειγματικά συστήματα θα παρουσιαστούν, καλύπτοντας μια έκταση ισχύος από 12W σε περίπου 250 kW.

3.9. Παραδειγματικά συστήματα.

Θα είναι προφανές ότι υπάρχουν πολλοί παράμετροι των κυψελών καυσίμου PEM που μπορούν να αλλαχτούν. Αυτές οι αλλαγές, όπως η λειτουργία θερμοκρασίας και πίεσης, αέρα στοιχειομετρίας, αντιδρούσας υγρασίας, ιδιότητες κατακράτησης νερού της μεμβράνης αέριας διάδοσης, και συνεχίζει έτσι, επηρεάζει την επιτέλεση της κυψέλης με αρκετά προβλέψιμους τρόπους. Αυτό φυσικά προσδίδει από μόνο του πολύ καλά στην κατασκευή των μοντέλων υπολογιστών.

Αυτό μπορεί να γίνει για πράγματα τόσο ειδικά όσο το νερό και η κίνηση του νερού, εναλλακτικά, η επιτέλεση μιας και μόνης κυψέλης υπό διαφορετικές συνθήκες μπορεί να μοντελοποιηθεί. Δεδομένης της επιτέλεσης μιας και μόνης κυψέλης μιας ολόκληρης κυψέλης μπορούν επίσης να μοντελοποιηθούν. Μια ατελείωτη ποικιλία σχεδιασμών μπορεί έτσι να δοκιμαστεί.

3.9.1. Μικρό σύστημα 12W.

Μια μικρή κυψέλη καυσίμου 12 W που σχεδιάστηκε για χρήση σε απομακρυσμένες συνθήκες, όπως όταν στο κάμπινγκ, στις βάρκες, για στρατιωτικές εφαρμογές και για απομακρυσμένες επικοινωνίες. Τα ηλεκτρόδια είναι στη μορφή ενός δίσκου ή δαχτυλιδιού.



Σχήμα 3.26 Κυψέλη καυσίμου 12 W χωρίς ανάγκη για ανεμιστήρες εξαερισμού ή άλλων κινούμενων μερών, όπως αναπτύσσεται από την DCH. Η κυψέλη καυσίμου είναι ο μικρός κύλινδρος στο μέσον της εικόνας. Προτίθεται για χρήσεις όπως το κάμπινγκ και προβάλλεται συνδεδεμένο με ένα CD player, ραδιόφωνο και λάμπα. Η σύνδεση με αυτές τις συσκευές είναι δια μέσω ενός μετατροπέα CD/DC.



Σχήμα 3.27: Αρχή του «τύπου δίσκου» της κυψέλης καυσίμου PEM.

Η τροφοδοσία υδρογόνου εξαρτάται από έναν κεντρικό σωλήνα. Στρατηγικά τοποθετημένα κενά μέσα σε αυτόν το σωλήνα τροφοδοτούν το καύσιμο στις ανόδους στην κάτω πλευρά κάθε ΜΕΑ. Η κορυφή κάθε ΜΕΑ έχει ένα πυκνό στρώμα διάδοσης αερίου που επιτρέπει στο οξυγόνο να διαδοθεί μέσα και στο νερό να διαδοθεί έξω στα άκρα, όπου εξατμίζεται. Ολόκληρη η περιφέρεια εκτίθεται στον αέρα, ώστε υπάρχει επαρκής αέρας κυκλοφορίας χωρίς καθόλου ανάγκη για ανεμιστήρες ή φυσητήρες. Κάτω από την άνοδο υπάρχει ένα στρώμα διάδοσης αερίου και μια περιφραγή για να προλάβουμε την διαφυγή του υδρογόνου. Αυτό θα είναι τυπικά περίπου 1.5 mm βάθος και φτιαγμένο από ανοξείδωτο ατσάλι.

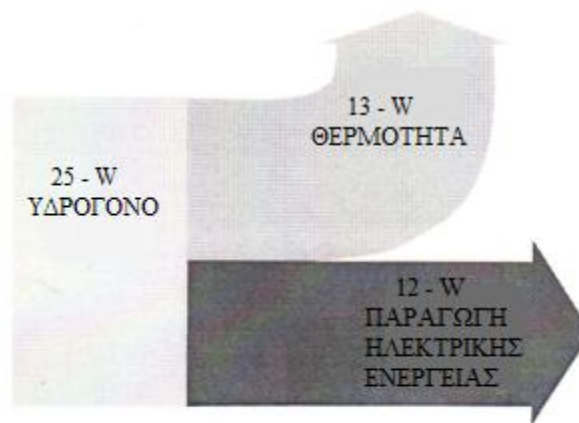
Η μέθοδος γενικής κατασκευής έχει κοινά χαρακτηριστικά με την κυψέλη, εκτός από το ότι το στρώμα διάδοσης αερίου είναι ένα πιο ανοιχτό υλικό, και παχύτερο και εκτείνεται μέχρι τη βάση της επόμενης κυψέλης, εξυπηρετώντας έτσι επίσης ως η διαεπικοινωνιακή κυψέλη. Η ακτινωτή συμμετρία του σχεδιασμού απλοποιεί την κατασκευή.

Η προμήθεια υδρογόνου είναι αδιέξοδη, δεν υπάρχει κυκλοφορία ή διέξοδος- αν και ίσως να υπάρχει ένα σύστημα περιοδικού χειρωνακτικού καθαρισμού για να απελευθερώσει ακαθαρσίες από καιρό σε καιρό.

Η κυκλοφορία είναι βασικά αυτορυθμιζόμενη. Όταν περισσότερη ισχύ σχεδιάζεται, περισσότερη θερμότητα και περισσότερο νερό παράγονται, από τα οποία και τα δύο θα μειώσουν την πυκνότητα του αέρα και θα αυξήσουν έτσι την κυκλοφορία. Από την άλλη πλευρά λόγω του ότι η πρόσβαση αέρα στην κάθοδο είναι περιορισμένη, έχοντας να διαδώσει νερό στα άκρα, το ΜΕΑ δεν ξεραίνεται όταν το ρεύμα είναι χαμηλό. Αν και έχει την ικανότητα να αντιδρά σε αλλαγές σε απαιτήσεις ισχύος και βολεύεται σε διαρκή λειτουργία και μπορεί να χρησιμοποιηθεί παράλληλα με ένα επαναφορτιζόμενη μπαταρία, η οποία θα μπορούσε να παράσχει υψηλότερη ισχύ, αν και προφανώς μόνο για σύντομες περιόδους.

Μια απόπειρα να παράγουμε ένα καθαρό σύστημα, με το απόλυτο ελάχιστο των έξτρα συσκευών. Η αποδοτικότητα, όπως και με όλες τις κυψέλες καυσίμου, ποικίλλει με ρεύμα, αλλά μια ρυθμιζόμενη ισχύ υποχρεούται να είναι περίπου 48% (αναφορά χαμηλότερης αξίας θερμότητας (LHV)), το οποίο είναι, η τάση κάθε κυψέλης θα είναι περίπου 0.6V.

Ένας τρόπος επίδειξης των πολλών ποιών ενέργειας και των απωλειών ισχύος σε ένα σύστημα είναι το «Sankey diagram». Είναι χρήσιμα σε όλα τα συστήματα μετατροπής ενέργειας, περιλαμβάνοντας κυψέλες καυσίμου. Αυτή η πολύ «καθαρή» κυψέλη καυσίμου είναι ένα καλό μέρος να τις εισάγουμε, καθώς δίνει σχεδόν το απλούστατο δυνατό διάγραμμα, το οποίο προβάλλεται στο Σχήμα 3.28. Η τροφοδοσία είναι 25 W ισχύος υδρογόνου, το οποίο μετατρέπεται σε 12W ηλεκτρικής ισχύος. Οι απώλειες είναι απλώς 13W θερμότητας-δεν υπάρχουν άλλες απώλειες. Οι απώλειες φαίνονται πάνω ή κάτω από τα αριστερά στα δεξιά γραμμή του διαγράμματος.



Σχήμα 3.28: Διάγραμμα Sankey για το πολύ απλό «τύπου δίσκο» κυψέλης καυσίμου 12W.

3.9.2. Μέτριο σύστημα 2kW.

Η δεύτερη κυψέλη καυσίμου που θα συζητηθεί εδώ είναι μια 2.0-kW που προβάλλεται στο Σχήμα 3.29, ένα διάγραμμα Sankey στο Σχήμα 3.31, αλλά αρχίζουμε με το διάγραμμα συστήματος στο Σχήμα 3.30.

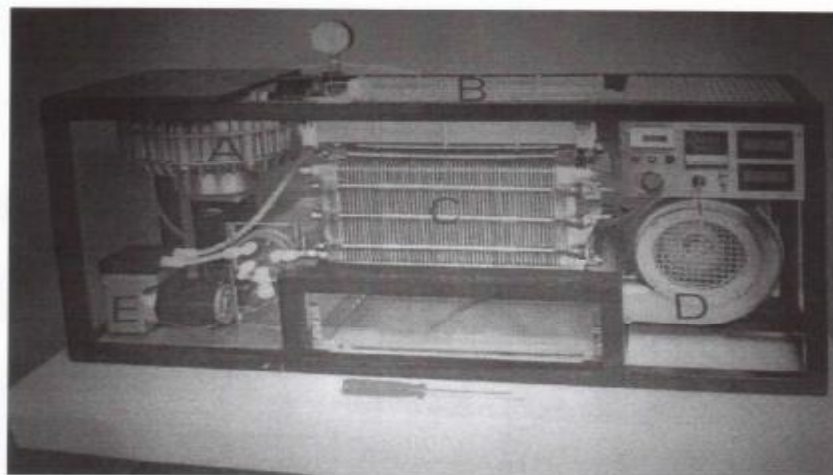
Οι στοιβές κυψελών καυσίμου φτιάχνεται χρησιμοποιώντας τη σταθερή μέθοδο διπολικό πιάτο. Τα διπολικά πιάτα είναι συμπίεσης καλουπωμένου μείγματος γραφίτη/ πολυμερούς, με χωριστό ψυχώμενο αέρα. Υπάρχει η ανάγκη να χωρίσουμε τον ψυχώμενο αέρα και τον αντιδρώντα αέρα όπως έχουμε προαναφέρει. Για να αυξήσουμε τη μέγιστη ισχύ της κυψέλης καυσίμου ο αντιδρών αέρας είναι νοτισμένος, χρησιμοποιώντας τον αέρα εξόδου.

Το αέριο υδρογόνο δεν είναι απλά αδιέξοδο, αλλά περισσότερο κυκλοφορεί χρησιμοποιώντας μια αντλία. Αυτό είναι για να βοηθήσει ακόμα και την υγροποίηση της μεγαλύτερης στοίβας κυψέλης καυσίμου. Η κυκλοφορία του υδρογόνου είναι επίσης ένας τρόπος καθαρισμού των ακαθαρσιών εκτός της κυψέλης.

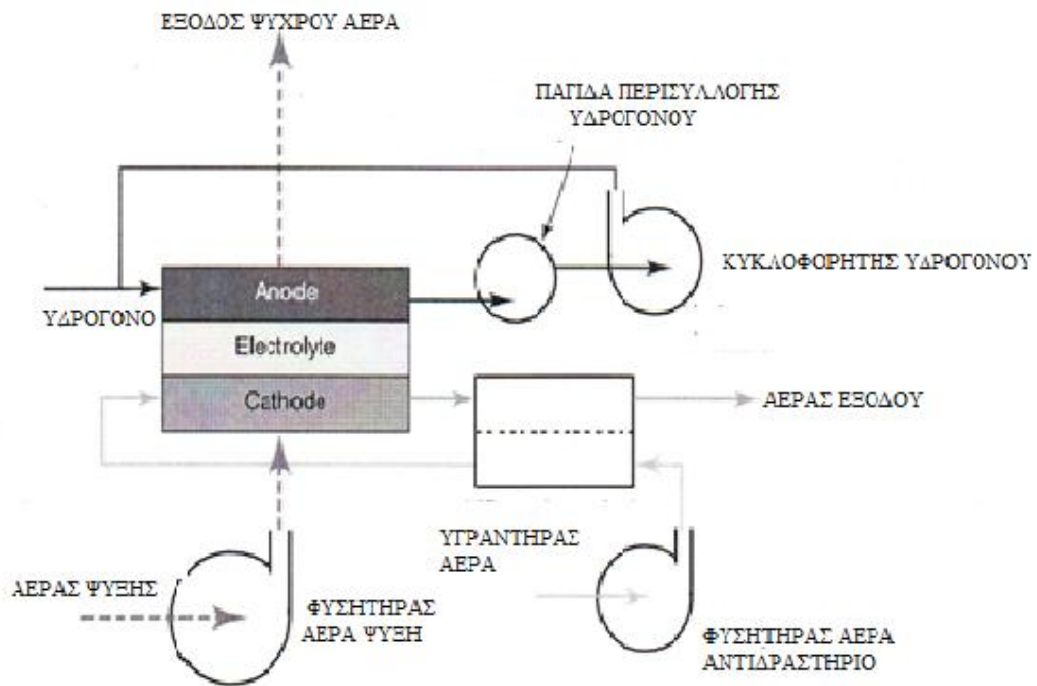
Σε αυτήν την περίπτωση, το διάγραμμα Sankey είναι περισσότερο ενδιαφέρον. Η τελική έξοδος ισχύος είναι ακριβώς 1.67 kW . Η απώλεια θερμότητας ανέρχεται στο 1.8 kW προβάλλεται, μαζί με 360W της ηλεκτρικής απώλειας όντας σκουπισμένη προς τα κάτω. Αυτά τα 360 W χρειάζονται για να οδηγήσουν τρεις φυσητήρες και αντλίες και να προμηθεύσουμε έναν ηλεκτρονικό ελεγκτή.

Αν και η αντιδρούσα ροή αέρα θα είναι λιγότερο από την ψυχόμενη ροή αέρα, είναι ενάντια στην πίεση των περίπου 0.1 bar, 10 kPa πάνω από την ατμοσφαιρική πίεση. Αυτό οφείλεται στο μήκος και τη στενότητα του μονοπατιού του αντιδρώντος αερίου διαμέσω της στοίβας και του υγραντήρα. Αυτή δεν είναι υψηλή πίεση, αλλά κάνει μεγάλη διαφορά στο φυσητήρα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί και να καταναλωθεί η ισχύς.

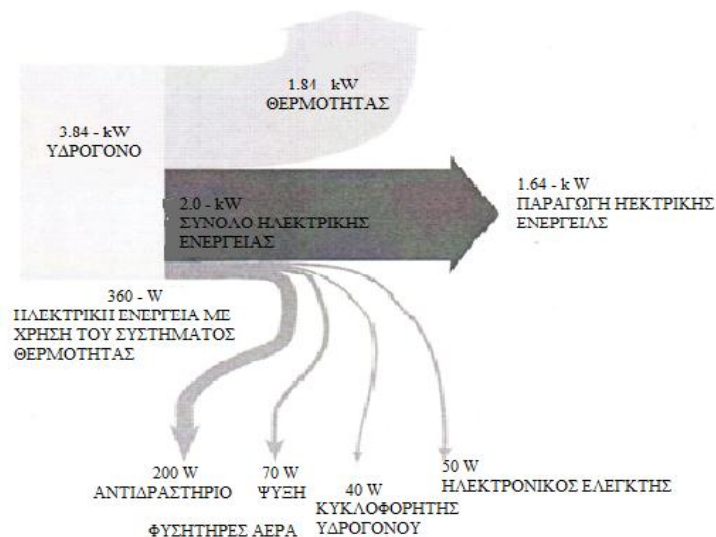
Η ηλεκτρική ισχύς που καταναλώνεται από τον φυσητήρα του αντιδρώντος αερίου είναι 200W, ενώ για τον ψυχόμενο αέρα μόνο 70 W χρειάζονται. Ο ρυθμός ροής υδρογόνου αερίου είναι φυσικά πολύ λιγότερο από εκείνο για το αντιδρών αέριο και η αντλία μόνο απαιτεί 50 W. Όλες αυτές οι αντλίες χρειάζονται έλεγχο και άρα το σύστημα έχει έναν ηλεκτρονικό ελεγκτή , που καταναλώνει 40W . Η ηλεκτρική ισχύ χάνει ποσά στο 18% της ηλεκτρικής ισχύος που παράγεται από την κυψέλη καυσίμου. Η καθαρή ισχύς εξόδου είναι 1.64 kW, κάνοντας μια αποδοτικότητα του 42.5% (αναφορά LHV).



Σχήμα 3.29: Φωτογραφία στην κυψέλη καυσίμου 2 kW. Ο αντιδρών αέρας αντλείται από αντλία A, μέσω του υγραντήρα B, στην στοίβα C . Ψυχόμενος αέρας φυσιέται πάνω διαμέσω της στοίβας από το φυσητήρα D. Το καύσιμο υδρογόνο κυκλοφορεί χρησιμοποιώντας την αντλία μεμβράνης E.



Σχήμα 3.30: Διάγραμμα του συστήματος της 2.0-kW κυψέλης καυσίμου που προβάλλεται στο Σχήμα 3.29.



Σχήμα 3.31: Το διάγραμμα Sankey για το σύστημα 2.0kW που προβάλλεται στα Σχήματα 3.29 και 3.30.

Η φωτογραφία αυτού του συστήματος στο Σχήμα 4.29 επιτρέπει αυτά τα ποικίλα μέρη του συστήματος να ειδωθούν. Είναι ένα πολύ ξεκάθαρο σχεδιασμένο σύστημα, που εικονογραφεί πολλά σημεία μιας καλής πρακτικής σχεδιασμού συστήματος.

3.9.3. Μηχανή κυψέλης καυσίμου 205-kW.

Ανάμεσα στα μεγαλύτερα συστήματα κυψελών καυσίμου PEM που έχουν επιδειχτεί είναι η μηχανή κυψέλης καυσίμου για λεωφορεία που παράγονται από την Ballard Power. Τα λεωφορεία είναι ιδιαίτερα κατάλληλα για τη λειτουργία κυψέλης καυσίμου. Επειδή ανεφοδιάζουν όλες σε ένα μέρος- η αποθήκη καυσίμου του λεωφορείου- μπορούν να αντιμετωπίσουν τα νέα καύσιμα. Επίσης, λειτουργούν σε κέντρα πόλης, όπου η μόλυνση είναι συχνά ένα μείζονα θέμα.

Η κυψέλη καυσίμου σε αυτήν την περίπτωση έχει μια ισχύ των περίπου 260 kW και το τελικό μοτέρ οδήγησης κατασκευάζεται μέσα στο σύστημα- στο εξής οι κατασκευαστές την αποκαλούν μηχανή κυψέλης καυσίμου. Η ισχύς του ηλεκτρικού μοτέρ είναι 250kW. Οι διαστάσεις της είναι περίπου 2.5 m πλατύ, 1.6m βαθύ και 1.33 m ψηλό. Οι στοίβες φτιάχνονται χρησιμοποιώντας δεσπόζουσες μεθόδους με διπολικά πιάτα που έχουν βάση γραφίτη. Το σύστημα έχει δύο ή περισσότερο ή λιγότερο πανομοιότυπες στοίβες.

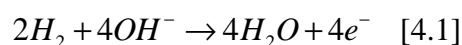
Κάθε μισό παράγει περίπου 130 kW και βασίζεται σε περίπου 750 κυψέλες σε σειρές. Είναι ψυχώμενο νερό και γλυκόλη. Σε μέγιστη ισχύ το σύστημα πρεσάρεται σε 3bar. Το σύστημα συμπίεσης και άλλα βοηθητικά καταναλώνουν περίπου 60 kW ισχύος και ανέρχονται ανάμεσα σε δύο κύριες στοίβες. Αυτό το αρκετά περίπλοκο σύστημα υψηλής ισχύος χρησιμοποιεί διαφόρους συμπιεστές και ποικίλα υποσυστήματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Κυψέλες καυσίμου αλκαλικού ηλεκτρολύτη.

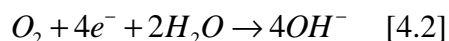
4.1. Ιστορικό υπόβαθρο και επισκόπηση.

4.1.1. Βασικές Αρχές.

Η βασική χημεία του Αλκαλικού ηλεκτρολύτη κυψέλης καυσίμου (AFC) δόθηκε στο Κεφάλαιο 1. Η αντίδραση στην άνοδο είναι:



Τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται σε αυτή την αντίδραση περνούν γύρω από το εξωτερικό κύκλωμα, φτάνοντας την κάθοδο, όπου αντιδρούν σχηματίζοντας νέα OH^- ιόντα:



Ο ηλεκτρολύτης προφανώς χρειάζεται να είναι ένα αλκαλικό διάλυμα. Υδροξείδιο του νατρίου και διάλυμα υδροξειδίου ποτάσας (κάλιου), όντας στο χαμηλότερο κόστος, υψηλά διαλυτό και όχι υπερβολικά διαβρωτικό είναι οι πρώτοι υποψήφιοι. Καταλήγει το υδροξείδιο ποτάσας είναι πολύ περισσότερο διαλυτό από το υδροξείδιο νατρίου, αυτό είναι ένα σημαντικό προτέρημα.

Εφόσον η διαφορά κόστους είναι μικρή, το διάλυμα υδροξειδίου ποτάσας χρησιμοποιείται πάντα ως ο ηλεκτρολύτης. Ωστόσο, αυτό είναι περίπου ο μόνος κοινός παράγοντας ανάμεσα σε διαφορετικά AFCs. Άλλα μεταβλητά, όπως η πίεση, η θερμοκρασία και η δομή ηλεκτροδίου ποικίλλουν πάρα πολύ ανάμεσα στα σχέδια. Για παράδειγμα, η κυψέλη καυσίμου Apollo που λειτούργησε στους $260^\circ C$, ενώ η θερμοκρασία της αλκαλικής κυψέλης καυσίμου Orbiter είναι περίπου $90^\circ C$.

Οι διαφορετικές ρυθμίσεις για την αντιμετώπιση του ηλεκτρολύτη, οι διαφορετικοί τύποι ηλεκτροδίων που χρησιμοποιούνται, οι διαφορετικοί καταλύτες, η επιλογή πίεσης και θερμοκρασίας και συνεχίζοντας συζητούνται στις ενότητες που ακολουθούν.

4.1.2. Ιστορική σημασία.

Η αλκαλική κυψέλη καυσίμου έχει περιγραφεί τουλάχιστον από το 1902 , αλλά ήταν μόνο στη δεκαετίες του 1940 και του 1950 που αποδείχτηκαν να είναι ζωτική ισχύς από τον F.T. Bacon στο Cambridge.

Αν και η ανταλλαγή μεμβράνης πρωτονίου (PEM) κυψέλης καυσίμου επιλέχτηκε για το πρώτο επανδρωμένο διαστημόπλοιο της NASA, ήταν η αλκαλική κυψέλη καυσίμου που πήγε τον άνθρωπο στο φεγγάρι με τις αποστολές του Apollo. Η επιτυχία της αλκαλικής κυψέλης καυσίμου σε αυτή την εφαρμογή και η επίδειξη της υψηλής ισχύος κυψέλης καυσίμου που δουλεύει από τον Bacon, που οδήγησε σε μια καλή συμφωνία πειράματος και ανάπτυξης της αλκαλικών κυψελών καυσίμου κατά τη διάρκεια των δεκαετιών του 1960 και στα πρώιμα 1970.

Επίδειξη αλκαλικών κυψελών καυσίμου που συνήθιζαν να οδηγούν γεωργικά τρακτέρ, αμάξια ισχύος, παρέχει δύναμη σε εξοπλισμό πλοήγησης μικρής απόστασης από την ακτή και βάρκες, οδήγησε σε φορτηγά ανύψωσης.

Αν και πολλά από αυτά τα συστήματα δούλεψαν λογικά καλά όπως στις επιδείξεις, άλλες δυσκολίες, όπως το κόστος, η αξιοπιστία, η ευκολία της χρήσης, η τραχύτητα και η ασφάλεια δεν ήταν τόσο εύκολα λυμένα. Όταν έγιναν απόπειρες για να λύσουν αυτά τα ευρύτερα μηχανικά προβλήματα, βρέθηκε ότι , εκείνη τη στιγμή, οι κυψέλες καυσίμου δεν μπορούσαν να ανταγωνιστούν με τις τεχνολογίες μετατροπής αντίπαλης ενέργειας και η αναζήτηση και η ανάπτυξη μειώθηκε. Η επιτυχία των εξελίξεων της κυψέλης καυσίμου PEM στα πρόσφατα χρόνια έχει εξυπηρετήσει την παρακμή στις αλκαλικές κυψέλες καυσίμου και τώρα πολύ λίγες εταιρίες ή ομάδες αναζήτησης δουλεύουν σε αυτό το πεδίο.

Το διαστημικό πρόγραμμα που απέμενε στο λαμπρό άστρο μέσα στον κόσμο της αλκαλικής κυψέλης, με το σύστημα Apollo που έχει βελτιωθεί και αναπτυχθεί για τα οχήματα του διαστημικού πυραύλου Orbiter. Ωστόσο, το γεγονός που οι νέες κυψέλες καυσίμου για τα οχήματα του διαστημικού πυραύλου Orbiter θα είναι κυψέλες μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίου κυψελών καυσίμου (PEMFCs) εξυπηρετεί μόνο σε περαιτέρω υπογράμμιση της παρακμής τους σε σημασία.

Λόγω της επιτυχίας τους με το διαστημικό πρόγραμμα, οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμων έπαιξαν έναν τεράστια σημαντικό ρόλο κρατώντας την τεχνολογία εξελίξεων κυψελών καυσίμου που συμβαίνουν το ύστερο μισό του εικοστού αιώνα.

4.1.3. Κύρια πλεονεκτήματα.

Παρά την παρακμή τους στη σχετική σημασία και η έλλειψη του ενδιαφέροντος υψηλού προφίλ έρευνας, η προοπτική για την AFC δεν είναι τόσο ζοφερή. Ένας αριθμός από εταιρίες

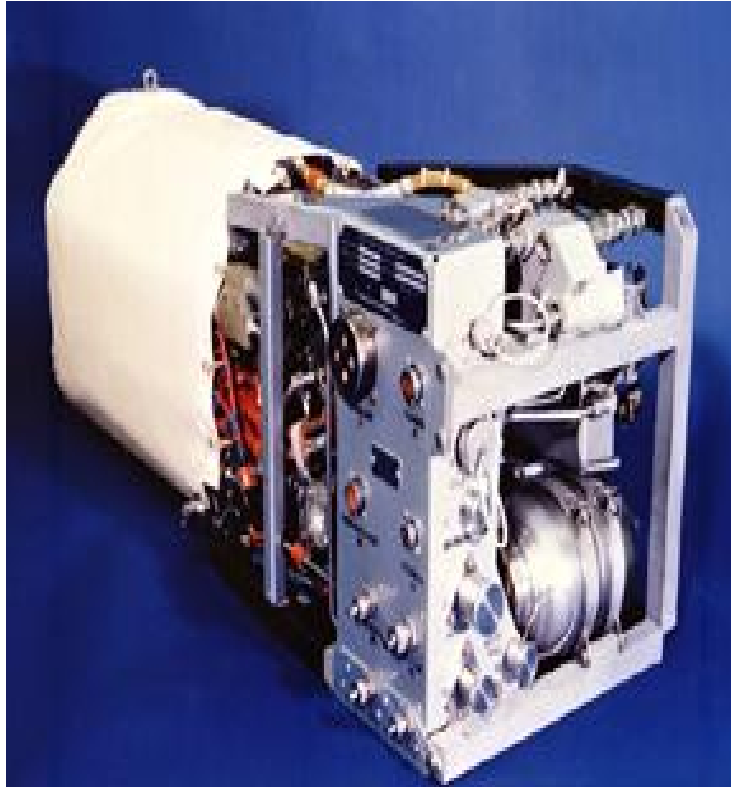
στις ΗΠΑ, τον Καναδά και την Ευρώπη παράγουν κυψέλες και ήσυχα συνεχίζουν την κατασκευή των κυψελών καυσίμου. Ο λόγος είναι ότι η AFC έχει έναν αριθμό από ξεκάθαρα και θεμελιώδη προτερήματα πάνω σε άλλους τύπους κυψελών καυσίμου.

Το πρώτο σημαντικό πλεονεκτήματα της AFC είναι ότι η ενεργοποίηση υπέρτασης στην κάθοδο, είναι γενικά λιγότερο από εκείνο με έναν ηλεκτρολύτη οξέως. Αυτή είναι η πιο σημαντική απώλεια τάσης σε χαμηλόθερμες κυψέλες καυσίμου. Δεν είναι ξεκάθαρα κατανοητό γιατί η μείωση του οξυγόνου προχωράει πιο γρήγορα σε ένα αλκαλικό σύστημα, αλλά έχει παρατηρηθεί για πολύ καιρό ότι έτσι κάνει. Αυτό επιτρέπει στα AFCs να λειτουργήσουν τάσεις σε λειτουργίας τόσο ψηλές όσο 0.875 V ανά κυψέλη, αξιοσημείωτα υψηλότερη από εκείνη με, για παράδειγμα τις PEMFCs.

Άλλο ένα πλεονέκτημα σπουδαίας σημασίας σχετίζεται με το κόστος συστήματος. Υπάρχουν πολύ λίγα σταθερά χημικά που είναι φτηνότερα από το υδροξείδιο ποτάσας. Πραγματικά είναι ένα υλικό πολύ χαμηλού κόστους, το κόστος ηλεκτρολύτη της AFC είναι έτσι πολύ λιγότερο από κάθε άλλου τύπου και πάντα θα είναι. Επίσης, οι ηλεκτρολύτες, ιδιαίτερος η κάθοδος, μπορούν να φτιαχτούν από μη πολύτιμα μέταλλα, και δε χρειάζονται ιδιαίτερα εξωτικά υλικά. Οι ηλεκτρολύτες είναι έτσι αξιοσημείωτα φτηνότεροι από άλλους τύπους κυψελών καυσίμου και δεν υπάρχει λόγος για να υποθέσουμε ότι ούτε αυτό θα αλλάξει στο κοντινό μέλλον.



Σχήμα 4.1: Κυψέλη καυσίμου 1.5kW από το διαστημόπλοιο Apollo. Δύο από αυτές τις μονάδες χρησιμοποιήθηκαν, η καθεμία ζυγίζοντας 113 kg. Αυτές οι κυψέλες καυσίμου παρείχαν την ηλεκτρική ισχύ, και πολύ από το πόσιμο νερό για το σκάφος που πήγε τον άνθρωπο στο φεγγάρι.



Σχήμα 4.2: Μια κυψέλη καυσίμου 12-kW που χρησιμοποιήθηκε στο Διαστημικό Πύραυλο Orbiter. Αυτή η μονάδα ζυγίζει 120kg και διαστάσεις περίπου 36 x 38 x 114 cm. Το κοντινότερο κομμάτι είναι το σύστημα ελέγχου, οι αντλίες, και η στοίβα των 32 κελιών σε σειρές κάτω από το άσπρο κάλυμμα. Κάθε κυψέλη λειτουργεί σε περίπου 0.875V.

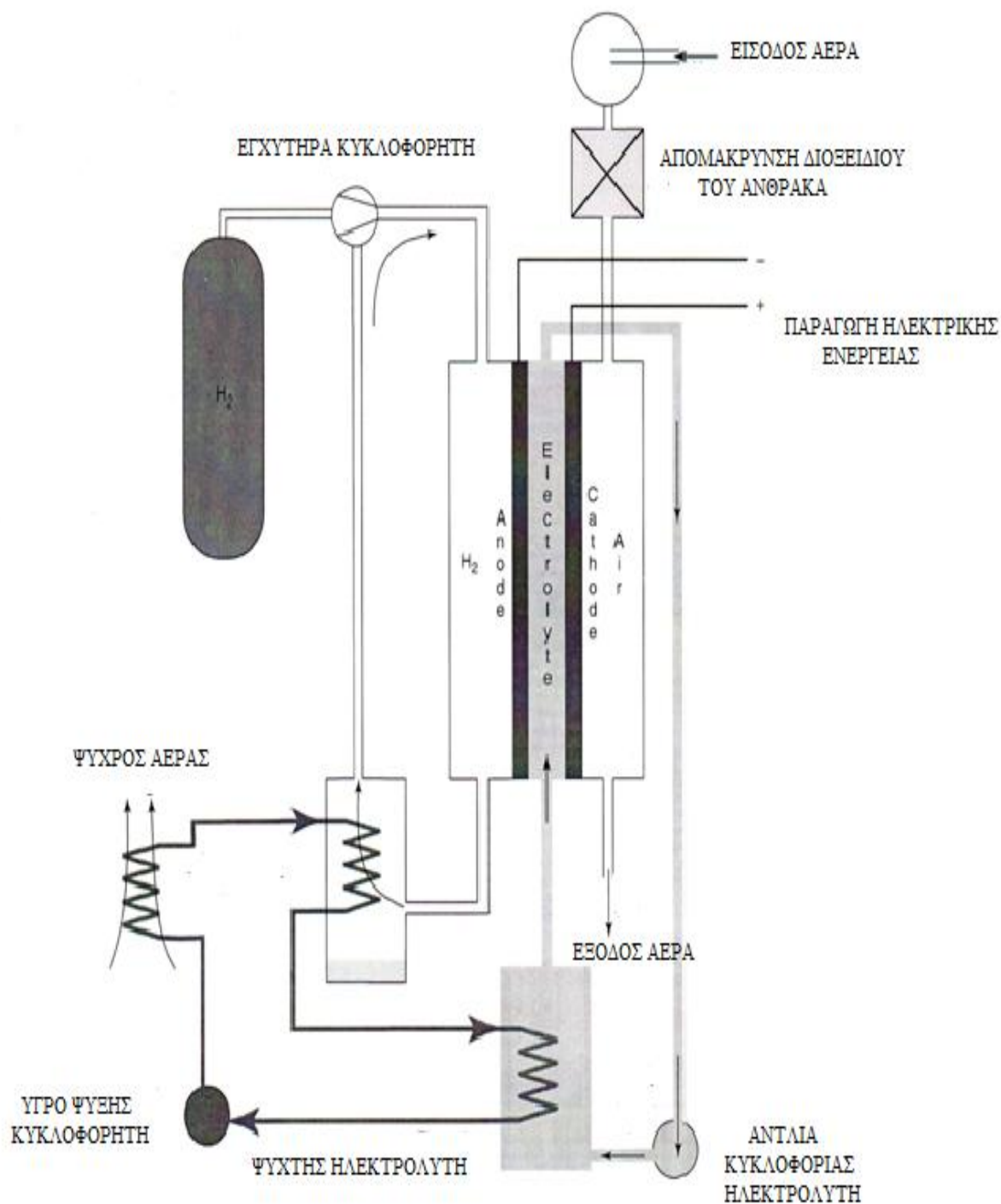
Τα τελικά πλεονεκτήματα δεν είναι μόνο αυτά. Οι AFCs δεν έχουν συνήθως διπολικά πιάτα. Σημειώσαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο που αυτά είναι ένας πάρα πολύ σημαντικός συνεισφορέας στο κόστος της PEMFC, για παράδειγμα. Αυτό έπειτα έχει το όφελος της μείωσης του κόστους, αλλά πρέπει να ειπωθεί ότι είναι επίσης ένας σημαντικός λόγος της χαμηλότερης πυκνότητας ισχύος της AFC, σε σύγκριση με την PEMFC.

Τελικά, θα έπρεπε να σημειωθεί ότι ενώ οι AFCs είναι συνήθως αρκετά πολύπλοκα συστήματα, είναι γενικά κάτι το λιγότερο πολύπλοκο από την PEMFC. Για παράδειγμα, το πρόβλημα διαχείριση νερού είναι αξιοσημείωτα περισσότερο εύκολο στην λύση.

4.2. Τύποι Κυψέλης Καυσίμου Αλκαλικού Ηλεκτρολύτη.

4.2.1. Κινητός ηλεκτρολύτης.

Η βασική δομή του κινητού ηλεκτρολύτη κυψέλης καυσίμου προβάλλεται από το Σχήμα 4.3. Το διάλυμα KOH αντλείται γύρω από την κυψέλη καυσίμου. Το υδρογόνο προμηθεύεται στην άνοδο, αλλά πρέπει να κυκλοφορήσει, όπως είναι στην άνοδο όπου παράγεται το νερό.



Σχήμα 4.3: Το διάγραμμα μιας αλκαλικής κυψέλης καυσίμου με κινητό ηλεκτρολύτη. Ο ηλεκτρολύτης εξυπηρετεί επίσης ως ψυκτικό της κυψέλης καυσίμου. Τα περισσότερα επίγεια συστήματα είναι αυτού του τύπου.

Το υδρογόνο θα εξατμίσει το νερό, το οποίο έπειτα συμπυκνωμένο στην μονάδα ψύξης δια μέσω της οποίας κυκλοφορείται το υδρογόνο. Το υδρογόνο προέρχεται από ένα συμπιεσμένο κύλινδρο αερίου, και η κυκλοφορία επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας ένα ψεκαστήρα διασπορέα, αν και αυτό μπορεί να γίνει από μια αντλία σε άλλα συστήματα.

Η πλειοψηφία των αλκαλικών κυψελών καυσίμου είναι αυτού του τύπου. Το κύριο προτέρημα της κατοχής του κινητού ηλεκτρολύτη είναι ότι επιτρέπει στον ηλεκτρολύτη να μετακινηθεί και να αντικατασταθεί από καιρό σε καιρό. Αυτό είναι απαραίτητο, όπως επίσης οι επιθυμητές αντιδράσεις κυψέλης καυσίμου των εξισώσεων 4.1 και 4.2, το διοξείδιο του άνθρακα στον αέρα θα αντιδράσει με τον ηλεκτρολύτη υδροξειδίου καλίου.



Το υδροξείδιο ποτάσας αλλάζει έτσι σταδιακά σε ανθρακούχα ποτάσα. Η επίδραση αυτού είναι ότι η συγκέντρωση OH^- ιόντων μειώνεται καθώς αντικαθίστανται με ανθρακικού άλατος CO_3^{2-} ιόντα, που επηρεάζουν πάρα πολύ την απόδοση της κυψέλης. Ένας τρόπος για την ελάχιστη μείωσή του είναι να αφαιρέσουμε το CO_2 από τον αέρα όσο το δυνατόν περισσότερο και αυτό γίνεται χρησιμοποιώντας έναν από ζέστη CO_2 που καθαρίζει το σύστημα καθόδου προμήθειας αέρα.

Είναι αδύνατο να αφαιρέσουμε όλο το διοξείδιο του άνθρακα, ώστε ο ηλεκτρολύτης θα χειροτερέψει αναπόφευκτα και θα απαιτήσει αντικατάσταση σε κάποιο σημείο. Αυτό το κινητό σύστημα επιτρέπει να γίνει δικαιολογημένα εύκολα και φυσικά διάλυμα υδροξειδίου ποτάσας είναι πολύ μικρού κόστους.

Τα μειονεκτήματα του κινητού κέντρου ηλεκτρολύτη γύρω από τον έξτρα εξοπλισμό που χρειάζεται. Μια αντλία χρειάζεται και το υγρό που είναι να αντληθεί είναι διαβρωτικό. Η έξτρα δουλειά του σωλήνα σημαίνει περισσότερες δυνατότητες για διαρροές και η ένταση επιφάνειας του διαλύματος KOH συμβάλλει για ένα υγρό που είναι επιρρεπές να βρει το δρόμο του δια μέσω των παραμικρών κενών. Επίσης, γίνεται δυσκολότερο να σχεδιάσουμε ένα σύστημα που θα δουλέψει σε κάθε προσανατολισμό.

Υπάρχει ένα επιπλέον πολύ σημαντικό πρόβλημα που δε μπορεί να ληφθεί από το Σχήμα 4.3, εφόσον δείχνει μόνο μια κυψέλη. Επειδή ο ηλεκτρολύτης αντλείται δια μέσω όλων των κυψελών μέσα σε μια στοίβα, είναι αποτελεσματικά ενωμένα μαζί. Η ιονική αγωγιμότητα ανάμεσα στις κυψέλες εντός μιας στοίβας μπορεί να επηρεάσει σοβαρά την απόδοση της στοίβας. Αυτό μετριάζεται κάνοντας το σύστημα κυκλοφορίας να δώσει το μακρύτερο και στενότερο δυνατό μονοπάτι ρεύματος ανάμεσα στο διάλυμα KOH σε κάθε κυψέλη- διαφορετικά ο ηλεκτρολύτης καθεμίας και κάθε κυψέλης θα ενώνεται μαζί και θα υπάρχει ένα εσωτερικό βραχύ-κύκλωμα.

Το πρόβλημα μειώνεται επίσης σε κάποια συστήματα ενώνοντας τις κυψέλες σε σειρές και παράλληλα, για να μειώσει τις εσωτερικές τάσεις. Άρα, για παράδειγμα, μια 24 κυψέλη στοιβία ίσως να ενωθεί ως δύο συστήματα των 12 κυψελών σε παραλληλία.

Για να συνοψίσουμε τότε, τα κύρια πλεονεκτήματα του κινητού ηλεκτρολύτη τύπου αλκαλικής κυψέλης καυσίμου είναι όπως ακολουθεί:

- Ο ηλεκτρολύτης που κυκλοφορεί μπορεί να χρησιμεύσει ως ένα σύστημα ψύξεως για την κυψέλη καυσίμου.
- Ο ηλεκτρολύτης είναι συνεχόμενα κινούμενος και ανακατεμένος. Θα βρεθεί από τις εξισώσεις ανόδου και καθόδου που δίνονται στην αρχή του κεφαλαίου ότι το νερό καταναλώνεται στην κάθοδο και παράγεται (διπλά γρήγορα) στην άνοδο. Αυτό μπορεί να οδηγήσει μέσα στον ηλεκτρολύτη που γίνεται πολύ συγκεντρωμένος στην κάθοδο τόσο συγκεντρωμένος που στερεοποιείται. Η κίνηση μειώνει αυτό το πρόβλημα.
- Το να έχουμε τον ηλεκτρολύτη να κυκλοφορεί σημαίνει ότι αν το παραγόμενο νερό μεταφέρεται στον ηλεκτρολύτη, περισσότερο από το να εξατμίζεται στην άνοδο, τότε ο ηλεκτρολύτης μπορεί να περάσει δια μέσω ενός συστήματος για επανόρθωση της συγκέντρωσης (π.χ. έναν εξατμιστήρα)
- Είναι συγκριτικά ευθύ να αντλήσουμε έξω όλο τον ηλεκτρολύτη και να το αντικαταστήσουμε με ένα φρέσκο διάλυμα, αν έχει γίνει τόσο διαλυτό από αντίδραση με διοξείδιο του άνθρακα.

Αυτό το κινητό σύστημα ηλεκτρολύτη χρησιμοποιήθηκε από τον Bacon στις ιστορικές του κυψέλες καυσίμου των δεκαετιών 1950 και στις κυψέλες καυσίμου της αποστολής του Apollo. Χρησιμοποιείται σχεδόν παγκοσμίως σε επίγεια συστήματα, αλλά τα οχήματα του Πυραύλου Orbiter χρησιμοποιούν ένα στατικό ηλεκτρολύτη.

4.2.2. Στατικός ηλεκτρολύτης αλκαλικών κυψελών καυσίμου.

Μια εναλλακτική σε έναν ελεύθερο ηλεκτρολύτη, το οποίο κυκλοφορεί είναι για κάθε κυψέλη μέσα στη στοιβία να έχει από μόνη της, χωριστό ηλεκτρολύτη που κρατιέται σε ένα υλικό καλούπι ανάμεσα στα ηλεκτρόδια. Το διάλυμα KOH κρατιέται σε ένα υλικό καλούπι που είναι συνήθως άσβεστος. Αυτό το υλικό έχει άριστη πορωτικότητα, δύναμη, και διαβρωτική αντίσταση, αν και, τα προβλήματα ασφάλειας του θα ήταν μια δυσκολία για ένα σύστημα κυψέλης καυσίμου που σχεδιάζεται για χρήση από μέλη του κοινού.

Το σύστημα του Σχήματος 4.4 χρησιμοποιεί καθαρό οξυγόνο στην κάθοδο και αυτό είναι σχεδόν αναγκαστικό για ένα ηλεκτρολύτη που κρατάει καλούπι, καθώς είναι πολύ δύσκολο να ανανεωθεί αν γίνεται ανθρακούχο. Το υδρογόνο κυκλοφορείται, όπως με το προηγούμενο σύστημα, με στόχο να αφαιρέσει το παραγόμενο νερό. Στα διαστημικά

συστήματα, αυτό το παραγόμενο νερό χρησιμοποιείται για πόσιμο, μαγείρεμα και υγροποίηση καμπίνας.

Ένα σύστημα ψύξης θα χρειαστεί επίσης και ψυχρό νερό ή άλλο υγρό χρειάζεται. Στο σύστημα Apollo ήταν ένα μείγμα γλυκόλης / νερού, όπως χρησιμοποιείται σε μηχανές αυτοκινήτων. Στα συστήματα Orbiter το ψυχώμενο υγρό είναι ένα διηλεκτρικό υγρό φθοριούχου υδρογονάνθρακα.

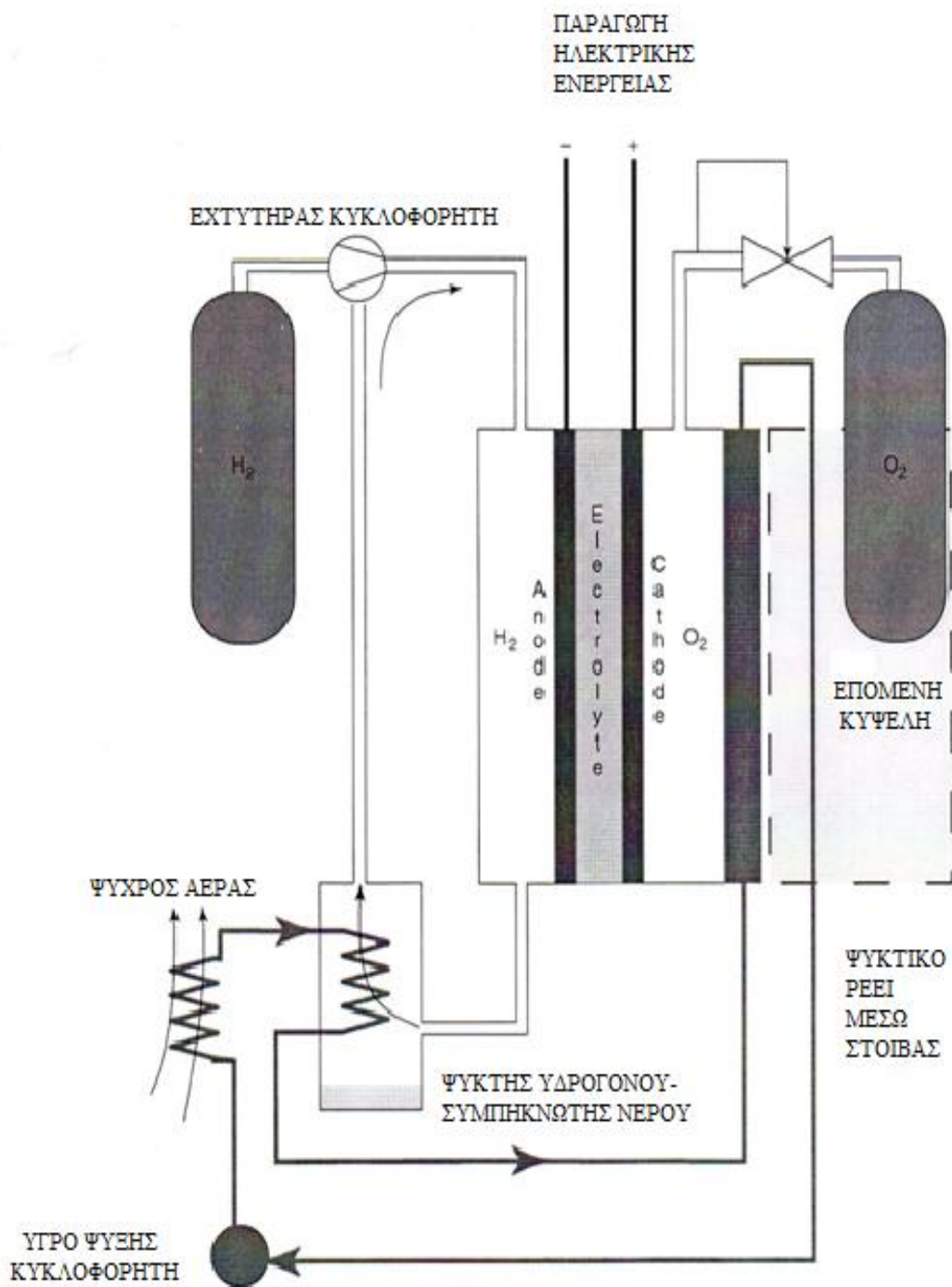
Αυτό το σύστημα καλούπι είναι ουσιαστικά σαν την κυψέλη καυσίμου PEM ο ηλεκτρολύτης είναι, σε όλες τις εκφάνσεις, στέρεος και μπορεί να είναι προς κάθε κατεύθυνση. Ένα μείζον προτέρημα είναι, φυσικά, ότι ο ηλεκτρολύτης δε χρειάζεται να αντληθεί γύρω ή να αντιμετωπίζεται με κάθε τρόπο. Δεν υπάρχει επίσης πρόβλημα του εσωτερικού βραχέως κυκλώματος που να μπορεί να είναι το αποτέλεσμα ενός αντλούμενου ηλεκτρολύτη. Ωστόσο υπάρχει το πρόβλημα της διαχείρισης του παραγόμενου νερού, η εξάτμιση του νερού και το γεγονός ότι το νερό χρησιμοποιείται στην κάθοδο.

Ουσιαστικά, το πρόβλημα του νερού είναι όμοιο με αυτό για τις κυψέλες καυσίμου PEM, αν και αντεστραμμένο, σε εκείνο το νερό παράγεται στην άνοδο και να αφαιρεθεί από την κάθοδο. (Μέσα στη PEMFC, το νερό παράγεται στην κάθοδο και αφαιρείται από την άνοδο από την ηλεκτρο-οσμωτική τροχοπέδη). Η κυψέλη καυσίμου πρέπει να σχεδιάζεται ώστε το περιεχόμενο νερό της περιοχής καθόδου κρατιέται επαρκώς υψηλά από διάδοση από την άνοδο. Αν και γενικά, το πρόβλημα της διαχείρισης νερού είναι πολύ λιγότερο αυστηρό παρά με την PEMFC.

Η κορεσμένη πίεση ατμού του διαλύματος KOH δεν ανεβαίνει τόσο γρήγορα με τη θερμοκρασία όπως κάνει με το καθαρό νερό, αυτό σημαίνει ότι ο ρυθμός της εξάτμισης είναι πολύ λιγότερος.

Σε διαστημικές εφαρμογές, τα προτερήματα σπουδαιότερης μηχανικής απλότητας σημαίνουν ότι αυτή η προσέγγιση χρησιμοποιείται τώρα. Για επίγειες εφαρμογές όπου το πρόβλημα της μόλυνσης του διοξειδίου του άνθρακα του ηλεκτρολύτη πρέπει να συμβεί ανανέωση του και πρέπει να είναι δυνατή.

Για την κυψέλη τύπου- καλούπι, αυτό θα απαιτούσε μια πλήρη αναδόμηση της κυψέλης καυσίμου. Επίσης η χρήση του άσβεστου (αμιάντου) είναι ένα σοβαρό πρόβλημα, καθώς είναι βλαβερός για την υγεία και σε κάποιες χώρες η χρήση του απαγορεύεται. Χρειάζεται να βρεθεί ένα νέο υλικό, που θα χρησιμοποιείται αυτή αντί αυτού αλλά η έρευνα είναι σε διαφορετικά πεδία.



Σχήμα 4.4: Ένας αλκαλικός ηλεκτρολύτης κυψέλης καυσίμου με στατικό ηλεκτρολύτη που κρατιέται σε καλούπι. Αυτό το σύστημα χρησιμοποιεί καθαρό οξυγόνο αντί για αέρα.

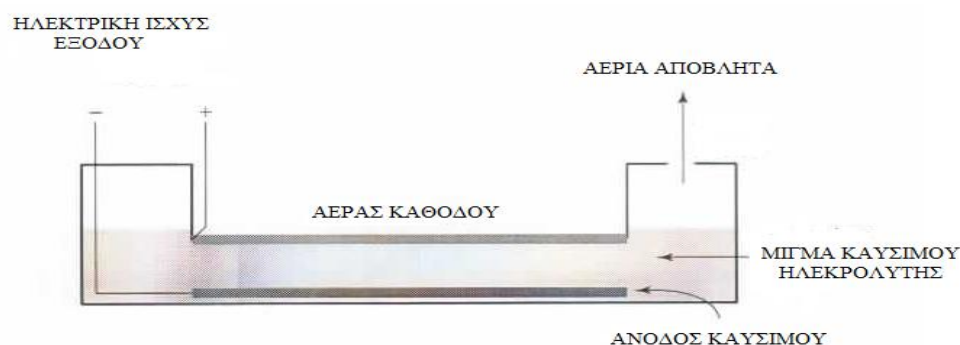
4.2.3. Κελία καυσίμου διαλυμένου αλκαλικού καυσίμου.

Ο τύπος κυψέλης καυσίμου είναι απίθανο να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή υψηλής ισχύος, αλλά περιλαμβάνεται σε να είναι ο απλούστερος τύπος κυψέλης καυσίμου για να κατασκευάσουμε και δείχνει πώς ο αλκαλικός ηλεκτρολύτης μπορεί να είναι η βάση πολύ απλών κυψελών καυσίμου.

Ο ηλεκτρολύτης είναι διάλυμα KOH, με ένα καύσιμο, όπως η υδραζίνη, ή αμμωνία, ανακατωμένη με αυτό. Η άνοδος καυσίμου είναι κατά μήκος των γραμμών με έναν καταλύτη πλατίνας. Το καύσιμο είναι πλήρως σε επαφή με την κάθοδο. Αυτό κάνει το πρόβλημα διασταύρωση καυσίμου. Ωστόσο, σε αυτήν την περίπτωση δεν έχει μεγάλη σημασία, καθώς ο καταλύτης καθόδου δεν είναι πλατίνα, και άρα ο ρυθμός αντίδρασης του καυσίμου στην κάθοδο είναι πολύ χαμηλός.

Υπάρχει έτσι μόνο μια σφράγιση που θα μπορούσε να έχει διαρροή, μια ένωση χαμηλής πίεσης γύρω από την κάθοδο. Η κυψέλη ανεφοδιάζεται απλά προσθέτοντας περισσότερο καύσιμο στον ηλεκτρολύτη. Μια πιθανή μεταβολή είναι να βάλουμε τη μεμβράνη κατά μήκος της περιοχής του ηλεκτρολύτη και να παρέχουμε μόνο καύσιμα παρακάτω από την μεμβράνη- μια κατάλληλα επιλεγμένη μεμβράνη θα σταματήσει το καύσιμο από το να φτάσει στον αέρα καθόδου.

Ένα ιδανικό καύσιμο για αυτού του τύπου κυψέλη καυσίμου είναι η υδραζίνη H_2NNH_2 , καθώς διαχωρίζεται σε υδρογόνο και άζωτο σε ένα ηλεκτρόδιο κυψέλης καυσίμου. Το υδρογόνο τότε αντιδρά φυσιολογικά. Χαμηλό κόστος, συμπαγές, απλό και εύκολα ανεφοδιαζόμενες κυψέλες μπορούν να γίνουν με αυτόν τον τρόπο.



Σχήμα 4.5: Το διάγραμμα δείχνει την αρχή του διαλυτού καυσίμου κυψέλης καυσίμου, με επιχειρήματα η απλούστερη από όλους τους τύπους. Αυτή εδώ έχει έναν επιλεκτικό καταλύτη στην κάθοδο που δεν αντιδρά με το καύσιμο, σε άλλες περιπτώσεις, μια μεμβράνη εντός του καταλύτη μπορεί να κρατήσει το καύσιμο μακριά από τον αέρα καθόδου, αλλά αυτό προσθέτει σε κόστος και πολυπλοκότητα.

Αυτή η χημεία ήταν η βάση για μερικές εντυπωσιακές επιδείξεις κυψελών καυσίμου στη δεκαετία 1960. Δυστυχώς όμως, η υδραζίνη είναι τοξική, καρκινογόνος και εκρηκτική. Θα μπορούσε πιθανώς να χρησιμοποιηθεί ως ένα καύσιμο σε ορισμένες καλώς ρυθμισμένες συνθήκες, αλλά δεν είναι κατάλληλο για διαδεδομένη χρήση και άρα οι κυψέλες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για σκοπούς επίδειξης.

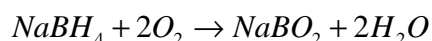
Η αρχή διάλυσης καυσίμου μπορεί, θεωρητικά, να χρησιμοποιηθεί με ηλεκτρολύτη οξέως κυψελών καυσίμου. Οι πρακτικές μελέτες σημαίνουν ότι μόνο αλκαλικά ηλεκτρόδια είναι ζωτικά. Είναι πολύ δύσκολο να κάνουμε έναν ενεργό καταλύτη σε μια χαμηλόθερμη κυψέλη καυσίμου καταλύτη οξέως που δε χρησιμοποιεί πολύτιμα μέταλλα και που δεν θα οξειδώνει ωστόσο το καύσιμο.

Ενός ενδιαφέρον τύπος διαλυτού καυσίμου κυψέλης καυσίμου που έχει λάβει ανανεωμένο ενδιαφέρον σε πρόσφατους καιρούς βασίζεται σε βοριουδρίδιο νατρίου (τετραυδριδιοβόρικο νάτριο). Αυτό θεωρείται ως ένας μεταφορέας υδρογόνου, αλλά η χρήση του ως άμεσο καύσιμο είναι πραγματικά λίγο καλύτερα θερμοδυναμικά. Η αρχή έχει γίνει γνωστή και έχει επιδειχτεί για πολλά χρόνια, αλλά το ενδιαφέρον έχει πρόσφατα αναζωπυρωθεί.

Το καύσιμο (NaBH_4) διαλύεται μέσα στον ηλεκτρολύτη και η αντίδραση του καυσίμου ανόδου είναι:



Το εντυπωσιακό γεγονός για να το σημειώσουμε είναι ότι παίρνουμε οκτώ ηλεκτρόνια για ένα μόνο μόριο καυσίμου. Τα πράγματα γίνονται ακόμα πιο ενδιαφέροντα αν κοιτάξουμε στις αλλαγές της ελεύθερης ενέργειας και έτσι την αναστρέψιμη τάση. Η αντίδραση αέρα καθόδου είναι ακριβώς η ίδια όπως με το υδρογόνο. Η γενική αντίδραση είναι έτσι:



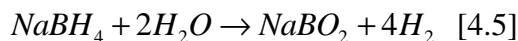
Για αυτήν την αντίδραση:

$$\Delta\bar{g} = (-920.7 - (2 \times 237.2)) + 123.9 = -1271.2 \text{ kJmol}^{-1}$$

Άρα,

$$E = \frac{-\Delta\bar{g}}{zF} = \frac{1271.2 \times 10^3}{8 \times 96485} = 1.64 \text{ V}$$

Η τάση είναι αισθητά υψηλότερη από εκείνη που αποκτήθηκε από το υδρογόνο και με οκτώ ηλεκτρόνια ανά μόριο, δείχνει ένα καύσιμο αξιοσημείωτης δραστηριότητας. Δυστυχώς, οι τάσεις που αποκτήθηκαν στην πραγματικότητα δεν είναι τόσο διαφορετικές από μια κυψέλη καυσίμου υδρογόνου, επειδή οι καταλύτες που προάγουν την άμεση οξείδωση βορίουδριδίου, της εξίσωσης 4.4 επίσης προάγουν αντίδραση υδρόλυσης:



Η αντίδραση υδρόλυσης είναι η κύρια αιτία για αυτήν την τεχνολογία να εγκαταληφθεί στις δεκαετίες του 1960. Τα ηλεκτρόδια σε χρήση εκείνη τη στιγμή δεν ήταν ικανά για χρησιμοποιήσουν σωστά το υδρογόνο και άρα η απώλεια υδρογόνου έκανε το σύστημα πολύ αναποτελεσματικό. Ωστόσο, εφόσον αυτά τα τέσσερα μόρια υδρογόνου σχηματίζονται σωστά στο ηλεκτρόδιο, με μοντέρνα πορώδη ηλεκτρόδια, είναι δυνατό να κανονίσουμε τα πράγματα ώστε να οξειδωθούν αμέσως, δίνοντάς μας οκτώ ηλεκτρόνια, δύο για κάθε μόριο υδρογόνου.

Αυτό είναι δυνατόν γιατί η αντίδραση υδρόλυση δεν προχωράει πάρα πολύ γρήγορα. Άρα παίρνουμε ακόμα οκτώ ηλεκτρόνια ανά μόριο βορίουδριδίου, αλλά η τάση είναι η ίδια όπως για την κυψέλη καυσίμου υδρογόνου. Αν η συγκέντρωση του βορίουδριδίου στον ηλεκτρολύτη είναι χαμηλή και η συγκέντρωση ηλεκτρολύτη είναι υψηλή, η αντίδραση υδρόλυσης καθυστερείται σημαντικά.

Όλες αυτές οι αντιδράσεις, η οξείδωση του βορίουδριδίου, η υδρόλυση του βορίουδριδίου, όλα προχωρούν αρκετά γρήγορα στους πλατινένιους καταλύτες. Το αποτέλεσμα είναι ότι αυτού του τύπου κυψέλη καυσίμου αποδίδει πολύ καλά, ακόμα και σε δωμάτιο θερμοκρασίας. Τα ηλεκτρόδια μπορούν να είναι πολύ χαμηλού κόστους, όπως το φόρτωμα πλατίνας μπορεί να είναι χαμηλό και χρειάζεται μόνο στην άνοδο καυσίμου.

Η κυψέλη είναι επίσης πάρα πολύ εύκολο να την φτιάξεις, καθώς ο ηλεκτρολύτης και το καύσιμο αναμιγνύονται. Ένα παράδειγμα επίδειξης κυψέλης προβάλλεται στο Σχήμα 4.6, το οποίο κοστίζει όχι παραπάνω από λίγα δολάρια, ακόμα και μια μόνο κυψέλη είναι επαρκής για να δώσει ισχύ σε ένα ραδιόφωνο. Η πυκνότητα ενέργειας του καυσίμου είναι πιο πέρα σε υπερβολή από κάθε άλλο υποψήφιο καύσιμο κυψέλης καυσίμου.

Αυτός ο τύπος κυψέλης καυσίμου δείχνει πολύ ελκυστική. Το πρόβλημα είναι το κόστος του καυσίμου, το βορίουδριδίο νατρίου είναι πολύ ακριβό. Ωστόσο, θα μπορούσε να αλλάξει, άρα αυτού του τύπου η κυψέλη καυσίμου είναι βέβαια μια για να προσέχουμε στο μέλλον.



Σχήμα 4.6: Αυτή η απλή, πολύ χαμηλού κόστους κυψέλη είναι του τύπου «διαλυτού καυσίμου». Όταν χρησιμοποιώντας το βορίουδρίδιο νατρίου όπως το καύσιμο, λειτουργεί περίπου σε 0.75V . Μια και μόνη κυψέλη, με DC/DC μετατροπέα , μπορεί να οδηγήσει φορτία φωτός όπως ένα ραδιόφωνο.

4.3. Πίεση λειτουργίας και θερμοκρασία.

Οι μείζονες αλκαλικοί ηλεκτρολύτες κυψελών καυσίμου έχουν λειτουργήσει σε πολύ παραπάνω πίεση περιβάλλοντος και θερμοκρασία. Οι πιέσεις και οι θερμοκρασίες, μαζί με πληροφορία για τον καταλύτη ηλεκτροδίου, δίνεται για μια διαλογή σημαντικών αλκαλικού καυσίμου κυψελών καυσίμου στον Πίνακα 4.1.

Τα πλεονεκτήματα υψηλότερης πίεσης είναι το ανοιχτό κύκλωμα τάσης (OCV) μιας κυψέλης καυσίμου αυξάνεται όταν η πίεση αυξάνει σε σχέση με τη φόρμουλα:

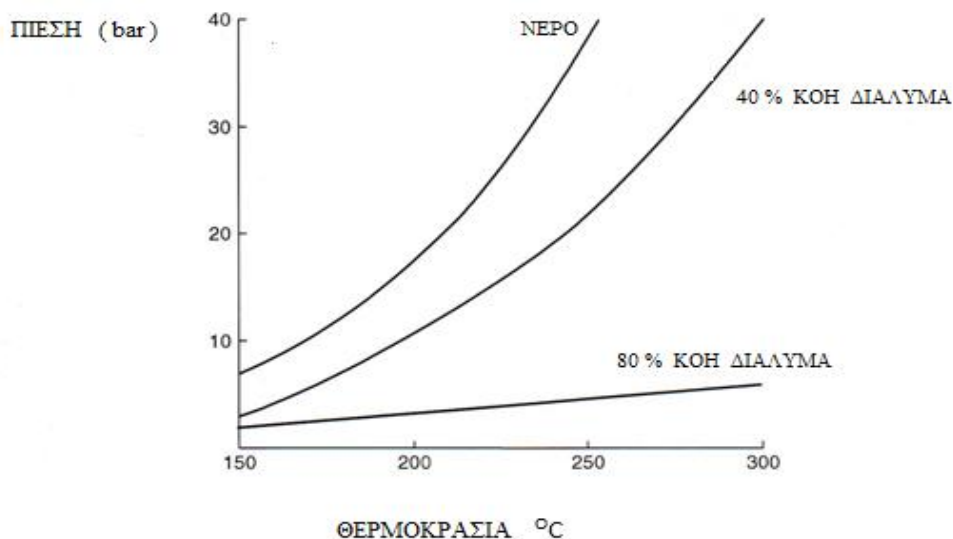
$$\Delta V = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

Η επιλογή της πίεσης λειτουργίας και θερμοκρασίας, η συγκέντρωση KOH και ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε είναι όλα μαζί ενωμένα. Ένα καλό παράδειγμα είναι η κίνηση από την κυψέλη Bacon στο σύστημα που χρησιμοποιήθηκε στο διαστημόπλοιο Apollo. Καθώς έχουμε δει, η εκτέλεση της κυψέλης Bacon είναι πολύ καλός, αλλά έχει ένα βαρύ μηχανικό σχεδιασμό, ένα σύστημα υψηλής πίεσης. Για να αποκτήσουμε μια αρκετά χαμηλή μάζα για διαστημικές εφαρμογές, η πίεση έπρεπε να μειωθεί.

Για να διατηρήσουμε την εκτέλεση σε ένα παραδεκτό επίπεδο, η θερμοκρασία έπρεπε να αυξηθεί. Ήταν τότε απαραίτητο να αυξήσουμε τη συγκέντρωση του KOH στο 75% , αλλιώς ο ηλεκτρολύτης θα είχε βράσει. Αυξάνοντας αξιόλογα την αύξηση της KOH χαμηλώνει την πίεση του ατμού. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, αυτή η συγκέντρωση του KOH είναι σταθερή και άρα έπρεπε να παρασχεθούν θερμοπομποί για να ξεκινήσουμε το σύστημα. Στο σύστημα Orbiter, η συγκέντρωση ηλεκτρολύτη μειώθηκε πίσω σε 32% και η θερμοκρασία σε 93° C.

Fuel cell	Pressure bar	Temp. °C	KOH (% conc.)	Anode catalyst	Cathode catalyst
Bacon	45	200	30	Ni	NiO
Apollo	3.4	230	75	Ni	NiO
Orbiter	4.1	93	35	Pt/Pd	Au/Pt
Siemens	2.2	80		Ni	Ag

Πίνακας 4.1 Παράμετροι λειτουργίας για ορισμένους αλκαλικούς ηλεκτρολύτες κυψελών καυσίμου. [Δεδομένα από Warshay και Prokopius, 1990 και Strasser, 1990.] Τα ψηφία πίεσης είναι κατά προσέγγιση, εφόσον υπάρχουν συνήθως μικρές διαφορές ανάμεσα σε κάθε αντιδρόν αέριο.



Σχήμα 4.7: Γραφήματα που δείχνουν την αλλαγή στην πίεση ατμού με θερμοκρασία για διαφορετικές συγκεντρώσεις του διαλύματος KOH.

Για να διατηρήσουμε την απόδοση, χρειάζεται ένας ηλεκτρο-ενεργός καταλύτης, και 20 mg cm^{-2} του κράματος χρυσού/πλατίνας χρησιμοποιείται στην κάθοδο και 10 mg cm^{-2} Pt στην άνοδο.

Οι περισσότεροι αλκαλικοί ηλεκτρολύτες κυψελών καυσίμου λειτουργούν χρησιμοποιώντας αντιδρώντα αέρια από υψηλή πίεση ή από συστήματα κρυογονικής αποθήκευσης. Σε κάθε περίπτωση το αέριο προμηθεύεται σε αρκετά υψηλή πίεση, και άρα τα κόστη που εμπλέκονται με τη λειτουργία σε υψηλή πίεση είναι εκείνα που συνδέονται με την έξτρα μάζα που εμπλέκεται με το σχεδιασμό ενός συστήματος υψηλής πίεσης. Επιπλέον με το πρόβλημα της ύπαρξης των αερίων και πρόληψης διαρροών, υπάρχει πάντα το πρόβλημα εσωτερικών πιέσεων αν τα αντιδρώντα είναι σε διαφορετικές πιέσεις, άρα οι δύο πιέσεις πρέπει να ελέγχονται με ακρίβεια.

Το πρόβλημα των διαρροών από συστήματα υψηλής πίεσης είναι προφανώς μια ανησυχία. Εκτός από τη σπατάλη του αερίου, υπάρχει επίσης η πιθανότητα της κατασκευής των εκρηκτικών μειγμάτων του υδρογόνου και του οξυγόνου, ιδιαίτερα όταν η κυψέλη προτίθεται για χρήση σε περιορισμένα μέρη όπως τα υποβρύχια. Μια λύση σε αυτό το πρόβλημα είναι να παράσχουμε έναν απώτερο φάκελο για την στοίβα κυψέλης καυσίμου που να γεμίζει με άζωτο και για να έχουμε αυτό το άζωτο σε υψηλότερη πίεση από καθένα από τα αντιδρώντα αέρια.

Στις AFCs υπάρχει πάντα μια διαφορά στην πίεση των αντιδρώντων αερίων και ηλεκτρολύτη. Οι διαφορές πίεσης στην AFC Siemens, όπου η πίεση υδρογόνου είναι ελαφρώς υψηλότερη, έχει ήδη σημειωθεί. Στην κυψέλη καυσίμου Orbiter η πίεση του υδρογόνου αερίου κρατιέται σε 0.35 bar παρακάτω από την πίεση οξυγόνου. Στο σύστημα Apollo τα αέρια ήταν στην ίδια πίεση, αλλά και τα δύο ήταν περίπου σε 0.7 bar παραπάνω από την πίεση του ηλεκτρολύτη. Δεν μπορούν να δοθούν γενικοί κανόνες για αυτό. Οι μικρές διαφορές πίεσης θα απαιτούνται για μια ποικιλία λόγων διάδοσης ηλεκτρολύτη και διαχείριση παραγόμενου νερού όντας δύο παραδείγματα. Οι ανάγκες θα εξαρτηθούν έντονα από τις λεπτομέρειες του συστήματος.

Ανεβάζοντας τη θερμοκρασία πραγματικά μειώνει τη “μη απώλεια” OCV μιας κυψέλης καυσίμου. Ωστόσο, στην πρακτική, αυτή η αλλαγή είναι κατά πολύ ξεπερασμένη από την μείωση στην ενεργοποίηση υπέρτασης, ιδιαίτερα στην κάθοδο. Ως αποτέλεσμα, αυξάνοντας τη θερμοκρασία αυξάνει η τάση από μια AFC.

Από μια πλήρη ανασκόπηση αποτελεσμάτων, που παρακάτω από περίπου 60° C υπάρχει ένα πολύ μεγάλο όφελος στο ανέβασμα της θερμοκρασίας, τόσο πολύ όσο $4 \text{ mV } ^\circ \text{C}^{-1}$ για κάθε κυψέλη. Με αυτόν τον ρυθμό, αυξάνοντας τη θερμοκρασία από 30 σε 60° C θα αύξανε την τάση κυψέλης σε περίπου 0.12 V , μια μεγάλη αύξηση στο περιεχόμενο της λειτουργίας των κυψελών καυσίμου σε περίπου 0.6 V ανά κυψέλη.

Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, υπάρχει ακόμα ένα αξιοσημείωτο όφελος, αλλά μόνο στην περιοχή των $0.5 \text{ m V}^\circ \text{ C}^{-1}$. Θα μπορούσαμε να καταλήξουμε ότι περίπου 60° C θα ήταν μια ελάχιστη θερμοκρασία λειτουργίας για μια AFC. Πάνω από αυτό, η επιλογή θα εξαρτιόταν έντονα από την ισχύ της κυψέλης, η πίεση και η επίδραση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη στο ρυθμό της εξάτμισης του νερού.

4.4. Ηλεκτρόδια για Αλκαλικούς Ηλεκτρολύτες Κυψελών Καυσίμων.

4.4.1. Εισαγωγή.

Έχουμε ήδη δείξει ότι οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου μπορούν να λειτουργήσουν σε μια ευρεία έκταση θερμοκρασιών και πιέσεων. Είναι επίσης η υπόθεση ότι το φάσμα των εφαρμογών τους είναι αρκετά περιορισμένο. Το αποτέλεσμα αυτού είναι ότι δεν υπάρχει σταθερός τύπος ηλεκτροδίου για την AFC, και διαφορετικές προσεγγίσεις εξαρτώνται από τις απαιτήσεις εκτέλεσης, τους περιορισμούς κόστους, την θερμοκρασία λειτουργίας και την πίεση. Διαφορετικοί καταλύτες μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν, αλλά αυτό δεν επηρεάζει απαραίτητα τη δομή ηλεκτρολύτη. Για παράδειγμα, ο καταλύτης πλατίνας μπορεί να χρησιμοποιηθεί με οποιαδήποτε δομή κύριου ηλεκτροδίου που περιγράφονται εδώ.

4.4.2 Συμπυκνωμένη σκόνη νικελίου.

Όταν ο F.T Bacon σχεδίασε τις κυψέλες καυσίμου του σημαντικής σημασίας στις δεκαετίες του 1940 και του 1950, ήθελε να χρησιμοποιήσει απλά, χαμηλού κόστους υλικά και να αποφύγει καταλύτες πολύτιμων μετάλλων. Έτσι επέλεξε ηλεκτρόδια νικελίου. Αυτά έγιναν πορώδη κατασκευάζοντας τα από νικέλιο σε σκόνη, που ήταν τότε συμπυκνωμένη για να κάνει μια άκαμπτη δομή.

Για να πραγματοποιήσουμε μια τριφασική επαφή ανάμεσα στο αντιδρών αέριο, τον υγρό ηλεκτρολύτη και το στερεό ηλεκτρόδιο, το ηλεκτρόδιο νικελίου φτιάχτηκε σε δύο στρώματα χρησιμοποιώντας δύο μεγέθη σκονών νικελίου. Αυτό έδωσε μια βρεγμένη λεπτή πορώδη δομή στην υγρή πλευρά και περισσότερους ανοιχτούς πόρους στην πλευρά αερίου. Αυτή η δομή έδωσε πολύ καλά αποτελέσματα, αν και προσεκτικός έλεγχος της διαφοροποιητικής πίεσης ανάμεσα στο αέριο και ο ηλεκτρολύτης χρειαζόταν να διασφαλίσει ότι τα όρια τέθηκαν στο σωστό σημείο, τόσο απορροφητικά υλικά υγρασίας όσο η πολυτετραφθοριοαιθυλένιο (PTFE) δεν ήταν διαθέσιμα εκείνη τη στιγμή.

Η δομή αυτή του ηλεκτροδίου χρησιμοποιούνταν επίσης στην αποστολή κυψελών καυσίμου Apollo. Τέτοιες δομές ίσως μπορούν ή ίσως όχι να συνδυαστούν με καταλύτες. Στις κυψέλες του Apollo και του Bacon, η άνοδος σχηματίστηκε από μια άμεση σκόνη νικελίου όπως περιγράφηκε παραπάνω, ενώ η κάθοδος ήταν μερικώς λιθωμένη και οξειδωμένη.

4.4.3. Raney Μέταλλα.

Μια εναλλακτική μέθοδος για να πετύχουμε μια πολύ ενεργή και πορώδη φόρμα ενός μετάλλου, το οποίο έχει χρησιμοποιηθεί για αλκαλικές κυψέλες καυσίμου από τις δεκαετίες του 1960 μέχρι το παρόν, είναι η χρήση των μετάλλων. Αυτά προετοιμάζονται με ανάμειξη του ενεργού μετάλλου (π.χ. νικέλιο) με ένα μη ενεργό μέταλλο, συνήθως αλουμίνιο. Η ανάμειξη γίνεται με τέτοιο τρόπο που διακριτές περιοχές αλουμινίου και τα μέταλλα ξενιστές διατηρούνται- δεν είναι ένα πραγματικό κράμα.

Το μείγμα επεξεργάζεται με ένα δυνατό αλκάλιο που διαλύει το αλουμίνιο. Αυτό αφήνει ένα πορώδες υλικό, με πολύ υψηλή επιφάνεια περιοχής. Αυτή η διαδικασία δεν απαιτεί τη συμπίκνωση της μεθόδου σκόνης νικελίου, ακόμα δίνει περιθώριο αλλαγής του πορώδους μεγέθους, εφόσον αυτό μπορεί να ποικίλει εναλλάσσοντας το βαθμό της ανάμειξης των δύο μετάλλων.

Τα ηλεκτρόδια νικελίου που προετοιμάστηκαν με αυτόν τον τρόπο χρησιμοποιούνταν σε πολλές επιδείξεις των κυψελών καυσίμου που αναφέρθηκαν στην εισαγωγή σε αυτό το κεφάλαιο. Συχνά το νικέλιο χρησιμοποιούνταν για την άνοδο και άργυρο για την κάθοδο. Αυτός ο συνδυασμός χρησιμοποιείται επίσης για τα ηλεκτρόδια του αλκαλικής κυψέλης καυσίμου που χρησιμοποιείται σε υποβρύχια στις πρώτες δεκαετίες του 1990. Έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί πιο πρόσφατα, στην θεμελιωμένη μορφή, τα τυλιχτά ηλεκτρόδια.

4.4.4. Τυλιχτά ηλεκτρόδια.

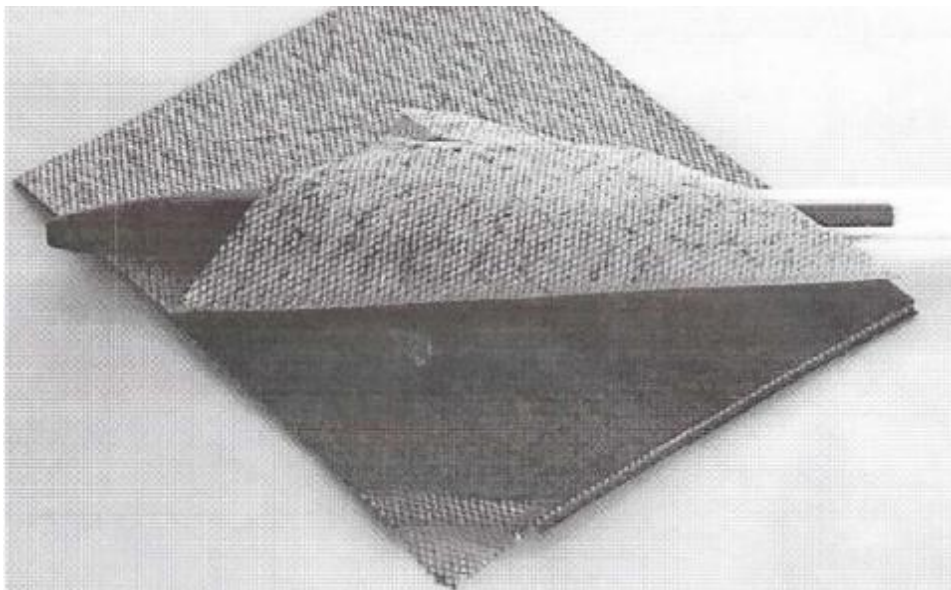
Μοντέρνα ηλεκτρόδια τείνουν να χρησιμοποιούν καταλύτες που υποστηρίζονται από άνθρακα, ανακατεμένοι με PTFE, τα οποία τυλιχτά πάνω σε ένα υλικό όπως το πλέγμα νικελίου. Το PTFE δρα σαν δεσμευτικό και τις υδροφοβικές του ιδιότητες σταματά επίσης το ηλεκτρόδιο από την πλημμύρα και να φροντίζει για ελεγχόμενο εμποτισμό του ηλεκτροδίου από τον υγρό ηλεκτρολύτη. Ένα λεπτό στρώμα του PTFE μεταδίδεται πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου σε περαιτέρω έλεγχο την πορώτητα και να προλάβουμε τον διαπέρασμα του ηλεκτρολύτη, χωρίς την ανάγκη να πρεσάρει τα αντιδρώντα αέρια, όπως πρέπει να γίνει με τους πορώδεις μεταλλικούς ηλεκτρολύτες. Η ίνα άνθρακα προστίθεται μερικές φορές στο μείγμα για να αυξήσει τη δύναμη, την αγωγιμότητα και τη σκληρότητα.

Η κατασκευαστική διαδικασία μπορεί να γίνει χρησιμοποιώντας τροποποιημένες μηχανές που φτιάχνουν χαρτί σε αρκετά χαμηλό κόστος. Τέτοια ηλεκτρόδια δεν χρησιμοποιούνται απλά σε κυψέλες καυσίμου αλλά χρησιμοποιούνται σε μπαταρίες μετάλλου/αέρα, για τις οποίες η αντίδραση καθόδου είναι πολύ το ίδιο όπως για μια αλκαλική κυψέλη καυσίμου. Για παράδειγμα, το ίδιο ηλεκτρόδιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μια μπαταρία αερίου zinc (ψευδαργύρου) (π.χ. για ακουστικές βοήθειες), μια μπαταρία αλουμινίου/ αέρος (π.χ. για αποθήκευση ισχύος τηλεπικοινωνιών), και έναν αλκαλικό ηλεκτρολύτη κυψέλης καυσίμου.

Ο καταλύτης που υποστηρίζεται από άνθρακα είναι της ίδιας δομής όμως δεν είναι πάντα πλατινένιος. Για παράδειγμα, το μαγγάνιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κάθοδο σε μεταλλικές μπαταρίες μετάλλου και σε κυψέλες καυσίμου.

Με έναν μη πλατινένιο καταλύτη, τέτοια ηλεκτρόδια είναι γρήγορα διαθέσιμα σε ένα κόστος από περίπου \$0.01 ανά cm^2 ή γύρω στα \$10 ανά ft^2 , το οποίο είναι πολύ χαμηλό σε σύγκριση με άλλα υλικά κυψέλης καυσίμου. Προσθέτοντας έναν πλατινένιο καταλύτη αυξάνει το κόστος, εξαρτώμενο από το φόρτωμα, αλλά μπορεί να είναι μόνο από ένα παράγοντας των περίπου 3, το οποίο ακόμα δίνει, σε όρους κυψέλης καυσίμου, ένα ηλεκτρόδιο χαμηλού κόστους. Ωστόσο, υπάρχουν προβλήματα.

Ένα πρόβλημα είναι ότι το ηλεκτρόδιο καλύπτεται με ένα στρώμα του PTFE και έτσι η επιφάνεια είναι μη αγωγίμη και έτσι ένα διπολικό πιάτο δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί για διένωση κυψέλης. Αντίθετα, οι κυψέλες πρέπει να ενωθούν στις άκρες. Αυτό δεν είναι τόσο κακό, όπως με το πλέγμα νικελίου που τρέχει ακριβώς μέσα στο ηλεκτρόδιο, η αγωγιμότητα της επιφάνειάς του είναι αρκετά καλή. Ένα πιο σοβαρό πρόβλημα είναι η επίδραση του διοξειδίου του άνθρακα πάνω στην απόδοση του ηλεκτροδίου.



Σχήμα 4.8: Η φωτογραφία δείχνει τη δομή ενός τυλιχτού ηλεκτροδίου. Ο καταλύτης είναι ανακατεμένος με ένα δεσμευτικό PTFE και είναι τυλιγμένο πάνω σε ένα πλέγμα νικελίου. Το λεπτό στρώμα του PTFE στην πλευρά του αερίου προβάλλεται τμηματικά τυλιγμένο πίσω.

Αυτό είναι επιπρόσθετο στην επίδραση που έχει το διοξείδιο του άνθρακα πάνω στον ηλεκτρολύτη, αν και μπορεί να συνδεθεί με αυτό, θα μπορούσε να υπάρξει ένα φαινόμενο μόλυνσης από το ανθρακικό άλας. Κάνοντας ανασκόπηση στη βιβλιογραφία σε αυτήν την περιοχή, σημειώνεται ότι η διάρκεια ζωής ενός τέτοιου καταλύτη ηλεκτροδίων που

υποστηρίζεται από άνθρακα ήταν από 1600 με 3400h σε 65° C και 100 mA cm⁻² όταν χρησιμοποιείται αέρα που περιέχει CO₂. Ωστόσο, αν το διοξείδιο του άνθρακα αφαιρείται από τον αέρα, η διάρκεια ζωής των ηλεκτροδίων αυξάνει τουλάχιστον σε τουλάχιστον 4000h κάτω από όμοιες συνθήκες.

Δεν είναι μια ιδιαιτέρως ψηλή πυκνότητα ρεύματος και η διάρκεια ζωής είναι λιγότερο σε υψηλότερα ρεύματα. Χαμηλότερες θερμοκρασίες επίσης μικραίνουν τη ζωή, ενδεχομένως επειδή η διαλυτότητα του ανθρακικού άλατος μειώνεται. Χίλιες εξακόσιες ώρες είναι μόνο περίπου 66 μέρες και δεν είναι κατάλληλες για κανένα παρά για το μικρότερο αριθμό εφαρμογών. (Σημειώστε, ωστόσο ότι είναι αρκετά κατάλληλο για το χρόνο λειτουργίας μιας μπαταρίας, για την οποία αυτός ο τύπος ηλεκτροδίου χρησιμοποιείται γενικώς).

Όταν χρησιμοποιούμε τέτοια ηλεκτρόδια που υποστηρίζονται από άνθρακα, είναι ξεκάθαρο ότι το διοξείδιο του άνθρακα πρέπει να αφαιρεθεί από τον αέρα. Άλλη μια προσέγγιση στο πρόβλημα είναι η χρήση ενός διαφορετικού τύπου τυλιχτού ηλεκτροδίου, το οποίο δε χρησιμοποιεί καταλύτη που υποστηρίζεται από άνθρακα. Ο Gulzow περιγράφει μια άνοδο που βασίζεται σε κόκκους του νικελίου Raney που αναμειγνύεται με PTFE. Αυτό τυλίγεται πάνω σε ένα καθαρό μέταλλο με τον ίδιο κατά πολύ τρόπο όπως το PTFE/καταλύτης που υποστηρίζεται από άνθρακα, Μια κάθοδος μπορεί να προετοιμαστεί με το ίδιο κατά πολύ τρόπο, χρησιμοποιώντας μόνο ασήμι αντί για νικέλιο. Ισχυρίζεται ότι αυτοί οι ηλεκτρολύτες δεν καταστρέφονται από CO₂.

4.5. Διενώσεις Κυψέλης.

Η μεγάλη πλειοψηφία του ρεύματος συστημάτων AFCs χρησιμοποιεί ηλεκτρόδια, που έχει ένα στρώμα PTFE πάνω από την πλευρά του αερίου. Το PTFC είναι το μονωτικό και άρα είναι δύσκολο να κάνουμε μια ηλεκτρική ένωση στην πρόσοψη του ηλεκτροδίου. Το αποτέλεσμα είναι ότι το διπολικό πιάτο τύπου διένωσης που χρησιμοποιείται συνήθως μέσα στις κυψέλες καυσίμου. Δεν μπορούν να χρησιμοποιούνται μέσα στην AFC. Αυτό ενθαρρύνεται από το γεγονός στο ηλεκτρόδιο φτιάχνεται πάντα στο μεταλλικό πλέγμα και άρα έχει μια υψηλότερη από τη φυσιολογική αγωγιμότητα κατά μήκος του αεροπλάνου, κάνοντας τις ενώσεις λιγότερο πρόβλημα.

Οι ενώσεις είναι έτσι κανονικά που φτιάχνονται στην άκρη του ηλεκτροδίου. Απλά καλώδια ενώνουν το θετικό της μιας κυψέλης στο αρνητικό της άλλης. Αυτό δίνει μια ορισμένη ευλυγισία: δεν είναι απαραίτητο να ενώσουν το θετικό της μιας κυψέλης με το αρνητικό της παρακείμενης κυψέλης, όπως πρέπει να συμβαίνει με διπολικά πιάτα. Αντίθετα, πολύπλοκες σειρές-παράλληλες ενώσεις μπορούν να φτιαχτούν.

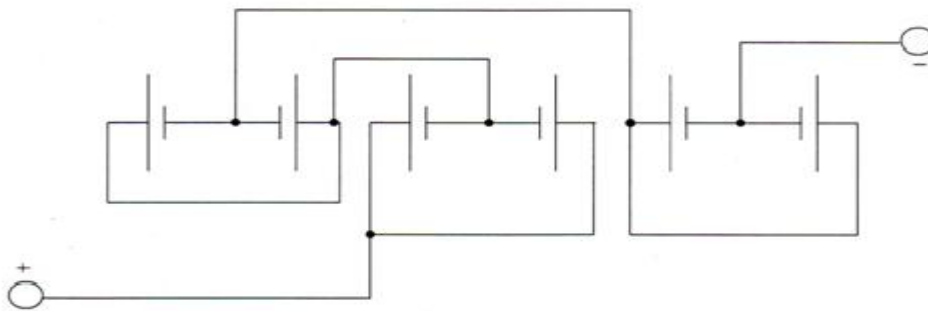
Είναι συχνά η πρακτική στην AFCs να έχουν οι κάθοδοι των παρακείμενων κυψελών αντιμετωπίζοντας η μια την άλλη, άρα αυτό κανάλι αερίου τροφοδοτεί δύο καθόδους. Οι ίδιες εφαρμογές στις ανόδους, που είναι, δύο είναι μαζί. Το Σχήμα 4.9 το απεικονίζει αυτό, με τον

προσανατολισμό των κυψελών που εναλλάσσονται κατά μήκος της στοίβας, (-+--++-) και συνεχίζει έτσι.

Οι πατέντες της πολύπλοκης ένωσης χρησιμοποιούνται κάποιες φορές για να μειώσουν το πρόβλημα εσωτερικών ρευμάτων εντός του ηλεκτρολύτη της στοίβας κυψέλης καυσίμου. Αυτό ανεβαίνει επειδή ο αγώγιμος ιονικά ηλεκτρολύτης είναι σε επαφή με όλες τις κυψέλες ενός μιας στοίβας. Έχοντας κυψέλες σε παραλληλία μειώνει την τάση ενώ αυξάνει το ρεύμα. Επίσης, η εναλλασσόμενη πατέντα μπορεί να εξισορροπεί κάποιες φορές βοηθητικά ηλεκτρικά πεδία εντός του ηλεκτρολύτη.

4.6. Προβλήματα και ανάπτυξη.

Έχουμε ήδη σημειώσει ότι η δραστηριότητα στην περιοχή των αλκαλικών κυψελών καυσίμου είναι με τις παρούσες συνθήκες περισσότερο χαμηλή. Το κύριο πρόβλημα με AFCs για επίγειες εφαρμογές είναι το πρόβλημα των αντιδράσεων του διοξειδίου του άνθρακα με τον αλκαλικό ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 4.9: Η κυψέλη μέσα σε μια στοίβα αλκαλικής κυψέλης καυσίμου συνδέεται πάντα σε πολύπλοκες σειρές/ παράλληλο κύκλωμα για να μειώσει τα εσωτερικά ρεύματα εντός του ηλεκτρολύτη. Σημειώστε ότι ο (+, -) προσανατολισμός των κυψελών εναλλάσσεται κατά μήκος της στοίβας.

Αυτό συμβαίνει με το διοξείδιο του άνθρακα μέσα στον αέρα και θα συνέβαινε ακόμα πιο δυνατά αν το υδρογόνο προέρχεται από υδρογονάνθρακες (όπως το μεθάνιο) χρησιμοποιούνταν ως το καύσιμο.

Το πρόβλημα είναι ότι το διοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με το ιόν υδροξειδίου, σχηματίζοντας ανθρακικό άλας. Τα αποτελέσματα αυτού είναι:

- Η συγκέντρωση OH⁻ μειώνεται, έτσι μειώνεται ο ρυθμός της αντίδρασης στην άνοδο.
- Το ιξώδες αυξάνεται, μειώνοντας τους ρυθμούς διάχυσης, έτσι χαμηλώνοντας τα περιοριζόμενα ρεύματα και αυξάνοντας τις απώλειες μεταφοράς μάζας.
- Το ανθρακικό άλας είναι λιγότερο διαλυτό και άρα ενδεχομένως θα επιταχύνει, θα μπλοκάρει τους πόρους προκαλώντας ζημιά στα ηλεκτρόδια.
- Η διαλυτότητα του οξυγόνου μειώνεται, αυξάνοντας την ενεργοποίηση απωλειών στην κάθοδο.
- Η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη μειώνεται, αυξάνοντας τις ωμικές απώλειες.
- Η απόδοση ηλεκτροδίων μπορεί να είναι υποβαθμισμένη.

Τα περισσότερα από τα αξιοσημείωτα επιτεύγματα των AFCs έχουν υπάρξει η χρήση των προμηθειών καθαρού υδρογόνου και οξυγόνου για ανεξάρτητες από αέρα πηγές ισχύος. Το περιθώριο για αυτές περιορίζεται.

Για έναν αλκαλικό ηλεκτρολύτη κυψέλης καυσίμου για να δουλέψει καλά πάνω από μια μακριά περίοδο, είναι ουσιώδες να αφαιρέσουμε το διοξείδιο του άνθρακα από τον αέρα. Αυτό μπορεί να γίνει, αλλά φυσικά αυξάνει το κόστος, την πολυπλοκότητα, τη μάζα και το μέγεθος. Ένας τρόπος που δείχνει ιδιαίτερα υποσχόμενος, αν και μπορεί μόνο να χρησιμοποιηθεί όταν το υδρογόνο αποθηκεύεται κρυογονικά. Βασικά, επωφελείται του γεγονότος ότι οι ανταλλαγείς θερμότητας χρειάζονται για να ζεστάνουν το υδρογόνο και να ψύξουν την κυψέλη καυσίμου. Αυτό θα μπορούσε να συνδυαστεί με ένα σύστημα για να παγώσει το διοξείδιο του άνθρακα του εξερχόμενου αέρα, που μπορεί έπειτα να ξαναψυχθεί.

Άλλη μια πιθανότητα, το οποίο είναι πραγματικά ότι ο Bacon είχε υπόψη όταν η αναπτύσσοντας τα AFC σχέδιά του στα μέσα του 20^{ου} αιώνα είναι να ενσωματώσει τις κυψέλες μέσα σε ένα αναγεννητικό σύστημα. Ο ηλεκτρισμός από ανανεώσιμες πηγές χρησιμοποιείται για να ηλεκτρολύσει το νερό όταν η ενέργεια είναι διαθέσιμη και η κυψέλη καυσίμου το μετατρέπει πίσω σε ηλεκτρισμό όπως χρειάζεται.

Φυσικά, κάθε κυψέλη καυσίμου θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε ένα τέτοιο σύστημα, αλλά εδώ τα μειονεκτήματα της AFCs θα αφαιρεθεί ευρέως, εφόσον και τα δύο, υδρογόνο και οξυγόνο θα παράγονται. Έτσι τα πλεονεκτήματά τους του χαμηλού κόστους, της Απλότητας, της έλλειψης εξωτικών υλικών, της καλής εκτέλεσης καθόδου και ενός ευρέως φάσματος θερμοκρασιών λειτουργίας και πιέσεων μπορεί να τους φέρει στο προσκήνιο πάλι.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Κελία καυσίμου άμεσης Μεθανόλης.

5.1. Εισαγωγή.

Υπάρχει ένα πρόβλημα, τα μείζονα προτερήματα της άμεσης μεθανόλης κυψέλης καυσίμου (DMFC) δεν μπορούν να εκτιμηθούν αν δεν γίνουν κατανοητά τα προβλήματα της προμήθειας υδρογόνου σε κινητές κυψέλες καυσίμου. Θα πρέπει να γνωρίζουμε ότι οι συνήθεις μέθοδοι αποθήκευσης υδρογόνου είναι αξιόλογα ανεπαρκείς. Το υδρογόνο από μόνο του έχει μια πυκνότητα υψηλής ενέργειας, αλλά είναι πολύ δύσκολο να περιέχει.

Η μεθανόλη είναι ένας φορέας υδρογόνου, και πράγματι είναι με επιχειρήματα ο καλύτερος. Το κεφάλαιο ασχολείται με τη χρήση της μεθανόλης άμεσα ως καύσιμο. Αν η μεθανόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο, τότε όλα τα προβλήματα της αποθήκευσης ή της παρασκευής υδρογόνου αφήνονται στην άκρη.

Η μεθανόλη είναι άμεσα διαθέσιμη και χαμηλού κόστους υγρό καύσιμο που έχει μια πυκνότητα ενέργειας όχι πολύ διαφορετική από τη βενζίνη. Θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί άμεσα σε κυψέλες καυσίμου, το βάρος που προκύπτει από κάθε κινητό σύστημα κυψέλης καυσίμου θα μειώνεται δραστικά. Ο πίνακας 5.1 δείχνει πώς η μεθανόλη συγκρίνεται με τις κυρίως τεχνολογίες αποθήκευσης υδρογόνου.

Η καθαρή πυκνότητα ενέργειας της μεθανόλης είναι υψηλότερη από οποιοσδήποτε άλλες επιλογές στον Πίνακα 5.1, και πολύ υψηλότερη από τις δύο πρώτες επιλογές εμπλέκοντας την αποθήκευση. Αυτό είναι το κύριο προτέρημα του άμεσου συστήματος μεθανόλης. Το γεγονός ότι το σύστημα είναι απλούστερο σε χρήση και πολύ γρήγορο για να ξαναγεμίσει είναι τόσο σημαντικά προτερήματα. Το ζήτημα της ασφάλειας είναι πολύ περισσότερο ισορροπημένο, εφόσον υπάρχουν σχεδόν τόσες ερωτήσεις για την ασφάλεια της μεθανόλης όσες υπάρχουν για το υδρογόνο.

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

Πίνακας 5.1: Σύγκριση πυκνότητας ενέργειας για μεθανόλη και τις πιο σημαντικές τεχνολογίες αποθήκευσης υδρογόνου. Εκτιμώμενες μάζες του αναμορφωτή στην περίπτωση της έμμεσης μεθανόλης, όπου είναι χημικά αντιδρούσα για να παράγει H₂.

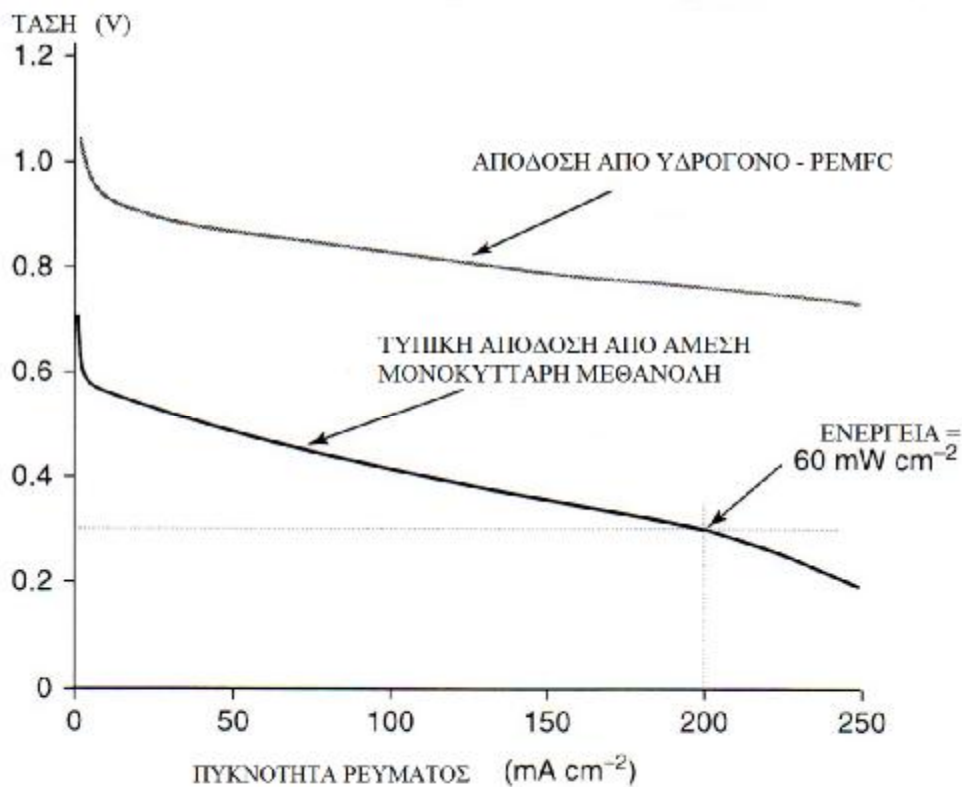
Η παράγραφος 5.5 δείχνει τα προβλήματα της αποθήκευσης και παραγωγής μεθανόλης και πώς συγκρίνει με τις άλλες αλκοόλες όπως η αιθανόλη. Το πιο πιεστικό πρόβλημα που σχετίζεται με την DMFC είναι ότι οι αντιδράσεις ανόδου καυσίμου προχωρούν τόσο πολύ πιο αργά από το υδρογόνο. Η οξείδωση του υδρογόνου συμβαίνει γρήγορα- η οξείδωση της μεθανόλης είναι μια πολύ πιο πολύπλοκη αντίδραση και προχωρά πολύ πιο αργά. Αυτό οδηγεί σε μια κυψέλη καυσίμου που έχει μια κατά πολύ χαμηλότερη ισχύ για ένα δεδομένο μέγεθος.

Το δεύτερο σημαντικότερο πρόβλημα είναι εκείνο της διασταύρωσης_καυσίμου. Είναι ιδιαιτέρως οξύ στην DMFC επειδή ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται είναι συνήθως μια μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίου (PEM). Αυτά απορροφούν γρήγορα μεθανόλη, η οποία αναμειγνύεται καλά με το νερό και τόσο γρήγορα φτάνει στην κάθοδο. Αυτό δείχνει τον εαυτό του ως ένα περιορισμένο ανοιχτό κύκλωμα τάσης αλλά επηρεάζει την απόδοση της κυψέλης καυσίμου σε όλα τα ρεύματα.

Το αποτέλεσμα και των δύο προβλημάτων είναι ότι η απόδοση της DMFC είναι σαφώς χειρότερο από άλλους τύπους, όπως η μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίου κυψέλης καυσίμου που έχει για καύσιμο υδρογόνο (PEMFC). Το Σχήμα 5.1 δείχνει την απόδοση της DMFC, που συγκρίνεται με το V/I γράφημα για μια PEMFC που έχει για καύσιμο υδρογόνο. Το σχήμα του γραφήματος είναι γενικά παρόμοιο, αλλά οι τάσεις και οι πυκνότητες ρεύματος είναι αξιόλογα χαμηλότερες.

Αν τα προβλήματα λύνονται, τότε η DMFC θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε όλες τις κινητές εφαρμογές κυψέλης καυσίμου, περικλείοντας τέτοιες εφαρμογές υψηλής ισχύος ως μηχανικά οχήματα. Ωστόσο, ο ρυθμός της ανάπτυξης είναι πολύ αργός. Οι πρώτες εφαρμογές της DMFC θα είναι σχεδόν βέβαια σε περιπτώσεις όπου η ισχύς των μόνο λίγων βατ είναι επαρκές, αλλά μια υψηλή πυκνότητα ενέργειας απαιτείται. Καλά παραδείγματα είναι τα κινητά τηλέφωνα τρίτης γενιάς (3G) ή ο προσωπικός ψηφιακός βοηθός υψηλής εξατομίκευσης (PDA), ή κάμερες ψηφιακής ταινίας.

Η DMFC θα έπρεπε να είναι ικανή να παράσχει εναλλακτική σε σχέση με την επαναφορτιζόμενη λιθίου-ιόντων μπαταρία, η οποία είναι ο τύπος μπαταρίας που χρησιμοποιείται παγκοσμίως σε τέτοιο ηλεκτρονικό εξοπλισμό. Αυτή η μπαταρία λιθίου-ιόντος παρέχει ένα πολύ καθαρό στόχο για να συναγωνιστεί με τις DMFCs. Μπορούν να επαναφορτιστούν φυσικά πιο γρήγορα- απλά να ρίξουμε μεθανόλη μέσα. Επίσης δεν είναι ανταγωνιστική σε όρους αξιοπιστίας, πυκνότητα ενέργειας και κόστος.

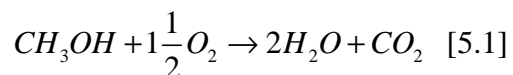


Σχήμα 5.1: Γράφημα τάσης ρεύματος πυκνότητας στάθμη της τεχνικής άμεσης λειτουργίας μεθανόλης κάτω από συνθήκες περιβάλλοντος.

5.2. Αντίδραση Ανόδου και Καταλύτες.

5.2.1. Γενική αντίδραση DMFC.

Η γενική αντίδραση στην DMFC αναπαρίσταται από την εξίσωση:



Έχουμε ήδη σημειώσει στην Ενότητα 2.2 ότι η αλλαγή στην μαζική ενέργεια Gibbs για αυτήν την αντίδραση είναι $-698.2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Όπως θα δούμε παρακάτω, έξι ηλεκτρόνια μεταφέρονται για κάθε μόριο μεθανόλης και η αναστρέψιμη μη απώλεια τάση κυψέλης είναι:

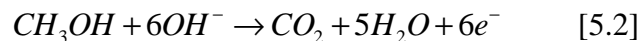
$$E = \frac{-\Delta\bar{g}_f}{zF} = \frac{698.2}{6} = 1.21V$$

Οι πρακτικές τάσεις που αποκτήθηκαν είναι αξιοσημείωτα μικρότερες από αυτό και οι απώλειες είναι σπουδαιότερες από ότι για άλλους τύπους κυψέλης καυσίμου. Σε αυτήν την ενότητα, θα κοιτάξουμε στην αντίδραση ανόδου της DMFC με περισσότερη λεπτομέρεια.

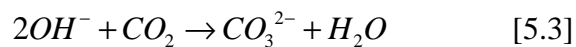
5.2.2. Αντιδράσεις ανόδου στην αλκαλική DMFC.

Οι αντιδράσεις ανόδου και καθόδου εξαρτώνται από τον ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούμε, και η μεθανόλη μπορεί, κυρίως να χρησιμοποιηθεί μέσα σε μια κυψέλη καυσίμου με καθένα από τους σταθερούς ηλεκτρολύτες. Αν είναι να διατηρήσουμε την απλότητα ενός συστήματος υγρού καυσίμου, τότε είναι μόνο η χαμηλής θερμοκρασίας ηλεκτρολύτων, αλκαλικοί και PEM, οι οποίοι είναι σοβαροί ανταγωνιστές.

Η Μεθανόλη λειτουργεί και στα δύο, την αλκαλική FC και των PEMFC. Η αντίδραση ανάμεσα στο παραγόμενο διοξείδιο του άνθρακα και τον ηλεκτρολύτη του αλκαλικού (ηλεκτρολύτη) κυψέλης καυσίμου (AFC) είναι ένα μείζον πρόβλημα, το οποίο μοιάζει να είναι άλυτο. Η αντίδραση ανόδου της αλκαλικής DMFC είναι:



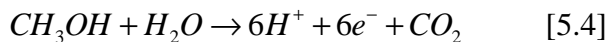
Βλέπουμε τα έξι ηλεκτρόνια που παράγονται για κάθε μόριο μεθανόλης, το οποίο είναι επειδή είναι τόσο ελκυστικό καύσιμο κυψέλης καυσίμου. Για να συμβεί αυτή η αντίδραση τα αντιδρώντα πρέπει να έχουν διεπαφή με τον αλκαλικό ηλεκτρολύτη και άρα το διοξείδιο του άνθρακα θα αντιδράσει αναπόφευκτα με το υδροξείδιο, σχηματίζοντας ανθρακικό άλας:



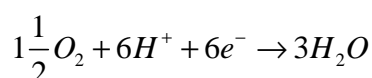
Ο ηλεκτρολύτης χάνει έτσι αναπόφευκτα και σταθερά την αλκαλικότητα του και έχει μια πολύ περιορισμένη ζωή. Στις αλκαλικές DMFCs, δεν είναι πιθανό να δούμε κανένα προϊόν διοξειδίου του άνθρακα, καθώς αντιδρούν όλα σύμφωνα με την εξίσωση 5.3. Για αυτό το λόγο η αλκαλική DMFC δεν είναι πρακτική, αν και θα μπορούσε να έχει πολλά προτερήματα σε όρους κόστους και εκτέλεσης σε σύγκριση με συστήματα που βασίζονται σε PEM.

5.2.3. Αντιδράσεις ανόδου στην PEM άμεση μεθανόλη FC.

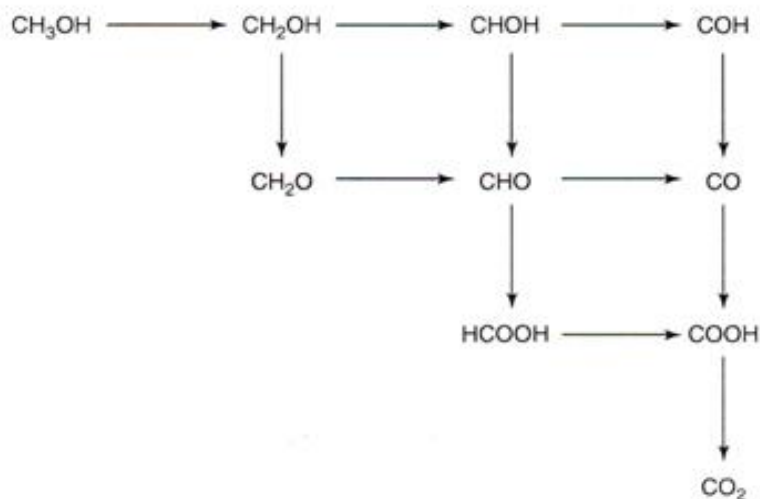
Η τρέχουσα DMFC έρευνα και ανάπτυξη επικεντρώνεται πάνω και γύρω από τους ηλεκτρολύτες PEM. Σε αυτήν την περίπτωση, η γενική αντίδραση ανόδου είναι



Τα H^+ ιόντα κινούνται δια μέσω του ηλεκτρολύτη και τα ηλεκτρόνια κινούνται γύρω από το εξωτερικό κύκλωμα. Σημειώστε ότι το νερό απαιτείται στην άνοδο, αν και παράγεται πιο γρήγορα στην κάθοδο δια μέσω της αντίδρασης:



Το αποτέλεσμα είναι το ίδιο όπως για την αλκαλική DMFC –έξι ηλεκτρόνια ανά μόριο μεθανόλης καυσίμου. Ωστόσο, η αντίδραση της 5.4 παραπάνω δεν προχωράει απλά, αλλά συμβαίνει σε στάδια, τα οποία μπορούν να πάρουν μια ποικιλία κατευθύνσεων. Οι αντιδράσεις οξείδωσης μεθανόλης έχουν μελετηθεί εκτεταμένα. Το διάγραμμα στο Σχήμα 5.2 είναι μια απόπειρα να εξηγήσουμε τα στάδια και τις διαφορετικές πιθανότητες.



Σχήμα 5.2: Διαδρομή στην οξείδωση της μεθανόλης σε άνοδο DMFC.

Επάνω αριστερά είναι η μεθανόλη, κάτω στα δεξιά είναι διοξείδιο του άνθρακα. Τα δεξιά κινούμενα βήματα περιέχουν «αφαιρούμενο υδρογόνο» το αφαιρετικό ενός ατόμου υδρογόνου και τη γενιά ενός πρωτονίου (H^+) και ένα ζεύγος ηλεκτρονίου (e^-). Τα κινούμενα προς τα κάτω σκαλιά επίσης εμπλέκουν την αφαίρεση του ατόμου υδρογόνου και η γενιά

ενός ζευγαριού πρωτονίου-ηλεκτρονίου, αλλά αυτά τα σκαλιά προς τα πίσω εμπλέκουν επίσης την πρόσθεση ή καταστροφή μιας ομάδας OH.

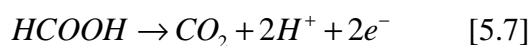
Οποιαδήποτε πορεία δια μέσω των ενώσεων είναι δυνατή, και έχουν όλες το ίδιο αποτέλεσμα, τρία δεξιά βήματα, τρία βήματα κάτω, παράγοντας διοξείδιο του άνθρακα και έξι ζευγάρια πρωτονίου-ηλεκτρονίου. Ωστόσο, οι ενώσεις κατά μήκος της χαμηλότερης αριστερής άκρης (η υποτείνουσα) είναι οι μόνες σταθερές ενώσεις και άρα αυτό μπορεί να θεωρηθεί μια προτιμώμενη πορεία. Μπορούμε να το χωρίσουμε απλά σε τρία βήματα. Πρώτα οξειδώνεται η μεθανόλη σε μεθανάλη (φορμαλδεΰδη) , κάνοντας ένα δεξί και ένα βήμα κάτω στο Σχήμα 6.2.



Η μεθανάλη τότε αντιδρά για να σχηματίσει μεθανοϊκό (φορμικό) οξύ δια μέσω ενός άλλου «δεξιού» και ενός άλλου «κάτω» βήματος:



Τελικά, δια μέσω ενός δεξιού βήματος, ενός βήματος κάτω στο Σχήμα 5.2, το φορμικό οξύ οξειδώνεται σε διοξείδιο του άνθρακα:



Το σύνολο των αντιδράσεων 5.5 με 5.7 είναι το ίδιο όπως στην 6.4. Σημειώστε επίσης από το Σχήμα 5.2 ότι ο σχηματισμός μονοξειδίου του άνθρακα είναι πιθανός. Αυτό κάνει αντιχτύπα στην επιλογή του καταλύτη. Θα σημειώσουμε περνώντας ότι θα ήταν πιθανό να χρησιμοποιήσουμε είτε από τις σταθερές ενδιάμεσες ενώσεις (φορμαλδεΰδη ή φορμικό οξύ) ως καύσιμα αντί για μεθανόλη.

Η πυκνότητα ενέργειάς τους θα ήταν αξιοσημείωτα λιγότερη , καθώς μόνο 4 ή 2 ηλεκτρόνια θα παράγονταν για κάθε μόριο καυσίμου. Κάποια ενδιαφέροντα έχουν προβληθεί πρόσφατα στη χρήση φορμικού οξέως σε μια άμεση φορμικού οξέως κυψέλη καυσίμου, το ιδιαίτερο προτέρημα που είναι ότι το πρόβλημα της διασταύρωσης καυσίμου μειώνεται πάρα πολύ. Αν τα μειονεκτήματα της πάρα πολύ περιορισμένης πυκνότητας ενέργειας, που αυξάνεται το κόστος, χαμηλωμένης γενικής αποδοτικότητας, αυξανόμενης τοξικότητας και μειωμένης διαθεσιμότητας υπερτερούν από την αύξηση στην εκτέλεση είναι κάτι το αμφίβολο.

5.2.4. Τροφοδοσία καυσίμου ανόδου.

Οι αντιδράσεις που περιγράφονται από τις εξισώσεις 5.4 και 5.6 δείχνουν και οι δύο πώς χρειάζεται το νερό με τη μεθανόλη για να πραγματοποιήσουν την αντίδραση οξείδωσης. Αυτό έχει σημαντικές εμπλοκές για τη μέθοδο τροφοδοσίας του καυσίμου στην άνοδο. Η καθαρή μεθανόλη δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί, αλλά ένα μείγμα με νερό πρέπει να παρασχεθεί. Για την πυκνότητα ενέργειας του καυσίμου που είναι να διατηρηθεί, η πρωταρχική προμήθεια καυσίμου πρέπει να είναι από καθαρή μεθανόλη και άρα πρέπει να υπάρχει νερό αποθηκευμένο μέσα στο σύστημα κυψέλης καυσίμου, και η μεθανόλη θα πρέπει να προστεθεί σε αυτό το νερό.

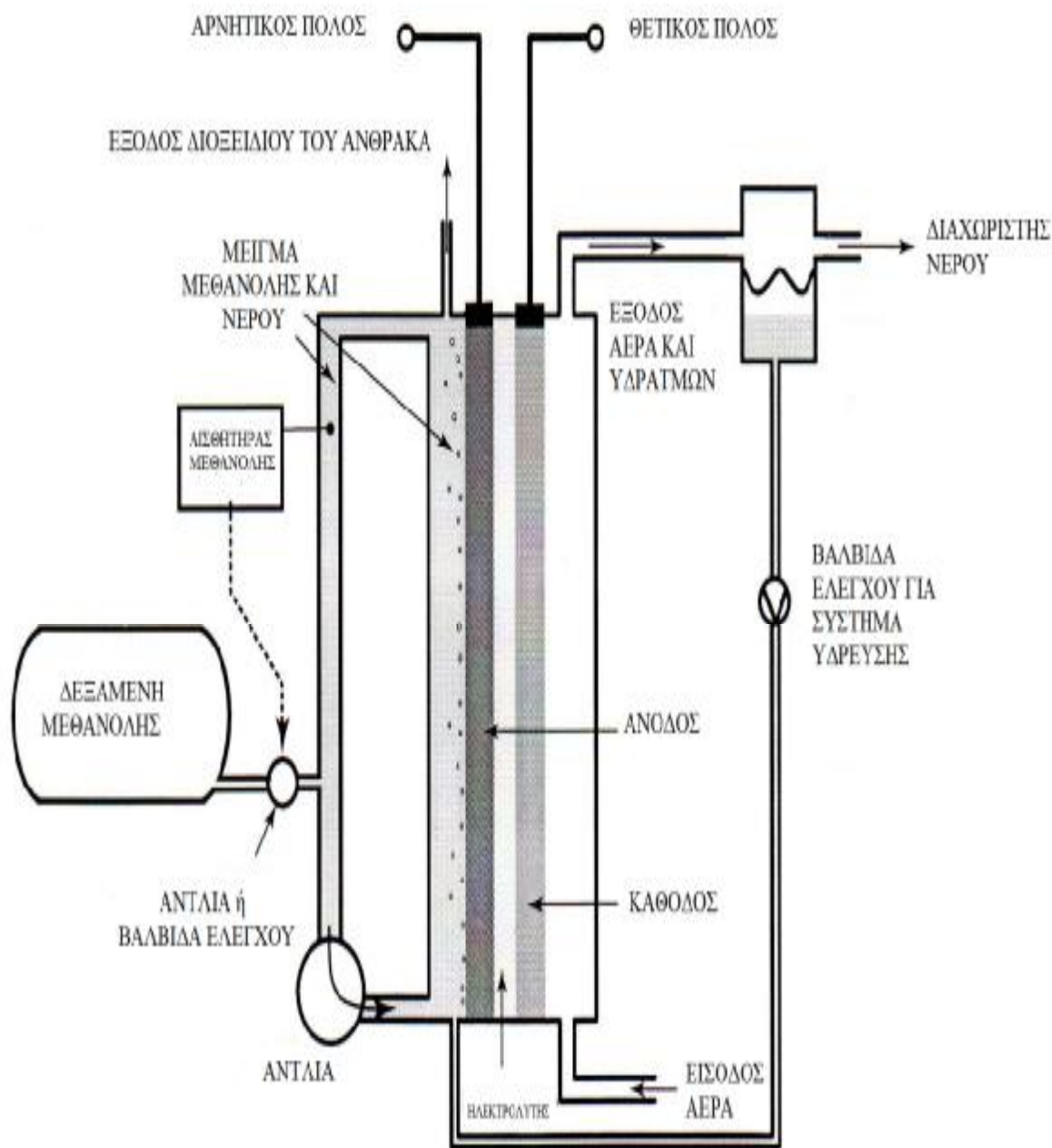
Μπορεί να φαίνεται ότι προσθέτει αξιόλογα στην πολυπλοκότητα του συστήματος, το οποίο το κάνει πράγματι. Ωστόσο, έχοντας ένα διαλυτό διάλυμα μεθανόλης σε επαφή με εκείνη την άνοδο μετριάξει άλλα προβλήματα. Πρώτα, η μειωμένη συγκέντρωση μεθανόλης βελτιώνει το πρόβλημα της διασταύρωσης του καυσίμου. Δεύτερον, το γεγονός ότι το νερό επικοινωνεί με την κυψέλη σημαίνει ότι η PEM παραμένει πολύ καλά ενυδατωμένη, το οποίο είναι ένα θέμα της κριτικής σημασίας.

Η συγκέντρωση της μεθανόλης πρέπει να είναι γύρω στο 1 molar (= περίπου 3% από βάρος). Αυτό είναι για αποτρέψουμε τη διασταύρωση της μεθανόλης στην κάθοδο. Θα είναι συνήθως απαραίτητο να έχουμε έναν αισθητήρα μεθανόλης στο σύστημα τροφοδοσίας καυσίμου για να διασφαλίσουμε ότι η σωστή συγκέντρωση μπορεί να συναχθεί από ένα κύκλωμα που έχει σε μόνιτορ την έξοδο της κυψέλης.

Η καθαρή DMFC αντίδραση που δίνεται από την εξίσωση 5.1 δείχνει ότι το νερό παράγεται εντός της κυψέλης καυσίμου. Αυτό το νερό θα εξατμιστεί όταν ο αέρας περάσει πάνω από την κάθοδο πράγματι, είναι πιθανό ότι ο ρυθμός της εξάτμισης νερού θα ξεπεράσει το ρυθμό της παραγωγής νερού.

Σε αυτήν την περίπτωση, το νερό κυκλώματος για την άνοδο θα χρειαστεί ανανέωση. Αυτό θα γινόταν κανονικά περιλαμβάνοντας ένα συμπυκνωτή διαχωριστή νερού στην έξοδο ροής αέρα, συλλέγοντας κάποιο από το εξατμισμένο νερό και προμηθεύοντάς το στην άνοδο κυκλώματος νερού όπως χρειάζεται. Αυτό μπορεί να μοιάζει περίπλοκο και δε θα χρειάζεται πάντα, αλλά θα πρέπει να σημειωθεί ότι η διαχείριση συστήματος νερού είναι ακόμα λιγότερο πολύπλοκο από τις περισσότερες κυψέλες καυσίμου υδρογόνου PEM και ότι η PEM είναι περισσότερο ή λιγότερο τέλεια ενυδατωμένη παντού.

Στο Σχήμα 5.3, το διοξείδιο του άνθρακα προβάλλεται απλώς κόχλασμα από την άνοδο και όντας διέξοδο από το σύστημα. Συχνά αυτό δε μπορεί να είναι τόσο απλό, ιδιαίτερα όπου η κυψέλη καυσίμου μπορεί να γέρνει και χρησιμοποιείται σε κάθε γωνία. Είναι γνωστό ότι το αποδοτικό αφαιρετικό του διοξειδίου του άνθρακα είναι μια περιοχή όπου οι DMFCs είναι πολύ περισσότερο από βελτιωμένες.



Σχήμα5.3: Τα κύρια συστατικά μιας DMFC. Δε θα είναι πάντα παρόντα όλα τα συστατικά. Ωστόσο, μεγαλύτερα συστήματα ίσως έχουν επιπρόσθετα συστατικά, όπως ανταλλαγείς θερμότητας μέσα στο σύστημα καυσίμου για ψύξεις, αντλίες αέρα και συμπιεστές μεθανόλης μέσα στον σωλήνα εξόδου διοξειδίου του άνθρακα

Οι ερευνητές έχουν δείξει ότι προσθέτοντας αέρα στο μείγμα μεθανόλης νερού στην άνοδο βελτιώνει αξιολογικά την απόδοση των κυψελών. Αυτό δεν είναι ότι αναμενόταν, καθώς θα προκαλούσε ένα ανάμηκτο ενδεχόμενο και μειωμένη τάση με τρόπο που κάνει η καύσιμη μεθανόλη στον αέρα καθόδου. Υποτίθεται ότι «οι φυσαλίδες αέρα προάγουν έναν υψηλότερο κορεσμό υγρού στην άνοδο στρώματος διάδοσης και τη γρηγορότερη αφαίρεση του διοξειδίου του άνθρακα.

Εκτός από τις κυψέλες που λειτουργούν σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες, το αέριο διοξείδιο του άνθρακα θα περιέχει σημαντική εξατμισμένη μεθανόλη, η οποία αναπαριστά μη ανεπαρκή απώλεια καυσίμου και σε μεγαλύτερα συστήματα η μεθανόλη θα καλυφθεί συμπεριλαμβανόμενης της έξω από την έξοδο του διοξειδίου του άνθρακα.

5.2.5. Καταλύτες ανόδου.

Επειδή καμία από τις αντιδράσεις οξείδωσης μεθανόλης δεν προχωρά τόσο γρήγορα όσο η οξείδωση του υδρογόνου υπάρχουν αξιολογικές υπερτάσεις³ ενεργοποίησης στην άνοδο καυσίμου, καθώς επίσης στην κάθοδο μέσα στην DMFC. Αυτό είναι η κύρια αιτία για την χαμηλότερη απόδοση. Πολύ δουλειά έχει γίνει για να αναπτύξουμε κατάλληλους καταλύτες για την άνοδο της DMFC. Αρχικά, η πλατίνα χρησιμοποιούνταν, όπως με την κυψέλη καυσίμου υδρογόνου, αλλά ήταν για καιρό γνωστό ότι οι διμεταλλικοί καταλύτες δίνουν καλύτερη απόδοση.

Είναι τώρα περισσότερο ή λιγότερο δεδομένο για να χρησιμοποιήσουμε ένα μείγμα από πλατίνα και ρουθένιο σε ίσες αναλογίες. Άλλοι διμεταλλικοί καταλύτες έχουν δοκιμαστεί, αλλά αυτός ο συνδυασμός 50:50 Pt/ Ru μοιάζει να είναι δύσκολο να νικηθεί.

Το γεγονός ότι η οξείδωση της μεθανόλης εμπλέκει μια αντίδραση βηματικού τρόπου, με δύο διαφορετικούς τύπους βημάτων (το «δεξί» και το «κάτω» στο Σχήμα 5.2). δίνει μια ενστικτώδη ένδειξη, με δύο διαφορετικών τύπων βήματα (το «αριστερό» και το «κάτω» του Σχήματος 5.2) ότι ένας διμεταλλικός καταλύτης θα είναι κατάλληλος, καθένας καταλύτης που προωθεί τους διαφορετικούς τύπους αντίδρασης.

Το φορτίο του καταλύτη τείνει να είναι όσο δέκα φορές υψηλότερο από ότι με τις κυψέλες καυσίμου υδρογόνου PEM, 2 mg cm^{-2} ή περισσότερο, που συγκρίνεται με 0.2 mg cm^{-2} για σταθερό υδρογόνο PEMFCs. Υπάρχουν τρεις κύριοι λόγοι για αυτό:

- Το υψηλότερο φορτίο που χρειάζεται για να μειώσει τις απώλειες ενεργοποίησης σε λογικά επίπεδα,
- Η DMFC συναγωνίζεται σε μια αγορά όπου τα υψηλότερα κόστη είναι διατηρημένα,

- Ένας πιο ενεργός καταλύτης ανόδου μειώνει το πρόβλημα της διασταύρωσης καυσίμου.

Ο καταλύτης είναι συνήθως του υποστηριζόμενου από κάρβουνο τύπου, ακριβώς όπως στην κανονική PEMFC, εκτός από το ότι μεταλλικοί κρύσταλλοι φτιάχνονται από το μείγμα Pt/Ru. Υπάρχει πολύ περιθώριο για βελτίωση των μεταβλητών όπως η μέθοδος εναπόθεσης του καταλύτη ανόδου και του ποσού του ιονομερούς που είναι να προστεθεί στο στρώμα καταλύτη.

Ο σκοπός της πρόσθεσης κάμποσου ηλεκτρολύτη ιονομερούς στο ηλεκτρόδιο εξηγείται και δίδεται ειδικά το Σχήμα 3.8. Το ποσό του ιονομερούς θα είναι διαφορετικό σε μια PEMFC υδρογόνου, καθώς το ηλεκτρόδιο και το στρώμα διάδοσης θα πρέπει να συμπεριφερθούν διαφορετικά- πλημμυρίζοντας από τη μεθανόλη νερό απαιτείται και το αέριο (προϊόν διοξείδιο του άνθρακα) χρειάζεται να αποβληθεί όσο το δυνατόν γρηγορότερα. Όλα αυτά είναι πολύ διαφορετικά από την άνοδο της κυψέλης καυσίμου υδρογόνου, όπου το αέριο πρέπει να σχεδιαστεί μέσα και η πλημμύρα από (προϊόν) νερό είναι υψηλά ανεπιθύμητη.

5.3. Ηλεκτρολύτης και Διασταύρωση Καυσίμου.

5.3.1. Διασταύρωση καυσίμου.

Έχουμε ήδη σημειώσει ότι ο τύπου PEM ηλεκτρολύτης θεάται την τρέχουσα στιγμή ως η μόνη βραχυπρόθεσμη πιθανότητα για τις DMFCs . Η χρήση αλκαλικών προκύπτει στο αναπόφευκτα μοιραίο πρόβλημα του ανθρακούχου σχηματισμού. Οι ηλεκτρολύτες PEM έχουν επίσης ένα μείζον πρόβλημα αλλά μπορούν να γίνουν βήματα για να το μειώσουμε και δεν καταστρέφει αναπόφευκτα την κυψέλη.

Το πρόβλημα για τους ηλεκτρολύτες PEM σε σύνδεση με τη χρήση καυσίμου μεθανόλης είναι από διασταύρωση καυσίμου, καθώς συμβαίνει σε κάποια έκταση σε όλες τις κυψέλες καυσίμου. Ωστόσο, μέσα στην DMFC με έναν ηλεκτρολύτη PEM είναι ιδιαίτερα αυστηρό. Ο λόγος είναι ότι η μεθανόλη ανακατεύει πολύ γρήγορα με νερό και έτσι εξαπλώνεται μέσα στο νερό που είναι ένα τόσο ουσιαστικό κομμάτι της δομής του ηλεκτρολύτη PEM.

Η μεθανόλη θα φτάσει έτσι την κάθοδο αέρα. Αυτή έχει έναν πλατινένιο καταλύτη και αν και δε θα οξειδώνει το καύσιμο τόσο αποτελεσματικά όσο ο καταλύτης Pt/Ru πάνω στην άνοδο, θα κάνει τόσο αρκετά γρήγορα. Η αντίδραση του καυσίμου στην κάθοδο δεν είναι μόνο σπατάλη καυσίμου θα μειώσει επίσης την τάση της κυψέλης. Αυτό το φαινόμενο αποκαλείται μερικές φορές δυνητική ανάμειξη.

Η απώλεια της μεθανόλης μετατίθεται μέσα σε μια τρέχουσα διασταύρωση το ρεύμα που ισοδυναμεί σε εκείνο το οποίο θα παραχθεί από τη μεθανόλη, είχε αντιδράσει σωστά

στην άνοδο καυσίμου. Αυτό το ρεύμα, i_c , μπορεί να χρησιμοποιηθεί με τη χρήσιμη έξοδο ρεύματος i για να δώσει μια σημαντική τιμή για μια DMFC, η οποία είναι ο συντελεστής χρήσης η_f .

Αυτό δίνει την αναλογία του καυσίμου που είναι χρήσιμο και σωστά αντιδρά πάνω στην άνοδο στο συνολικό παρεχόμενο καύσιμο, η διαφορά του που προσμετράται από κάποια διασταύρωση και όντας χαμένη στην κάθοδο:

$$n_f = \frac{i}{i + i_e} \quad [5.8]$$

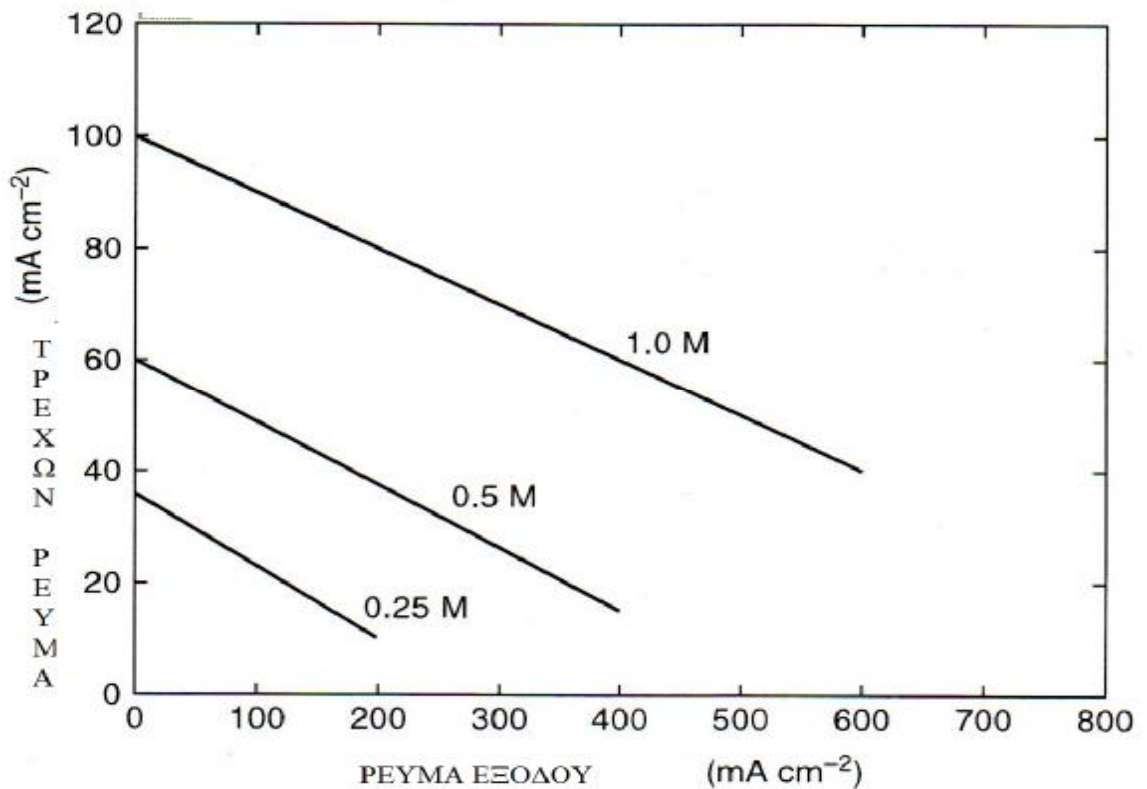
Χρησιμοποιώντας τις τεχνικές που περιγράφονται παρακάτω, είναι πιθανόν να ανεβάσουμε αυτό την ποσότητα τόσο ψηλά όσο 0.85 ή ακόμα 0.90, αν και 0.80 (ή 80%) θα ήταν ίσως μια ρεαλιστική τιμή

5.3.2. Σταθερές τεχνικές για μείωση διασταύρωσης καυσίμου.

Υπάρχουν τέσσερις κυρίαρχοι τρόποι που οι σχεδιαστές DMFC συνηθίζουν να μειώνουν την διασταύρωση καυσίμου, και υπάρχουν άλλες ιδέες που είναι περισσότερες στο πειραματικό στάδιο. Οι τέσσερις μέθοδοι κλειδιά είναι το ακόλουθο:

1. Ο καταλύτης άνοδου φτιάχνεται όσο το δυνατόν πιο ενεργός, εντός των δεσμεύσεων του λογικού κόστους. Αυτό επιδρά μέσα στη μεθανόλη να αντιδρά σωστά στην άνοδο και μην είναι διαθέσιμη για διάχυση δια μέσω του ηλεκτρολύτη και πάνω στην κάθοδο.
2. Η τροφοδοσία καυσίμου στην άνοδο ελέγχεται, επομένως σε στιγμές χαμηλού ρεύματος δεν υπάρχει υπερβολή μεθανόλης. Ξεκάθαρα, όσο χαμηλότερη η συγκέντρωση μεθανόλης στην άνοδο, τόσο χαμηλότερη θα είναι μέσα στον ηλεκτρολύτη και στο εξής στην κάθοδο. Η επίδραση της συγκέντρωσης μεθανόλης στην απόδοση κυψέλης καυσίμου DMFC έχει μελετηθεί εκτενώς. Μαθηματικά μοντέλα έχουν επίσης αναπτυχθεί. Το συμπέρασμα είναι ότι η συγκέντρωση θα έπρεπε να είναι πάντα περίπου 1M, αν και ένα πιο έγκυρο βέλτιστο θα χρειαστεί να βρεθεί για κάθε τύπο κυψέλης κάτω από όλες τις συνθήκες.
3. Παχύτεροι ηλεκτρολύτες από αυτό που είναι φυσιολογικό για PEMFCs χρησιμοποιούνται. Ξεκάθαρα αυτό θα μειώσει την διασταύρωση καυσίμου, αν και θα αυξήσει επίσης την αντίσταση της κυψέλης. Υπάρχει ένας συμβιβασμός για να βρεθεί και μέσα στην DMFC που το καλύτερο είναι κάποιος παχύτερος ηλεκτρολύτης από τις κυψέλες καυσίμου υδρογόνου. Η μεμβράνη πάχους κανονικά χρησιμοποιείται από έναν προγραμματιστή DMFC είναι μεταξύ 0.15 και 0.20 mm³, ενώ για μια PEMFC υδρογόνου θα ήταν μεταξύ 0.05 και 0.10 mm⁴

4. Επιπλέον στην πυκνότητα της PEM, η σύνθεσή της έχει επίσης μια επίδραση. Η διάχυση και το νερό αντιλαμβάνονται για 1100EW Nafion είναι περίπου το μισό εκείνο για 1200 EW Nafion.



Σχήμα 5.4: Διάγραμμα που δείχνει πώς η διασταύρωση της μεθανόλης στην κάθοδο αλλάζει με την συγκέντρωση καυσίμου στην άνοδο και με το τρέχον φορτίο.

Θα πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι η διασταύρωση καυσίμου μειώνεται καθώς το ρεύμα από τις κυψέλες αυξάνεται. Αυτό συνδέεται με τους βαθμούς 1 και 2 παραπάνω το καύσιμο αντιδρά αμέσως στην άνοδο και δεν είναι διαθέσιμο για να διασταυρωθεί. Προβάλλεται πώς το ισοδύναμο διασταυρωμένο ρεύμα πέφτει με τη συγκέντρωση μεθανόλης και με το αυξανόμενο ρεύμα. Αυτά τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο Σχήμα 5.4. Αυτό σημαίνει ότι είναι βοηθητικό αν μια DMFC σχεδιάζεται για να λειτουργεί περισσότερο ή λιγότερο συνεχόμενα αρκετά κοντά στη μέγιστη ισχύ της. Για να το κάνει αυτό, συνήθως χρειάζεται να λειτουργεί παράλληλα με ένα υπέρ-χωρητικό ή μια μικρή επαναφορτιζόμενη μπαταρία. Τέτοιες τακτοποιήσεις είναι πολύ ελκυστικές στην περίπτωση του φορητού εξοπλισμού ηλεκτρονικών, ο οποίος πιθανόν είναι η πρώτη εφαρμογή των DMFCs.

5.3.3. Τεχνικές διασταύρωσης καυσίμου σε ανάπτυξη.

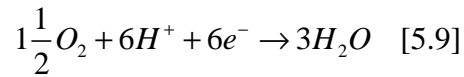
Επιπρόσθετα με τις παγκοσμίως εφαρμοσμένες τεχνικές που υπογραμμίστηκαν παραπάνω, υπάρχουν άλλες ιδέες που επιχειρήθηκαν που είναι πιο πειραματικές ή σε πάρα πολύ πρώιμο στάδιο ανάπτυξης. Ανάμεσα στις οποίες είναι οι ακόλουθες:

1. Η χρήση επιλεγόμενων (μη-πλατινένιων) καταλυτών πάνω στην κάθοδο αέρα. Αυτοί θα σταματήσουν το καύσιμο που αντιδρά πάνω στην κάθοδο και άρα περιορίζει την πτώση της τάσης που οφείλεται στο ανακατωμένο ενδεχόμενο. Ωστόσο, υπάρχουν προβλήματα με αυτήν την προσέγγιση. Η πρώτη είναι ότι όλοι οι καταλύτες που δεν προάγουν την οξειδωση καυσίμου τείνει μόνο για να προάγει πολύ αργά την αντίδραση του οξυγόνου με τα H^+ ιόντα. Έτσι, οι απώλειες ενεργοποίησης πάνω στην κάθοδο φτιάχνονται ακόμα χειρότερα από το κανονικό και δεν υπάρχει αύξηση σε επίτευση. Άλλο ένα πρόβλημα είναι ότι αν και το ανακατωμένο-ενδεχόμενο ίσως να λυθεί, το καύσιμο είναι ακόμα διασταυρωμένο και ενώ ίσως δεν αντιδρά στην κάθοδο, αντί για αυτό θα εξατμιστεί ίσως. Έτσι, θα σπαταληθεί ακόμα. Άρα, αν και ίσως είναι πιθανό μέσα στο μέλλον για να βρούμε επιλεγμένοι καταλύτες καθόδου που βελτιώνουν το πρόβλημα της διασταύρωσης καυσίμου, αυτή η προσέγγιση δεν προσφέρει μια ολοκληρωμένη λύση.
2. Η χρήση ενός στρώματος στον ηλεκτρολύτη που είναι πορώδης σε πρωτόνια αλλά τόσο λιγότερο σε μεθανόλη. Αν ένα τέτοιο υλικό θα μπορούσε να βρεθεί, τότε αυτό θα ήταν προφανώς μια λύση στο πρόβλημα. Κάποιες από τις ιδέες που επιχειρήθηκαν σε αυτήν την περιοχή περιλαμβάνουν την μεταχείριση της επιφάνειας της μεμβράνης Nafion και επίσης σκεπάζοντάς την με ένα λεπτό στρώμα παλλάδιου, που εφαρμόζεται με τσιτσιρίσμα. Άλλη μια ιδέα είναι να χρησιμοποιήσουμε μια μεμβράνη που είναι φτιαγμένη από δύο στρώματα, ένα από τα οποία είναι λιγότερο διαπερατό σε μεθανόλη. Σχετιζόμενη με αυτό είναι η πιθανότητα των περιεχόμενων προσθέτων στην PEM, η οποία θα αποθαρρύνει την διασταύρωση μεθανόλης, καθώς την ίδια στιγμή μειώνοντας την αγωγιμότητα πρωτονίου.
3. Η ανάπτυξη των περισσότερο αγωγίμων μεμβρανών ανταλλαγής πρωτονίου- αυτές θα επέτρεπαν παχύτερες μεμβράνες για να χρησιμοποιηθούν, μειώνοντας έτσι την διασταύρωση καυσίμου. Αυτή η προσέγγιση αναζητείται ενεργά από μερικές ομάδες στον κόσμο. Κάποιες παίρνουν την προσέγγιση της χρήσης διαφορετικών πολυμερών από τα σταθερά υλικά τύπου Nafion, ενώ άλλοι πειραματίζονται με πρόσθετα στα κανονικά θειούχα υλικά PTEE.

Ένα ενδιαφέρον παράδειγμα και ιδιαίτερη περίπτωση της χρήσης επιλεγμένων καταλυτών που αναφέρονται παραπάνω είναι δυνατότητα της εγκατάλειψης κάθε προσπάθειας να αποτρέψουν με την διασταύρωση και τροφοδοσίας όλων των αντιδρώντων (μεθανόλη, αέρας, νερό) ως ένα μείγμα πάνω και από τα δύο ηλεκτρόδια. Έχουν πραγματοποιηθεί πειράματα με πολύ μικρές κυψέλες που φτιάχτηκαν με αυτόν τον τρόπο.

5.4. Αντιδράσεις Καθόδου και Καταλυτών.

Η αντίδραση καθόδου μέσα στην DMFC είναι η ίδια όπως εκείνη για την κυψέλη καύσιμου υδρογόνου με ηλεκτρολύτη οξέως.



Εφόσον η αντίδραση είναι η ίδια, ο ίδιος καταλύτης χρησιμοποιούνται. Δεν υπάρχει πλεονέκτημα χρησιμοποιώντας τον πιο ακριβό Pt/Ru διμεταλλικό καταλύτη που χρησιμοποιείται εδώ στην άνοδο επίσης. Ουσιαστικά τότε υπάρχει πολύ μικρή διαφορά μεταξύ της λειτουργίας της καθόδου στην PEM άμεσο ηλεκτρολύτη μεθανόλης FC και εκείνο της PEM ηλεκτρολύτη υδρογόνου FC. Οι γενικές τακτοποιήσεις είναι όμοιες, εκτός του ότι την τροφοδοσία αέρα καθόδου δε θα χρειάζεται υγροποίηση οι τακτοποιήσεις ανόδου διασφαλίζουν έναν καλά υγροποιημένο ηλεκτρολύτη. Ο ατμός νερού από την έξοδο αέρα θα χρειάζεται συχνά να επεξεργάζεται για να βγάλει κάποιο από το νερό για να κρατήσει το σύστημα τροφοδοσίας γεμάτο ως επάνω.

Όπως έχει αναφερθείνωρίτερα, κάποια πειράματα γίνονται με μη-πλατινένιους καταλύτες καθόδου. Η ιδέα της χρήσης αυτών των καταλυτών καθόδου είναι ότι δε θα οξειδώσουν τη διασταύρωση μεθανόλης με την κάθοδο, και στο εξής θα λύσουν το ανακατωμένο ενδεχόμενο πρόβλημα. Η έρευνα σε αυτό είναι ακόμα σε ένα αρκετά πρώιμο στάδιο και τέτοιοι καταλύτες δεν έχουν ακόμα επαρκή απόδοση μείωσης οξυγόνου για να χρησιμοποιηθεί.

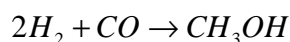
5.5. Παραγωγή Μεθανόλης, Αποθήκευση και Ασφάλεια.

5.5.1. Παραγωγή μεθανόλης.

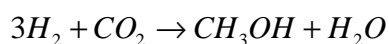
Το δυναμικό της DMFC είναι επίσης η έμμεση χρήση της μεθανόλης, βασίζεται στο γεγονός ότι είναι ένα καύσιμο που παράγεται μέσα σε ένα όγκο σε ένα λογικό κόστος. Η μεθανόλη παράγεται την τρέχουσα στιγμή σε καλό ρυθμό σε υπερβολή των 20000000 τόνων το χρόνο.

Έχει μεγάλη έκταση χρήσεων, αλλά μια υψηλή αναλογία (περίπου 40%) χρησιμοποιείται για να φτιάξει φορμαλδεΰδη και περίπου 20% χρησιμοποιείται στην κατασκευή του προσθετικού καυσίμου MTBE. Μεγάλα ποσά χρησιμοποιούνται σε καθαριστικά, για παράδειγμα, το πλύσιμο της ανεμοσπίδας για αυτοκίνητα συχνά περιέχει μεθανόλη και ένα καταπληκτικό_250 εκατομμυρίων US γαλονιών (=περίπου 750000 τόνους) χρησιμοποιούνται με αυτόν τον τρόπο κάθε χρόνο. Μόνο μια πολύ μικρή αναλογία, περίπου 2% μεθανόλης χρησιμοποιείται αυτή τη στιγμή άμεσα ως καύσιμο.

Η μεθανόλη μπορεί να είναι αρκετά αποδοτικά παραγόμενη σχεδόν από κάθε καύσιμο υδρογονάνθρακες. Το πρώτο στάδιο είναι η απλή και καλό καθιερωμένη διαδικασία αντίδρασης με ατμό. Αυτό παράγει ένα μείγμα υδρογόνου, μονοξείδιο του άνθρακα, και διοξείδιο του άνθρακα, οι αναλογίες που εξαρτώνται από το απόθεμα τροφοδότησης καυσίμου, την θερμοκρασία και την πίεση. Αυτά τα αέρια τότε αντιδρούν για να σχηματίσουν μεθανόλη χρησιμοποιώντας κάποιο από τις αντιδράσεις.



ή



Και οι δύο αυτές αντιδράσεις προκύπτουν σε λιγότερα mol ουσίας και άρα βοηθούνται από υψηλή πίεση. Η αντίδραση προχωρά αρκετά γρήγορα πάνω από ένα κατάλληλο καταλύτη σε υψηλή πίεση, αλλά σε περίπου 50 bar, αυτές οι υψηλές πιέσεις δεν είναι υπερβολικές.

Σημειώστε ότι αν αυτές οι αντιδράσεις ήταν να συμβούν στη γενιά συστημάτων υδρογόνου, θα ήταν ότι οι αντιδράσεις δε συμβαίνουν αν δεν είναι σωστές οι συνθήκες.

Επειδή η μεθανόλη απαιτείται σε μεγάλες ποσότητες για βιομηχανικούς σκοπούς, αξιοσημείωτη προσπάθεια έχει καταβληθεί στο φτιάξιμο της διαδικασίας παραγωγής όσο αποδοτική γίνεται. Σύγχρονες εγκαταστάσεις εκτιμώνται την τρέχουσα στιγμή ότι χρησιμοποιούν περίπου 29 kJ ανά κιλογράμ προϊόντος- αυτή είναι η χαμηλότερη θερμοαντική αξία (LHV) του αποθέματος τροφοδότησης καυσίμου και η ενέργεια που χρησιμοποιείται για να λειτουργήσει τη διαδικασία. Το LHV μεθανόλης είναι 19.93 kJ kg⁻¹, άρα αυτό αντιστοιχεί σε μια αποδοτικότητα περίπου 70%.

Αν και η μεγάλη πλειοψηφία της μεθανόλης παράγεται την τρέχουσα στιγμή χρησιμοποιώντας φυσικό αέριο και άλλα ορυκτά καύσιμα, μπορεί επίσης να παραχθεί από ανανεώσιμη βιομάζα. Οι ερευνητές, δίνουν μια πολύ πλήρη περιγραφή και ανάλυση του κόστους που εμπλέκεται σε τέτοιες διαδικασίες. Δείχνουν ότι σε λίγα χρόνια τέτοιες διαδικασίες θα έπρεπε να αποφέρουν μεθανόλη με μια διαδικασία αποδοτικότητα του περίπου 60% και σε ένα κόστος ανά Joule όμοιο σε τρέχον ραφιναρισμένες τιμές ντίζελ και βενζίνης, αν και προς στιγμήν αυτές είναι υψηλότερες από ένα παράγοντα των περίπου 3.

Η τιμή της μεθανόλης είναι κάτι το μεταβλητό, που ανήκει στις διακυμάνσεις στην προμήθεια και ζήτηση τέτοιου βιομηχανικού αποθέματος τροφοδότησης. Φέρνοντας στο

μυαλό την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας παραγωγής και το γεγονός ότι μπορεί να φτιαχτεί από μια τόσο μεγάλη ποικιλία υδρογονανθράκων, περιλαμβάνοντας κάποιο, όπως το φυσικό αέριο, που είναι αρκετά χαμηλά σε κόστος, η τιμή δε θα έπρεπε να είναι πολύ διαφορετική από εκείνη της βενζίνης. Στις αρχές του 2012, η τιμή ήταν \$200 ανά τόνο σε όγκο-κάνοντας το κόστος της μεθανόλης που χρειαζόταν για να λειτουργήσει μια 2W κυψέλη καυσίμου, σε 20% αποδοτικότητα για έναν ολόκληρο χρόνο (=16 kg μεθανόλης) περίπου \$3. Αυτό είναι αμελητέο συγκρινόμενο με το πακετάρισμα και τη διανομή των κοστών του καυσίμου.

Ίσως να καταλήξουμε ότι η μεθανόλη είναι πράγματι ένα χαμηλού κόστους και γρήγορα διαθέσιμο καύσιμο για χρήση σε μικρές κυψέλες καυσίμου.

5.5.2. Ασφάλεια Μεθανόλης.

Η χρήση της μεθανόλης σε προϊόντα καταναλωτή, τέτοια όπως η ισχύς προμηθεύει για φορητό εξοπλισμό ηλεκτρονικών, εγείρει το ενδεχόμενο προβλημάτων ασφαλείας- καθώς κάνει τη χρήση του υδρογόνου.

Ένα θέμα ασφαλείας είναι ότι από την ευφλεκτότητα και τις ιδιότητες καύσης της μεθανόλης. Είναι, φυσικά, ένα υψηλά εύφλεκτο προϊόν. Ένα πιθανό πρόβλημα που προσθέτει στον κίνδυνο είναι ότι η μεθανόλη καίει με μια αόρατη φλόγα. Χρησιμοποιείται ως καύσιμο για τις σειρές αγώνων Indy Car στις Ηνωμένες Πολιτείες και λέγεται ότι αυτό είναι επειδή είναι ασφαλέστερο- η αόρατη φλόγα το κάνει δυνατό να δούμε τι συμβαίνει σε ένα καιόμενο όχημα και επομένως η διάσωση μπορεί να επιτυγχάνεται ευκολότερα.

Η μεθανόλη έχει επίσης μια υψηλότερη θερμοκρασία αυτό ανάφλεξης από τη βενζίνη και ένα χαμηλότερο όριο ευφλεκτότητας. Άλλοι λένε πως αυτό είναι μια ανοησία και η αόρατη φλόγα είναι τυχαία, επειδή μια φωτιά μπορεί να αρχίσει και να μη γίνει αντιληπτή και ότι ο μόνος λόγος που χρησιμοποιείται η μεθανόλη είναι ότι επιτρέπει υψηλότερη απόδοση σε μηχανές εσωτερικής καύσης από τη βενζίνη.

Σε μια λεπτομερή μελέτη όλων των θεμάτων που σχετίζονται με τη μόλυνση, τα κόστη παραγωγής και την ευφλεκτότητα, οι ερευνητές κατέληξε ότι το υδρογόνο και η μεθανόλη ήταν και τα δύο περίπου ίσια από μια οπτική ασφαλείας και τα δύο ασφαλέστερα από τη βενζίνη. Ωστόσο, αυτό ήταν μόνο από μια οπτική ασφαλείας φωτιάς και δεν υπολόγισε ότι το ζήτημα της τοξικότητας.

Η μεθανόλη είναι ένα δηλητήριο, που γίνεται χειρότερο από το γεγονός ότι μπορεί εύκολα να ανακατευτεί με κάθε υγρό που έχει βάση το νερό, όπως οι προμήθειες νερού ή σχεδόν κάθε ποτό. Επιπλέον, δεν έχει μια γεύση που να το κάνει αμέσως αποκρουστικό, που σημαίνει ότι μπορεί να καταποθεί. Αυτό το πρόβλημα δυνατότητας πόσης το κάνει

αξιοσημείωτα επικίνδυνο σε καθημερινή χρήση από άλλα καύσιμα όπως η βενζίνη τα οποία είναι επίσης δηλητηριώδη και σε ευρεία κυκλοφορία. Τα επιχειρήματα ασφάλειας είναι αρκετά περίπλοκα, καθώς η μεθανόλη είναι φυσικά παρούσα στο ανθρώπινο σώμα, και σε μικρές ποσότητες είναι τελείως ασφαλές.

Η μεθανόλη παράγεται μέσα στο σώμα από τη δράση του πεπτικού συστήματος σε μεγάλο είδος προϊόντων, ιδιαίτερα φυσικά προϊόντα όπως φρούτο και επίσης σε μερικά χειροποίητα προσθετικά όπως τα γλυκαντικά που χρησιμοποιούνται σε διαιτητικά ποτά. Είναι ενδιαφέρον να σημειώσουμε ότι το σώμα αποσυνθέτει τη μεθανόλη, στο συκώτι, σε διοξείδιο του άνθρακα με τον ίδιο βηματικό τρόπο στην κυψέλη καυσίμου.

Τα βήματα είναι μεθανόλη σε φορμαλδεΰδη, φορμαλδεΰδη σε φορμικό οξύ και φορμικό οξύ σε διοξείδιο του άνθρακα. Το πρόβλημα δε είναι η μεθανόλη καθεαυτή ,αλλά το φορμικό οξύ που σχηματίζεται στη διαδικασία κατάρρευσης. Αυτό οξειδώνει το αίμα και προκαλεί μοιραία προβλήματα αν επιτραπεί να φτάσει υπερβολικά όρια. Οι κύριοι δρόμοι θεραπείας των ασθενών που έχουν πάρει μεθανόλη είναι να καθυστερήσουν τα αρχικά στάδια της διαδικασίας για να κρατήσουμε τη μεθανόλη ως μεθανόλη- ώστε οι συγκεντρώσεις φορμικού οξέως δεν γίνονται τόσο ψηλές.

Ένα σημαντικό πόρισμα σε αυτό είναι ότι η μεθανόλη δεν είναι ένα συσσωρευμένο δηλητήριο με τον τρόπο κάποιων άλλων όπως ο μόλυβδος. Δε συσσωρεύεται στο σώμα. Το αντίθετο αρκετά, το σώμα μπορεί τέλεια να αντιμετωπίσει συχνές μικρές εκθέσεις- πράγματι αυτό συμβαίνει στη φύση. Θα πρέπει επίσης να επισημανθεί ότι η μεθανόλη δεν είναι καρκινογόνος και δεν έχει καμία από τις ύπουλες μεταλλακτικές ιδιότητες κάποιων άλλων χημικών. Άλλο ένα σημαντικό σημείο σχετικά με την ασφάλεια της μεθανόλης είναι ότι είναι πολύ λιγότερο βλαβερό στην οικολογία από τα περισσότερα άλλα καύσιμα. Γρήγορα διαλύεται σε διοξείδιο του άνθρακα μέσα στο έδαφος και όταν εκτίθενται στο φως του ηλίου. Χρησιμοποιείται ως ένα πλύσιμο ανεμοσπίδας στα αυτοκίνητα, όπου όλο από αυτό απελευθερώνεται στο περιβάλλον και αυτό, δε θέτει τίποτα τυχαίο.

Πληροφορίες δίνονται για τα επίπεδα μεθανόλης μέσα στο ανθρώπινο σώμα σε ποικίλες καταστάσεις. Σημειώστε ότι υπάρχει ένα νορμάλ επίπεδο «φόντου» της παρούσας μεθανόλης, που προκύπτει από την πέψη του φαγητού και των ποτών όπως αναφέρθηκε νωρίτερα. Ένα πρόβλημα για να σημειώσουμε είναι ότι ο ατμός μεθανόλης είναι ιδιαίτερα επικίνδυνος πιθανώς αυτό είναι επειδή η είσοδος δια μέσω των πνευμόνων δίνει πιο γρήγορη πρόσβαση στο αίμα, και στο εξής στο συκώτι, από το πεπτικό σύστημα. Αυτό είναι ένα πάρα πολύ δυνατό επιχειρήμα ενάντια στο σχεδιασμό DMFCs που χρησιμοποιεί ατμό μεθανόλης περισσότερο από υγρό, το οποίο έχει προταθεί από κάποιους. Σημειώστε ότι 200 ppm είναι το κατώφλι- τιμή ορίου (TLV) για μεθανόλη. Το άμεσα επικίνδυνο επίπεδο ατμού του 2.5% αντιστοιχεί σε 25.000 ppm.

Exposure/dose	Body methanol
Background in a 70 kg body	~35 mg
Hand in liquid methanol for 2 min	170 mg
Drink 0.8 L of aspartame sweetened 'diet' drink	Background + ~40 mg
Drink 0.2 mL of methanol	170 mg
Drink over 25 mL of methanol	~20 000 mg FATAL
Inhalation of 40 ppm vapour for 8 h	170 mg
Inhalation of 200 ppm for 8 h	~850 mg DANGEROUS
Inhalation of 2.5% vapour for 1 s	VERY DANGEROUS

Πινάκας5.2: Επιπτώσεις των διαφόρων τιμών μεθανόλης στο ανθρώπινο σώμα.

a) Outcome	1995	1996	1997
No treatment	699	736	782
Minor treatment	752	814	780
Evasive treatment	31	45	28
Death	11	10	14
Total	1493	1605	1604
b) Motivation	1995	1996	1997
Suicide	4	2	6
Intentional self-harm	3	4	6
Unknown	1	3	2
Other	3	1	0
Total	11	10	14

Πινάκας5.3: Τα επικίνδυνα περιστατικά με μεθανόλη που συγκεντρώθηκαν από την Αμερικανική Ένωση του κέντρου δηλητηριάσεων.

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα, η μεθανόλη χρησιμοποιείται ήδη ευρέως, και υπάρχει εμπειρία σε σχέση με την έκθεση σ' αυτή. Τα δεδομένα είναι διαθέσιμα σε ατυχήματα με μεθανόλη από το οποίο η πληροφορία μπορεί να σχεδιαστεί για να βοηθήσει τους σχεδιαστές για να κάνουμε το ασφαλές παρασκεύασμα .

Ένα ιδιαίτερο σημείο να σημειώσουμε είναι ότι μια πολύ ψηλή αναλογία των υψηλού επιπέδου εκθέσεων που οδήγησε στο θάνατο ήταν εσκεμμένη αυτοκτονία ή πράξεις αυτοτραυματισμού. Τα συστήματα πρέπει να σχεδιάζονται ώστε ακόμα κι αν εσκεμμένη και

προμελετημένη πόση μεθανόλης είναι πολύ δύσκολο- σταματώντας την τυχαία κατανάλωση δεν είναι αρκετά.

Δεδομένου ότι είμαστε ενήμεροι για τους κινδύνους, μπορούμε να καταλήξουμε ότι θα ήταν δυνατό να σχεδιάσουμε συστήματα κυψέλης καύσιμης μεθανόλης που είναι ασφαλής. Θα είναι σημαντικό ότι οι σχεδιαστές των μικρών συστημάτων κάνουν ρυθμίσεις ώστε τα φυσίγγια δεν επιτρέπουν το υγρό για πιωθεί πιο εύκολα- για παράδειγμα, κάνοντάς τα δύσκολο να ανοίξουν, ή να κρατηθούν ανοιχτά αν δεν περιέχονται στο σύστημα κυψέλης καυσίμου. Μια προσέγγιση προτείνεται από κάποιον είναι η συμπερίληψη των προσθετικών στη μεθανόλη ώστε, για παράδειγμα, έχει τόσο απωθητική γεύση που είναι αδύνατο να πιούμε κατά λάθος και δύσκολο να το κάνουμε εσκεμμένα .

Η κοινότητα κυψέλης καυσίμου θα αντισταθεί σ' αυτό, καθώς τα προσθετικά θα βλάψουν σχεδόν βέβαια μια κυψέλη καυσίμου. Ο καλός μηχανικός σχεδιασμός είναι σίγουρα ο τρόπος, σίγουρα στην περίπτωση των DMFCs, όπου τα κοντέινερ καυσίμου θα είναι μικρά (αν και κρατώντας ακόμη εν δυνάμει μοιραίες ποσότητες). Συσκευές ασφαλούς κλειδώματος που ανοίγουν τα κοντέινερ καυσίμου μόνο όταν συνδέονται με την κυψέλη καυσίμου μπορούν να σχεδιαστούν με άνετη λογική.

5.5.3. Μεθανόλη που συγκρίνεται με αιθανόλη.

Προτείνεται κάποιες φορές ότι η αιθανόλη να χρησιμοποιείται στη θέση της μεθανόλης. Είναι ένας όμοιος φορέας υδρογόνου και έχει το μείζον πλεονέκτημα δεν είναι σχεδόν τόσο δηλητηριώδες- πράγματι εσκεμμένα παραγόμενη για ανθρώπινη κατανάλωση σε πολλές μορφές σε τεράστιες ποσότητες. Βιομηχανική μεθανόλη παράγεται επίσης σε μεγάλες ποσότητες, της ίδιας τάξης σπουδαιότητας όπως η μεθανόλη, αν και λίγο λιγότερο από 20000000 τόνοι ανά χρόνο. Το περισσότερο από αυτό (περίπου 75%) χρησιμοποιείται ως καύσιμο, το οποίο είναι μια ενδιαφέρουσα αντίθεση με τη μεθανόλη. Ένας από τους κύριους χρήστες αιθανόλης ως καύσιμο είναι η Βραζιλία.

Ωστε, η αιθανόλη μπορεί να φτιαχτεί μόνο από ένα μια πολύ στενότερη ποικιλία του αποθέματος τροφοδότησης από τη μεθανόλη. Αποφασιστικά, δε μπορεί να γίνει τόσο σχεδόν άμεσα από φυσικό αέριο, αν και μπορεί να γίνει από αιθυλένιο, το οποίο μπορεί να φτιαχτεί από μια αρκετά ευρεία ποικιλία υδατανθράκων. Το αποτέλεσμα είναι ότι είναι αξιοσημείωτα περισσότερο ακριβό.

Η αναλογία του υδρογόνου στην αιθανόλη (C_2H_5OH) είναι 13%, οριακά υψηλότερα από το 12,5% σε μεθανόλη (CH_3OH) . Ωστόσο η αναμόρφωση του παρασκευάσματος σε υδρογόνο είναι αξιόλογα πιο δύσκολο, απαιτώντας εγκαταστάσεις υψηλής θερμοκρασίας και πιο περίπλοκο διευθετημένο εξοπλισμό μονοξειδίου του άνθρακα. Επομένως, ακόμα και στην «έμμεση» κυψέλη, η μεθανόλη είναι καλύτερη.

Σε μια άμεση κυψέλη καυσίμου, η μεθανόλη είναι εκτενώς καλύτερη από την αιθανόλη. Τα βήματα αρχικής οξειδωσης είναι πατάει στο να αφαιρέσει δύο άτομα υδρογόνου και να παράγει δύο ηλεκτρόνια προχωρά εξίσου γρήγορα και για τις δύο αλκοόλες. Κάθε περαιτέρω οξειδωση μοιάζει να είναι αδύνατη⁸ στην περίπτωση των κυψελών καύσιμης αιθανόλης- αν και συμβαίνει στο ανθρώπινο σώμα που οξειδώνει εντελώς την αιθανόλη σε διοξείδιο του άνθρακα. Το αποτέλεσμα είναι ότι η αιθανόλη είναι ένα καύσιμο που δίνει μόνο δύο ηλεκτρόνια ανά μόριο, καθώς έναντι των έξι από την μεθανόλη , που είναι επίσης πιο ελαφρύ. Η πρακτική της πυκνότητα ενέργειας είναι έτσι χειρότερη από έναν παράγοντα των περίπου τριών . Αυτό αποκλείει εντελώς τη χρήση της σε άμεσες κυψέλες καυσίμου.

5.5.4. Αποθήκευση μεθανόλης.

Τα κύρια προβλήματα της αποθήκευσης μεθανόλης σχετίζονται με την ικανότητά της να ανακατευτεί με το νερό και την ανάγκη να το κάνει δύσκολο σε τυχαίως ή εσκεμμένα να καταναλωθεί.

Επειδή η μεθανόλη ανακατεύει τόσο γρήγορα με το νερό, θα απορροφηθεί το νερό από την ατμόσφαιρα και αν αφεθεί ασφράγιστο ένα δείγμα μεθανόλης θα γίνει σταθερά ένα μείγμα από μεθανόλη και νερό. Ένα τέτοιο μείγμα είναι αρκετά διαβρωτικό και οι δεξαμενές που είναι φτιαγμένες από υλικά όπως ένα συνηθισμένο ατσάλι δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται για μεθανόλη. Το ανοξείδωτο ατσάλι μπορεί να χρησιμοποιηθεί , όπως μπορεί το γυαλί. Η μεθανόλη είναι ένα καλό διαλυτικό και άρα μεγάλη φροντίδα χρειάζεται όταν χρησιμοποιούμε πλαστικά μπουκάλια, καθώς δεν είναι όλα κατάλληλα. Η μεθανόλη μπορεί επίσης να επιτεθεί στο λάστιχο, άρα οι υλικές τσιμούχες πρέπει να επιλεγθούν με προσοχή.

Η αποθήκευση μεγάλης κλίμακας μεθανόλης απαιτεί να παρθούν πολύ ειδικά μέτρα σε όρους διεξοδικούς και ασφάλειας. Έχουμε ήδη βγάλει το νήμα ότι κάθε κοντέινερ καυσίμου μεθανόλης θα πρέπει να σχεδιαστεί ώστε να είναι πολύ δύσκολο να αφαιρέσουμε τη μεθανόλη αλλιώς παρά συνδέοντάς την μέσα σε ένα σύστημα DMFC.

5.6. Εφαρμογές Κυψέλης Καυσίμου Άμεσης Μεθανόλης.

Πρόσφατες εξελίξεις στις DMFCs ,συμπεριλαμβανομένων αποτελεσμάτων των συστημάτων επίδειξης δείχνει ότι η ισχύς περίπου 60 mW ανά τετραγωνικό μέτρο της περιοχής ηλεκτροδίου είναι πραγματοποιήσιμο, αλλά είναι απίθανο να ξεπεραστεί στο κοντινό μέλλον. Αυτό είναι αξιόλογα χαμηλότερο από την επιτέλεση των κυψελών καυσίμου υδρογόνου και εξαναγκάζει αξιόλογα την περιοχί της εφαρμογής αυτού του τύπου κυψέλης.

Οι DMFCs δανείζονται τον εαυτό τους πολύ σε εφαρμογές όπου η πυκνότητα ισχύος μπορεί να είναι χαμηλή, αλλά η πυκνότητα ενέργειας πρέπει να είναι υψηλή. Για να το θέσουμε αλλιώς, ταιριάζουν σε εφαρμογές όπου η μέση ισχύς είναι μόνο λίγα βατ, αλλά αυτή η ισχύς πρέπει να παρασχεθεί για πολύ καιρό- τυπικά για μερικές μέρες.

Ευτυχώς υπάρχουν πολλά παραδείγματα όπου αυτή είναι πράγματι η υπόθεση. Καλά παραδείγματα είναι τα «πάντα ανοιχτά» κινητά τηλέφωνα 3G, τα PDAs που συνδυάζουν με εξοπλισμό επικοινωνίας, συστήματα επικοινωνίας, τηλεχειριζόμενου μόνιτορ και αισθητηριακού εξοπλισμού, συστημάτων πλοήγησης, όπου μιας υψηλής ισχύος πυκνότητα είναι ουσιαστική και οι φορές χρήσης θα είναι συχνά αρκετά σύντομες.

Σε πολλές ενδεχόμενες εφαρμογές των κυψελών καυσίμου ο ανταγωνισμός είναι πολύ ποικίλος. Σε αυτήν την περίπτωση δεν είναι η αντίπαλη τεχνολογία είναι ξεκάθαρα η επαναφορτιζόμενη μπαταρία. Η πρώτη επιτελούμενη επαναφορτιζόμενη μπαταρία είναι η κυψέλη Λιθίου-ιόντος. Αν μια DMFC μπορεί να προσφέρει σημαντική βελτίωση πάνω σε αυτό, έπειτα μπορεί να διασφαλιστεί σοβαρός αντίκτυπος σε μια τεράστια αγορά.

Το ψηφίο κλειδί της αξίας σε αυτήν την περίπτωση είναι το σύστημα πυκνότητας ενέργειας πόσες ώρες βατ μπορούν να αποθηκευτούν σε ένα δεδομένο διάστημα. Η ειδική ενέργεια, ή η ενέργεια ανά kilogram, είναι επίσης σημαντική, αλλά όχι τόσο πολύ. Το μέγεθος της κινητής συσκευής είναι συνήθως περισσότερο σημαντικό μετά το βάρος της. Σε κάθε περίπτωση, αυτό είναι λιγότερο πρόκληση για μια DMFC αν μπορεί να νικήσει σε πυκνότητα ενέργειας, θα κερδίσει βέβαια επίσης σε ειδική ενέργεια, καθώς οι μπαταρίες είναι αρκετά πυκνές.

Η ένταση του συστήματος DMFC δεν εξαρτάται προφανώς μόνο από την ενέργεια που είναι να αποθηκευτεί αλλά επίσης στη μέση ισχύ και την αποδοτικότητα. Αν πάρουμε την απόδοση των DMFCs που βλέπουμε ότι 60mW cm^{-2} είναι μιας καλής τιμής για τι θα ήταν δυνατό στο κοντινό μέλλον. Μπορούμε έπειτα να εκτιμήσουμε την πυκνότητα ισχύος όπως ακολουθεί: 60mW για κάθε τετραγωνικό εκατοστό ηλεκτροδίου το πάχος της κυψέλης είναι περίπου 0.3 cm ανά μέση κυψέλη, μια τιμή που επιτυγχάνεται ή ξεπερνιέται από τα πιο πρόσφατα σχέδια. Άρα πυκνότητα ισχύος $=60/0.3\text{ cm}^3 = 200\text{mW cm}^{-3}$.

Η επόμενη παράμετρος σημασίας είναι η αποδοτικότητα της κυψέλης- αυτό θα ρυθμίσει πόση ηλεκτρική ενέργεια αποκτιέται από τη μεθανόλη. Η συγκεκριμένη ενέργεια μεθανόλης είναι 4.39 kW hL^{-1} , έτσι η πυκνότητα ενέργειας είναι 4.39 kW hL^{-1} .

Η πυκνότητά του είναι 0.792 kW hL^{-1} , άρα επίσης 4.39 kW hL^{-3} . Ωστόσο, με καθόλου μέσα μετατρέπεται όλη αυτή η ενέργεια σε ηλεκτρική ενέργεια. Ακολουθώντας τη μέθοδο που εξηγείται, μπορούμε να βρούμε την αποδοτικότητα κυψέλης καυσίμου άμεσα από την τάση της. Η LHV μεθανόλης είναι -638.5kJ mol^{-1} . Άρα, μια κυψέλη αποδοτικότητας 100%, σχετική με το LHV, θα έχει μια τάση των:

$$\frac{\Delta H}{zF} = \frac{-638.5}{-6 \times 96485} = 1.10V$$

Μια DMFC θα λειτουργεί τυπικά σε μια τάση κυψέλης των περίπου 0.3 V. Άρα η αποδοτικότητα της κυψέλης είναι:

$$n_{cell} = \frac{0.3}{1.10} = 0.27 = 27\%$$

Αλλά πρέπει να μελετήσουμε επίσης να μελετήσουμε το ζήτημα της χρήσης καυσίμου. Κάποιο από το καύσιμο, καθώς έχουμε δει, σπαταλιέται στην κάθοδο, άρα:

$$\text{γενική αποδοτικότητα} = n_f \times n_{cell} = 0.8 \times 0.27 = 0.22 = 22\%$$

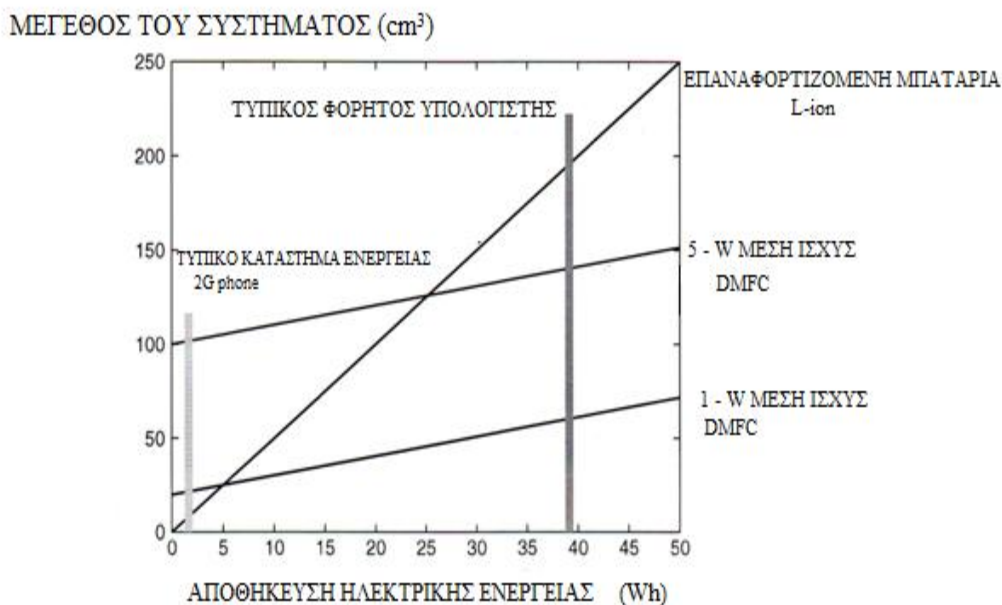
το ποσό της αποτελεσματικής ενέργειας του καυσίμου είναι έτσι 22% του $4,39 \text{ Wh cm}^{-3}$, που είναι σχεδόν ακριβώς 1.0 Wh cm^{-3} ένας βολικός και απλός αριθμός για να χρησιμοποιήσουμε. Για να επιβεβαιώσουμε τη δικαιολόγησή μας, αυτό το ψηφίο του 1 Wh cm^{-3} είναι παρατιθέμενη όπως η πυκνότητα ενέργειας από τη Smart Fuel Cell GmbH, την πρώτη εταιρεία που εμπορικοποίησε την κυψέλη αυτού του τύπου.

Άρα, αν το P_e , είναι η μέση ηλεκτρικής ισχύος εξόδου της DMFC και το E είναι η ενέργεια για να αποθηκευτεί σε ώρες βατ, έπειτα η κατά προσέγγιση ένταση δίνεται από τη φόρμουλα:

$$Vol_{DMFC} = \frac{P_e}{0.05} + E \quad [5.10]$$

Το συγκρινόμενο μέγεθος της επαναφορτιζόμενης κυψέλης L-cell βρίσκεται από την πυκνότητα ενέργειας. Την τρέχουσα στιγμή αυτό είναι μέσα στο πεδίο 130 με 160 Wh L^{-1} , ή 0.13 με 0.16 Wh cm^{-3} . Η τεχνολογία είναι αρκετά ώριμη και άρα είναι απίθανο να δούμε οποιεσδήποτε σημαντικές βελτιώσεις στη τιμή. Ωστόσο, θα χρησιμοποιήσουμε το ελαφρώς βελτιωμένο ψηφίο των 0.2 Wh cm^{-3} . Ο όγκος της μπαταρίας L-ion είναι έτσι

$$Vol_{Li} = \frac{E}{0.2} \quad [5.11]$$



Σχήμα 5.5: Διάγραμμα που δείχνει την αλλαγή στην ένταση μιας επαναφορτιζόμενης μπαταρίας L-ion και δύο υποθετικές DMFCs για διαφορετικές αξίες αποθηκευμένης ηλεκτρικής ενέργειας.

Το σχήμα 5.5 δείχνει ένα γράφημα στο μέγεθος δύο τύπων άμεσων συστημάτων μεθανόλης και μια καλή επαναφορτιζόμενη μπαταρία L-ion. Μπορεί να γίνει ορατό ότι για συσκευές υψηλότερης απαίτησης ενέργειας, η DMFC γίνεται όλο και πιο ελκυστική. Η DMFC δεν είναι καλύτερη από την L-ion για όλες τις εφαρμογές, όπως ο τύπος κινητού τηλεφώνου που χρησιμοποιείται την τρέχουσα στιγμή. Ωστόσο, για πολλές άλλες εφαρμογές, όπως τα κομπιούτερ λάπτοπ, θα πρέπει σύντομα να είναι ικανός να παράσχει μια συμπαγή εναλλακτική. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το γράφημα υποθέτει ότι η πυκνότητα ισχύος των 0.05 W cm^{-3} μπορεί να επιτευχθεί. Η υποτιθέμενη αποδοτικότητα είναι ήδη διαθέσιμη με εμπορικά διαθέσιμα συστήματα, αλλά τρέχοντα DMFCs συστήματα μόνο έχουν μια πυκνότητα ισχύος των περίπου 0.01 W cm^{-3} . Ωστόσο, μια πολύ καλή πρόοδος έχει γίνει.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η επιτέλεση των DMFCs εξαρτάται πάρα πολύ σε θέματα όπως η θερμοκρασία και πίεση. Η πίεση είναι πολύ σημαντική, όπως έχει έναν ιδιαίτερα δυνατό αντίκτυπο σε DMFCs. Μια άνοδος στη θερμοκρασία βελτιώνει πολύ τις αντιδράσεις ανόδου, καθώς επίσης εκείνες στην κάθοδο. Η επιτέλεση της βελτιωμένης ανόδου μειώνει το πρόβλημα της διασταύρωσης καυσίμου, καθώς αντιδρά σωστά στην άνοδο και δεν είναι διαθέσιμο για διασταύρωση.

Αυτό δεν έχει μόνο μια περαιτέρω βελτιωτική επίδραση πάνω στην κάθοδο αλλά βελτιώνει επίσης την αποδοτικότητα. Ανεβάζοντας τη θερμοκρασία από τους 22° C σε 77° C αυξάνει τη διαθέσιμη ισχύ από ένα παράγοντα του 4. Αυξάνοντας την πίεση μπορεί να κάνει

περεταίρω βελτιώσεις, αλλά αν η απαιτούμενη ισχύς να συμπιέσει τον αέρα το κάνει να αξίζει δεν είναι ξεκάθαρο. Αυτό σημαίνει ότι η επιτέλεση θα αποκτηθεί από μια DMFC θα ποικίλλει πολύ σύμφωνα με την εφαρμογή. Μια πολύ μικρή κυψέλη δε θα είναι ικανή να λειτουργήσει πολύ παραπάνω από την περιβάλλουσα θερμοκρασία, και άρα η επιτέλεσή της σε όρους πυκνότητας ισχύος θα είναι πιθανώς χειρότερη από τα ψηφία που χρησιμοποιήθηκαν παραπάνω.

Θα έπρεπε να κλείσουμε αυτό το κεφάλαιο επισημαίνοντας ότι ένας ισχυρός αντίπαλος της DMFC είναι η στην κυψέλη καυσίμου έμμεσης μεθανόλης FC. Αυτά θα παράσχουν υδρογόνο για αρκετά συμβατικές PEMFCs που έχουν πολύ περισσότερες πυκνότητες ισχύος από τις DMFCs που έχουμε περιγράψει. Αυτοί οι μικρο-αντιδραστήρες είναι σε ένα πολύ πρώιμο στάδιο της ανάπτυξης και θα είναι καταπληκτικό να παρακολουθούμε στα επόμενα χρόνια, για να δούμε ποια προσέγγιση ενδεχομένως αποδεικνύεται η πιο επιτυχημένη.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ:

1. Lex P. and Jonshagen B. (1999) "the zinc/bromine battery system for utility and remote area application", Power Engineering Journal.
2. Price A., Bartley S., and Cooley G. (1999) "A novel approach to utility scale energy storage", Power Engineering Journal.
3. Shibata A. and Sato K.(1999) "development of vanadium redox flow battery for electricity storage", Power Engineering Journal.
4. Vincent C.A. and Scrosati B. (1997) Model Batteries, 2nd ed., Arnold, London.
5. Zito R.(1997)"Process for energy storage and/or power delivery wuth means for restoring electrolyte balance", US patent 5612148.
6. Barbir, F. (1999) "Fuel cell powered utility vehicle. " Proceedings of the European Fuel Cell Conference, Lucerne. Pp.
7. Adamson K-A and Pearson P.(2000) "Hydrogen and methanol: a comparison of safety, economics efficiencies, and emission", Journal of Power Sources.
8. Barton S.C., Murach B.L., Fuller T.F., and West A.C.(1998) "A methanol sensor for portable direct methanol fuel cells", Journal of the Electrochemical Society.
9. Barton S.C., Patterson T., Wang E., Fuller T.F., and West A.C.(2001) "Mixed-reactant, strip-cell direct methanol fuel cells", Journal of Power Sources.
10. Carrette L., Friedric K.A., and Stimming U. (2001) "Fuel cells – fundamental and application", Fuel Cells.
11. Choi W.C., Kim J.D., and WOO S.I (2001) "Modification of proton conducting membrane for reducing fuel crossover in a direct methanol fuel cell", Journal of Power Sources.
12. Dimitrova P., Friedrich K., Stimming U., (2001) "Fuel – cells – fundamentals and applications", Fuel Cells.
13. Dohle H., Divisek J., and Jung R. (2000) "Process engineering pf the direct methanol fuel cells", Journal of Power Sources.
14. Dohle H., Schmitz H., Bewer T., Mergel J., and Stolten D. (2002) "Developemnt of a compact 500 W class direct methanol fuel cells stack" Journal of Power Sources.
15. Dyer C.K.(2002) "Fuel cells for poriable applications", Journal of Power Sources.
16. Gieger A.B., Rager T., Matejcek L., Schere G.G., and Wokaun A. (2001) "Radiaton grafted membranes application in direct methanol fuel cells: Proceeding of the First European PEFC Forum- Lucerne, pp.
17. Hamnett A., and Kennedy B.J.(1988) "Bimetallic carbon supported anodes for the direct methanol-air fuel cell", Electrochimica Acta.
18. Hamnett A.(1997) "Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell", Catalysis Today.
19. Bardir, F. (1999) "Fuel cell powered utility vehicles." Proceedingw of the European Fuel Cell Forum Portable Fuel Cells Conference. Luserne, pp.

20. Besman T.M., Klett J.W., Henry J.J., and Lara-Curzio E. (2000) "Carbon/carbon composite bipolar plate for proton exchange membrane fuel cells" ,Journal of Power Sources.
21. Bevers D., Wagner N., and VonBradke M. (1998) "Innovative production procedure for low cost PEFC electrode and electrode/membrane structures", International Journal of Hydrogen Energy.
22. Bewer T., Beckmann T.,Dohle H., Mergel J., and Stolten D.(2001). "Evaluation and optimization of flow distribution in PEM and DMFC fuel cells." Proceedings of the First European PEFC forum. (EFCE), pp.
23. Bossel U.G. (1999) "Portable fuel cell charger with integrated hydrogen generator." Proceedings of the European Fuel Cell Forum Portable Fuel Cell Conference, Lucerne, pp.
24. Buchi F.N. and Srinivasan S. (1997) "Operating proton exchange membrane fuel cell without external humidification of the reactant gases. Fundamental aspects", Journal of the Electrochemical Society.
25. Cross J.C. (1999) "hydrogen ferorming for fuel cell application." Proceedings of the European Fuel Cell Forum Portable Fuel Cell Conference, Lucerne, pp.
26. Floyd D.E. (2001). " A simplified air humidifier using a porous metal membrane." Proceedings of the First European PEFC forum. (EFCE), pp.
27. Goo Y. and Kim J. (2001) "New concept of bipolar plate and humidity control in PEMFC." Proceedings of the First European PEFC forum. (EFCE), pp.
28. Ise M., Schmidt H., and Waidhas M. (2001) "Materials and constructions principles for PEM fuel cells." Proceedings of the First European PEFC forum. (EFCE), pp.
29. Kiefer J., Brack H-P., Huslage J., Tsakada A., Geifer F., and Schere G.G. (1999) "Radiation grafting: a versatile membrane preparation tool for fuel cell applications." Proceedings of the European Fuel Cell Forum Portable Fuel Cell Conference, Lucerne, pp.
30. Εικόνας: <http://physicsgg.wordpress.com>.