

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΕΜΠΟΡΕΥΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

του φοιτητή: ΧΑΤΖΗΑΝΑΓΝΩΣΤΟΥ ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΥ

Υπεύθυνος καθηγητής: Γ. ΜΑΡΝΕΛΛΟΣ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος.....	5
---------------	---

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Εισαγωγή.....	6
---------------	---

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ.....	10
2.1 Αντιδραστήρες στερεών ηλεκτρολυτών.....	11
2.2 Στερεοί ηλεκτρολύτες.....	12
2.2.1 Τύποι στερεών ηλεκτρολυτών.....	14
2.3 Στερεοί ηλεκτρολύτες αγωγοί ιόντων οξυγόνου.....	15
2.4 Εφαρμογές στερεών ηλεκτρολυτών.....	19
2.5 Ηλεκτροχημικές τεχνικές σε αντιδραστήρες κελιών στερεών ηλεκτρολυτών.....	23
2.5.1 Ποντεσιομετρία στερεού ηλεκτρολύτη.....	24
2.5.2 Ηλεκτροχημική ανάλυση ιόντων.....	27
2.5.3 Χημική συμπαραγωγή.....	32

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	33
3.1 Εισαγωγή.....	34
3.2 Πειραματική διάταξη.....	35
3.2.1 Σύστημα ρύθμισης ελέγχου των αντιδρώντων.....	35
3.2.2 Σύστημα ανάλυσης των αντιδρώντων και προϊόντων και προσδιορισμού των ηλεκτροχημικών παραμέτρων.....	35
3.2.3 Αντιδραστήρας.....	36

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΟΥ ΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ ΣΕ ΚΕΛΙ ΣΤΕΡΕΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$	37
4.1 Εισαγωγή	38
4.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση της αντίδρασης οξειδωσης του αιθυλενίου σε κελιά στερεού ηλεκτρολύτη.....	40
4.3 Πειραματικό μέρος.....	42
4.4 Αποτελέσματα.....	48
4.4.1 Κινητικές μετρήσεις της οξειδωσης του αιθυλενίου σε ανοικτό κύκλωμα ($I=0$).....	48
4.4.2 Κινητικές μετρήσεις της οξειδωσης του αιθυλενίου σε κλειστό κύκλωμα ($I\neq 0$).....	53
4.5 Ανάλυση αποτελεσμάτων.....	56
4.6 Συμπεράσματα.....	62

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΤΙ ΕΙΝΑΙ ΤΑ FUEL CELL	64
5.1 Ιστορική αναδρομή των κυψελών καυσίμων.....	65
5.2 Αρχή λειτουργίας.....	73
5.2.1 Πολυμερική ηλεκτροχημική μεμβράνη.....	76
5.2.2 Παραγωγή τάσης μίας θεωρητικής κυψέλης.....	77
5.3 Είδη κυψελών καυσίμων.....	79
5.3.1 Κυψέλες φωσφορικού οξέος.....	79
5.3.2 Κυψέλη ανταλλαγής πρωτονίων.....	81
5.3.3 Κυψέλη τιγμένου ανθρακικού άλατος.....	82
5.3.4 Κυψέλη στερεού οξειδίου.....	84
5.3.5 Κυψέλη αλκαλικού τύπου.....	85
5.3.6 Κυψέλη αέριου ψευδαργύρου.....	86
5.3.7 Κυψέλη άμεσης μαθανόλης.....	87
5.3.8 Αναπαραγωγικές κυψέλες.....	87
5.3.9 Κεραμική κυψέλη πρωτονίων.....	89

5.4 Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα κυψελών καυσίμων.....	93
---	----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΕΜΠΟΡΕΥΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ FUEL CELL.....	96
6.1 Εφαρμογές των Fuel Cell ανάλογα με το τύπο τους.....	97
6.1.1 Εμπορικές εφαρμογές.....	97
6.1.2 Βιομηχανικές εφαρμογές.....	98
6.1.3 Διανεμημένη παραγωγή.....	99
6.1.4 Οικιακές εφαρμογές.....	99
6.1.5 Άλλες εφαρμογές.....	99
6.1.6 Ανταγωνιστικές τεχνολογίες.....	100
6.2 Σταθερές εφαρμογές κυψελών καυσίμων.....	102
6.2.1 Γερμανία.....	102
6.2.2 Γαλλία.....	103
6.3 Κινητές εφαρμογές κυψελών καυσίμων.....	104
6.3.1 Αυτοκίνητα.....	104
6.3.2 Λεωφορεία.....	104
6.4 Φορητές εφαρμογές κυψελών καυσίμων.....	105
6.5 Καύσιμα για τα συστήματα κυψελών καυσίμων.....	105
6.6 Σταθερή χρήση των συστημάτων κυψελών καυσίμων.....	107
6.6.1 Τεχνική κυψελών καυσίμων.....	107
6.6.2 Παρούσες δαπάνες.....	108
6.6.3 Κόστος ηλεκτρικής ενέργειας.....	109
6.6.4 Σύγκριση εγκαταστάσεων FC και συμβατικών CHP για ισχύ 200 kW.....	112
6.7 Εμπορευματοποίηση των κυψελών καυσίμων.....	114
6.8 Χρόνος εφαρμογής νέων προϊόντων.....	116
6.9 Γιατί οι πελάτες αγοράζουν νέα προϊόντα.....	117
6.10 Απαραίτητοι όροι για το τελικό στόχο:τη μαζική παραγωγή..	118
6.11 Απαιτήσεις επενυτών.....	119
6.12 Τεχνολογίες κυψελών καυσίμων.....	119

6.13 Στόχος δαπανών.....	124
6.14 Βελτιστοποίηση της αξίας των κυψελών καυσίμων.....	126
6.15 Εμπόδια για την εμπορευματοποίηση.....	128
6.16 Τεχνοοικονομική ανάλυση ενός συστήματος FC.....	130

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΕΡΩΤΗΜΑΤΟΛΟΓΙΟ	133
-----------------------------	-----

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	151
---------------------------	-----

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία ασχολείται με τους στερεούς ηλεκτρολύτες. Οι χρήσεις των στερεών ηλεκτρολυτών είναι: η ποντεσιομετρία στερεού ηλεκτρολύτη, η κυψέλη καυσίμου (παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας) και η ηλεκτροχημική άντληση ιόντων (παραγωγή προϊόντος). Η πρώτη ενότητα αναφέρεται στην ηλεκτροχημική άντληση ιόντων και συγκεκριμένα του O^{2-} , ενώ η δεύτερη στις κυψέλες καυσίμου.

Στην πρώτη ενότητα περιγράφεται ένα πείραμα, η οξειδωση του αιθυλενίου σε κυψέλη στερεού ηλεκτρολύτη με καταλύτη $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$. Ο σκοπός του πειράματος είναι η πιθανή αντικατάσταση των έως τώρα χρησιμοποιούμενων καταλυτικών μετατροπένων αυτοκινήτων (Pt) με το συγκεκριμένο καταλύτη.

Η δεύτερη ενότητα της εργασίας αναφέρεται στους παράγοντες που επηρεάζουν την εμπορευματοποίηση των κυψελών καυσίμων. Γίνεται μία αναφορά στην χρήση τους, στην τωρινή κατάσταση τους και εξετάζονται οι συνθήκες που πρέπει να επικρατούν για την μελλοντική επιτυχή εμπορευματοποίηση των. Επιπλέον θέλοντας να δούμε την τάση της ελληνικής αγοράς για τις κυψέλες καυσίμου συντάχθηκε ένα ερωτηματολόγιο για να αποσταλεί στις επιχειρήσεις που είναι σε θέση να χρησιμοποιήσουν αυτή την τεχνολογία παραγωγής ενέργειας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1:

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

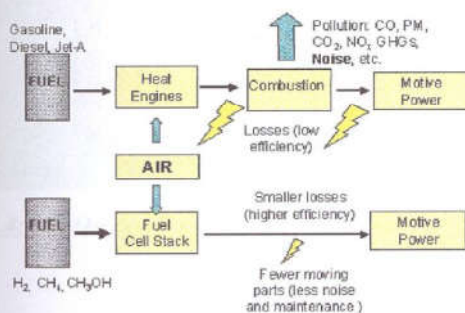
Η σοβαρή ρύπανση του περιβάλλοντος, που προκαλεί η συνεχώς αυξανόμενη χρήση των ορυκτών καυσίμων, καθώς και η προοπτική εξάντλησής τους σε μερικές δεκαετίες, έχει στρέψει το ενδιαφέρον, τα τελευταία χρόνια, στην αντικατάσταση αυτών των καυσίμων από το υδρογόνο. Το υδρογόνο θεωρείται ως το ιδανικό καύσιμο, διότι έχει υψηλή θερμοκρατική αξία, το προϊόν της καύσης του είναι καθαρό νερό, και μπορεί να μεταφέρεται σε μεγάλες αποστάσεις με μηδενικές απώλειες.

Σήμερα το υδρογόνο παράγεται κυρίως από φυσικό αέριο με την αναμόρφωση με υδρατμούς, αλλά η πιο φιλική προς το περιβάλλον μέθοδος είναι η παραγωγή του από την ηλεκτρόλυση του νερού. Ιδιαίτερη δε σημασία έχει το γεγονός ότι, εκτός από τη δυνατότητα καύσης του σε ηλεκτρογεννήτριες, το υδρογόνο μπορεί να "τροφοδοτήσει" τις κυψέλες καυσίμου, μια από τις σημαντικότερες τεχνολογίες παραγωγής ενέργειας του μέλλοντος. Οι κυψέλες καυσίμου είναι μια νέα τεχνολογία, πολλά υποσχόμενη, για την προσπάθεια μείωσης της ρύπανσης που προκαλείται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες.

Μία κυψέλη καυσίμου είναι μια ηλεκτροχημική συσκευή ενεργειακής μετατροπής που συνδυάζει καύσιμα και ένα οξειδωτικό, και μετατρέπει ένα μέρος της χημικής ενέργειάς τους σε χρήσιμη ηλεκτρική ισχύ. Η ηλεκτρική ενέργεια παράγεται άμεσα από την αντίδραση μεταξύ του υδρογόνου (που προέρχεται από καύσιμα) και του οξυγόνου (που προέρχεται από τον αέρα). Όταν χρησιμοποιείται το καθαρό υδρογόνο ως καύσιμο, τα μόνα προϊόντα αυτής της διαδικασίας είναι θερμότητα, ηλεκτρική ενέργεια, και νερό. Αντίθετα, μια μηχανή εσωτερικής καύσεως, μετατρέπει τα καύσιμα σε ισχύ παράγοντας πολλά, βλαβερά για το περιβάλλον, καυσαέρια. Όταν το καύσιμο καίγεται, "οξειδώνεται". Με άλλα λόγια, το καύσιμο συνδυάζεται με το οξυγόνο και κατά συνέπεια, παράγει την ενέργεια υπό μορφή θερμότητας και μηχανικής κίνησης. Σε μία κυψέλη καυσίμου, τα καύσιμα επίσης οξειδώνονται, αλλά η παραγόμενη ενέργεια είναι ηλεκτρική. Μία συστοιχία κυψελών καυσίμου αποτελείται από πολλές κυψέλες καυσίμου, η κάθε μία από τις οποίες παράγει ηλεκτρική ενέργεια, και όλες μαζί συνδυάζονται για να καλύψουν τις ενεργειακές ανάγκες.

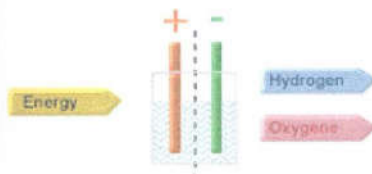
Οι κυψέλες καυσίμου έχουν υψηλή απόδοση και δεν παρουσιάζουν κινούμενα μέρη. Επίσης μία άλλη διαφορά μεταξύ των κυψελών καυσίμου και

των συμβατικών μηχανών είναι ότι σχετίζεται με τον αριθμό βημάτων που απαιτούνται για να μετατραπεί η χημική ενέργεια των καυσίμων σε χρήσιμη ηλεκτρική ισχύ.



Σχήμα 1.1: Σύγκριση συμβατικών κινητήρων με τις κυψέλες καυσίμου

Πιο συγκεκριμένα, μία κυψέλη καυσίμου αντιστρέφει την διαδικασία της ηλεκτρόλυσης. Κατά την ηλεκτρόλυση, το νερό με τη βοήθεια ηλεκτρικής ενέργειας αποσυντίθεται στα αέρια συστατικά του, το οξυγόνο και το υδρογόνο (Σχήμα 1.2).



Σχήμα 1.2: Ηλεκτρόλυση

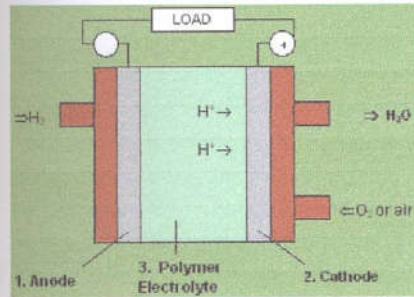
Αντιθέτως, σε μία κυψέλη καυσίμου το υδρογόνο και το οξυγόνο μετατρέπονται σε νερό, θερμότητα και ηλεκτρική ενέργεια (Σχήμα 1.3).



Σχήμα 1.3: κυψέλη καυσίμου (ως αντίστροφη ηλεκτρόλυση)

Μία κυψέλη καυσίμου αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια που βρίσκονται στις δύο πλευρές του ηλεκτρολύτη. Το οξυγόνο περνά από το ένα ηλεκτρόδιο

(κάθοδος) και το υδρογόνο περνά από το άλλο (άνοδος), παράγοντας έτσι ηλεκτρική ενέργεια, νερό και θερμότητα.



Σχήμα 1.4: Κυψέλη Καυσίμου Υδρογόνου Ανταλλαγής Πρωτονίων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2:

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

2.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

Η μεμβράνη είναι ένα υλικό το οποίο διαπερνάται εκλεκτικά από ένα ή περισσότερα συστατικά ενός μίγματος στο οποίο εκτίθεται. Ο αντιδραστήρας μεμβράνης είναι ένας χημικός αντιδραστήρας, στον οποίο τουλάχιστο το ένα από τα αντιδρώντα ή προϊόντα τροφοδοτείται ή απομακρύνεται μερικώς ή εξ' ολοκλήρου διαμέσου μίας μεμβράνης. Συνεπώς, η μεμβράνη είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί σαν τοίχωμα ή μέρος του τοιχώματος ενός χημικού αντιδραστήρα.

Η χρήση της μεμβράνης αντί ενός συμβατικού αντιδραστήρα προσφέρει την δυνατότητα να συνδιαστεί τόσο η διεξαγωγή της χημικής αντίδρασης όσο και ο διαχωρισμός των συστατικών σε μία και μόνο διάταξη. Η ιδέα του αντιδραστήρα μεμβράνης δεν είναι καινούρια. Ένας μεγάλος αριθμός διεργασιών διαχωρισμού με χρήση μεμβρανών λαμβάνουν χώρα σε διάφορα βιολογικά συστήματα, ενώ παρόμοιοι αντιδραστήρες έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν και σε βιοτεχνολογικές εφαρμογές.

Εκτεταμένες έρευνες τις τελευταίες δεκαετίες είχαν σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη νέων υλικών τα οποία είναι δυνατό να λειτουργήσουν ως εκλεκτικές μεμβράνες σε υψηλές θερμοκρασίες. Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι η πλειοψηφία των βιομηχανικά καταλυτικών αντιδράσεων λαμβάνει χώρα σε ένα θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 300 και 800 °C, τα υλικά αυτά (ανόργανες μεμβράνες) παρουσιάζουν μεγάλο πρακτικό και ερευνητικό ενδιαφέρον. Βασιζόμενοι στην δομή της μεμβράνης και στον μηχανισμό μεταφοράς των διαφόρων χημικών ειδών διαμέσου αυτής, οι ανόργανες μεμβράνες είναι δυνατό να διαχωρισθούν σε συμπαγείς και πορώδεις μεμβράνες. Τέλος, οι συμπαγείς μεμβράνες διαχωρίζονται σε μεταλλικές και σε μεμβράνες τύπου στερεού ηλεκτρολύτη.

Οι Saracco και Specchia το 1994 πραγματοποίησαν μια εμπειριστατωμένη ανασκόπηση των μελετών και εφαρμογών που έχουν πραγματοποιηθεί με χρήση καταλυτικών αντιδραστήρων με ανόργανες μεμβράνες (Catalytic Inorganic Membrane Reactors, CIMR). Μία άλλη επίσης ανασκόπηση για τους ίδιους αντιδραστήρες, με έμφαση όμως στη μαθηματική

προσομοίωση και στην διαδικασία σχεδιασμού τους, πραγματοποιήθηκε από τον Tsotsis και τους συνεργάτες του το 1993.

Στην συνέχεια θα γίνει αναφορά ειδικά στους αντιδραστήρες μεμβρανών στερεών ηλεκτρολυτών (Solid Electrolyte Membrane Reactors, SEMR). Στο παρελθόν έχουν δημοσιευθεί διάφορες ανασκοπήσεις οι οποίες καλύπτουν το συγκεκριμένο θέμα. Τα κύρια χαρακτηριστικά της μη-φαρανταϊκής ηλεκτροχημικής τροποποίησης της καταλυτικής ενεργότητας (non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity, NEMCA), έχουν αναπτυχθεί λεπτομερώς από τον Vayenas και τους συνεργάτες του. Επίσης, το 1994 ο Metcalfe αναφέρθηκε στις χρήσεις της σταθεροποιημένης με οξειδίο του υπτρίου, οξειδίου του ζirkονίου ως στερεού ηλεκτρολύτη σε καταλυτικές διεργασίες, ενώ έχουν δημοσιευθεί διάφορες ανασκοπήσεις όσον αφορά τις μελέτες ενεργοποίησης του μεθανίου με χρήση στερεών ηλεκτρολυτών. Εξάλλου, ο Amemomiya και οι συνεργάτες του συμπεριέλαβαν ένα κεφάλαιο για τις ηλεκτροχημικές μελέτες κατά την ανασκόπηση που έκαναν για την οξειδωτική μετατροπή του μεθανίου. Τέλος, το 1997 το εγχειρίδιο των Gellings και Bouwmeester αναφέρεται λεπτομερώς στην θεωρία και τις εφαρμογές της ηλεκτροχημείας στερεής κατάστασης.

2.2 ΣΤΕΡΕΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

Τα τελευταία χρόνια η συνεισφορά των στερεών ηλεκτρολυτών στην ανάπτυξη και εξέλιξη της ηλεκτροχημείας στερεής κατάστασης υπήρξε πάρα πολύ σημαντική. Η αρχή έγινε από τον Faraday, ο οποίος μελέτησε την συμπεριφορά του στερεού PbF_2 υπό συνθήκες θέρμανσής του. Από τα συγκεκριμένα πειράματα προέκυψε ότι σε θερμοκρασίες κοντά στους $500\text{ }^\circ\text{C}$, ο στερεός PbF_2 καθίσταται εξαιρετικά αγωγίμος στο ηλεκτρικό ρεύμα. Όπως αποδείχθηκε στη συνέχεια, η ηλεκτρική αγωγιμότητα του PbF_2 ήταν αποτέλεσμα της κίνησης ανιόντων F^- στο εσωτερικό του κρυσταλλικού πλέγματος.

Η ιοντική αγωγιμότητα των στερεών μελετήθηκε εκτενώς και με πληρέστερο τρόπο τα επόμενα χρόνια, οπότε και προέκυψαν μηχανισμοί που βασίζονται σε μοντέλα που είναι σήμερα γνωστά ως αταξίες ή ανωμαλίες της δομής των κρυστάλλων (αταξίες Frenkel, αντι-Frenkel, Schottky και αντι-Schottky). Τα τελευταία έτη έχει επικρατήσει να χαρακτηρίζονται ως στερεοί ηλεκτρολύτες οι ιοντικοί αγωγοί, η αγωγιμότητα των οποίων είναι αποτέλεσμα ολικής ή μερικής μετακίνησης ιόντων.

Ο σχεδιασμός και η επιλογή ενός στερεού ηλεκτρολύτη θα πρέπει να ικανοποιεί κατά το δυνατόν τα ακόλουθα κριτήρια:

- α) υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, η οποία θα υπερνικά τυχόν ωμικές αντιστάσεις,
- β) ηλεκτρική αγωγιμότητα μεγαλύτερη από $10^{-3} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$,
- γ) αριθμό ιοντικής μεταφοράς, t_i , όσο το δυνατόν πλησιέστερο στη μονάδα,

$$t_i \equiv \frac{\sigma_i}{\sigma_{\text{ολ}}} \quad (2.1)$$

όπου $\sigma_{\text{ολ}}$: το άθροισμα των αγωγιμοτήτων των μετακινούμενων ιόντων

- δ) χημικά αδρανής και
- ε) χαμηλό κόστος παρασκευής.

Ειδικά για την ηλεκτρική αγωγιμότητα σ ενός στερεού ηλεκτρολύτη έχει προταθεί η παρακάτω σχέση:

$$\sigma = \left(\frac{\sigma_0}{T} \right) \exp\left(\frac{-E}{k_b T} \right) \quad (2.2)$$

όπου

σ_0 : συνάρτηση του ιοντικού φορτίου, της συγκέντρωσης των μεταφερόμενων ιόντων, της συχνότητας μεταπήδησης ενός ιόντος σε γειτονική θέση και της απόστασης μεταξύ δύο γειτονικών θέσεων,

E : ενέργεια ενεργοποίησης ($\approx 0,5 - 2 \text{ eV}$),

k_B : σταθερά του Boltzmann (= $1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K) και

T: θερμοκρασία (K).

2.2.1 Τύποι στερεών ηλεκτρολυτών

Οι στερεοί ηλεκτρολύτες είναι στερεά υλικά τα οποία εμφανίζουν υψηλή ιοντική αγωγιμότητα. Μολονότι όλα τα στερεά έχουν μη μηδενική ιοντική και ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, έχει καθιερωθεί να ονομάζεται "καθαρός" ιοντικός αγωγός εκείνος ο στερεός ηλεκτρολύτης στον οποίο ο αριθμός ιοντικής μεταφοράς είναι δύο τάξεις μεγέθους υψηλότερος από τον αντίστοιχο αριθμό μεταφοράς στην περίπτωση των ηλεκτρονίων. Σε αντίθετη περίπτωση ο στερεός ηλεκτρολύτης αποτελεί ένα μικτό αγωγό.

Ο χαρακτηρισμός ενός στερεού ηλεκτρολύτη συνήθως βασίζεται στο ανιόν ή το κατιόν το οποίο άγεται διαμέσου αυτού. Σήμερα, έχουν ανακαλυφθεί και μελετηθεί εκτενώς αγωγοί ιόντων H^+ , K^+ , Na^+ , Cu^+ , Ag^+ , Li^+ , O^- και F^- . Από όλους αυτούς μόνο οι αγωγοί ιόντων O^- και H^+ έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς σε μελέτες αντιδράσεων η διεξαγωγή των οποίων έγινε με τη χρήση αντιδραστήρων SEMR. Επιπρόσθετα, αγωγοί ιόντων οξυγόνου (είτε αγωγοί πρωτονίων εάν το υδρογόνο αποτελεί το καύσιμο) είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν σε κυψέλες καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών, τα οποία αποτελούν μία σημαντική εναλλακτική πρόταση για την παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος. Οι υπόλοιποι κατιονικοί και ανιονικοί αγωγοί στερεάς κατάστασης χρησιμοποιούνται κυρίως σε αισθητήρες αερίων και μπαταρίες.

Όπως, οι καθαρά ιοντικοί αγωγοί έτσι και οι μικτοί (ιοντικοί και ηλεκτρονιακοί) αγωγοί χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές αντιδραστήρων μεμβρανών. Η ταξινόμηση αυτών των υλικών δεν είναι δυνατό να είναι αυστηρή γιατί οι ηλεκτρικές ιδιότητες -και ειδικότερα η αγωγιμότητα και οι αριθμοί μεταφοράς των ιόντων και των ηλεκτρονίων- των στερεών ηλεκτρολυτών εξαρτώνται άμεσα από τις επικρατούσες λειτουργικές συνθήκες (θερμοκρασία, μερική πίεση των αγωγίμων ειδών κ.τ.λ.).

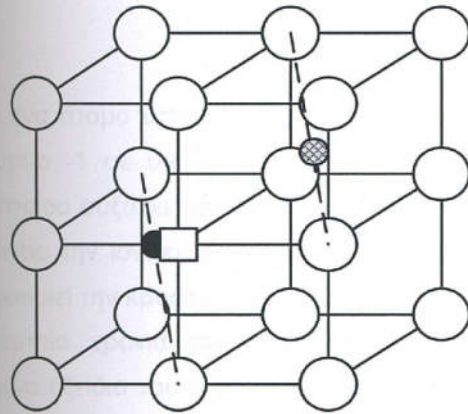
2.3 ΣΤΕΡΕΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ ΑΓΩΓΟΙ ΙΟΝΤΩΝ ΟΞΥΓΟΝΟΥ

Οι αγωγοί ιόντων O^{2-} είναι στερεά διαλύματα οξειδίων δισθενών ή τρισθενών κατιόντων (Y_2O_3 , CaO , Yb_2O_3) σε οξείδια τετρασθενών μετάλλων (ZrO_2 , ThO_2 , CeO_2). Τα περισσότερα από τα στοιχεία αυτά διακρίνονται από την κυβική δομή του φθορίτη, στην οποία τα κατιόντα βρίσκονται σε εδροκεντρωμένη κυβική διάταξη ενώ τα ανιόντα καταλαμβάνουν τις τετραεδρικές θέσεις. Λόγω των μεγάλων ενδοπλεγματικών κενών της παραπάνω διάταξης, επιτρέπεται η εύκολη μετακίνηση των ιόντων (Σχ. 2.1).

Μετά από πειραματικές μετρήσεις που έλαβαν χώρα στους $1000^\circ C$, σε σταθεροποιημένο, με 15% mol οξειδίου του ασβεστίου, οξείδιο του ζirkονίου μετρήθηκε ο συντελεστής διάχυσης των ιόντων οξυγόνου, ο οποίος βρέθηκε τάξεις μεγέθους υψηλότερος των αντιστοίχων συντελεστών των ιόντων Zr^{4+} και Ca^{2+} . Επομένως, ο κύριος φορέας ιοντικού φορτίου στο σταθεροποιημένο οξείδιο του ζirkονίου καθώς και σε άλλους στερεούς ηλεκτρολύτες είναι το ανιόν οξυγόνου.

Η μεταφορά του ανιόντος οξυγόνου γίνεται διαμέσου φορτισμένων κενών θέσεων οξυγόνου, V_o^{2-} , που βρίσκονται στο κρυσταλλικό πλέγμα του. Αυτές οι κενές θέσεις οξυγόνου δημιουργούνται εξαιτίας της μετακίνησης ιόντων οξυγόνου σε ενδοπλεγματικές θέσεις, ενώ η συγκέντρωσή τους καθορίζεται από την ισορροπία της αντίδρασης:





● Προστιθέμενο κατιόν +2 ή +3

□ Κενή θέση

● Κατιόν +4

○ O^{2-}

Σχήμα 2.1: Σχηματική απεικόνιση της ημισείας μοναδιαίας κυψελίδας ενός μεταλλικού οξειδίου MO_3 με τη δομή του φθορίτη, "ντοπαρισμένου" με ένα οξείδιο δισθενούς ή τρισθενούς μετάλλου

όπου το O_O^x συμβολίζει ένα οξυγόνο σε πλεγματική θέση, το V_O^- συμβολίζει τις κενές πλεγματικές θέσεις του οξυγόνου, και το O_i^- τα ιόντα οξυγόνου σε ενδοπλεγματικές θέσεις. Οι ατέλειες αυτές παράγονται είτε θερμικά (σε καθαρά οξείδια) είτε με τη διάλυση στα οξείδια αυτά οξειδίων χαμηλότερου σθένους (ντοπάρισμα), οπότε γίνεται η αντικατάσταση των κατιόντων τους από κατιόντα χαμηλότερου σθένους. Με τον τρόπο αυτό αυξάνει ο αριθμός των κενών θέσεων ιόντων οξυγόνου, ενώ ταυτόχρονα λόγω της αρχής διατήρησης της ηλεκτρικής ουδετερότητας, μειώνεται ο αριθμός των ιόντων οξυγόνου στις ενδοπλεγματικές θέσεις. Μία κενή θέση οξυγόνου δημιουργείται για κάθε δισθενές ή δύο τρισθενή κατιόντα που αντικαθιστούν ένα τετρασθενές κατιόν στο πλέγμα, όπως συμβαίνει στην περίπτωση της προσθήκης οξειδίου του υτρίου στο οξείδιο του ζιρκονίου.



όπου Y_{Zr} είναι ένα άτομο υτρίου στο πλέγμα του οξειδίου του ζirkονίου το οποίο έχει φορτίο -1 σε σχέση με τα άτομα της ζirkονίας. Η προσθήκη οξειδίου του υτρίου αυξάνει την συγκέντρωση των κενών θέσεων οξυγόνου και κατά συνέπεια την ιοντική αγωγιμότητα του οξειδίου του ζirkονίου, ενώ επίσης σταθεροποιεί την κρυσταλλική δομή του φθορίτη.

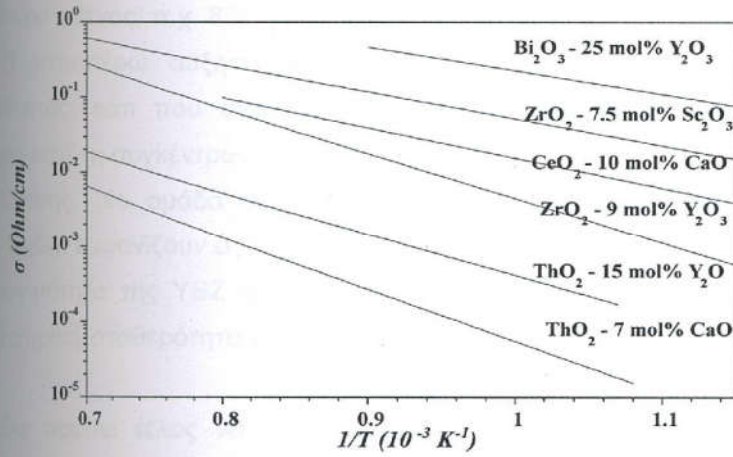
Τα τελευταία χρόνια παρουσιάστηκε ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τα σταθεροποιημένα οξειδία του ζirkονίου (ZrO_2) και θορίου (ThO_2). Οι στερεοί ηλεκτρολύτες που στηρίζονται στο ZrO_2 έχουν μεγαλύτερη ιοντική αγωγιμότητα, ενώ αυτοί που στηρίζονται στο ThO_2 παρουσιάζουν μεγαλύτερη θερμοδυναμική σταθερότητα.

Οι ιδιότητες του σταθεροποιημένου με οξείδιο του υτρίου, οξειδίου του ζirkονίου, YSZ, ανακαλύφθηκαν από τον Nernst στις αρχές του αιώνα. Όμως ο Wagner (1943) ήταν αυτός που καθόρισε τον χαρακτήρα των πλεγματικών αταξιών. Μελέτες της ισορροπίας των ιοντικών ατελειών και της ιοντικής αγωγιμότητας έδειξαν ότι αυτές εξαρτώνται από:

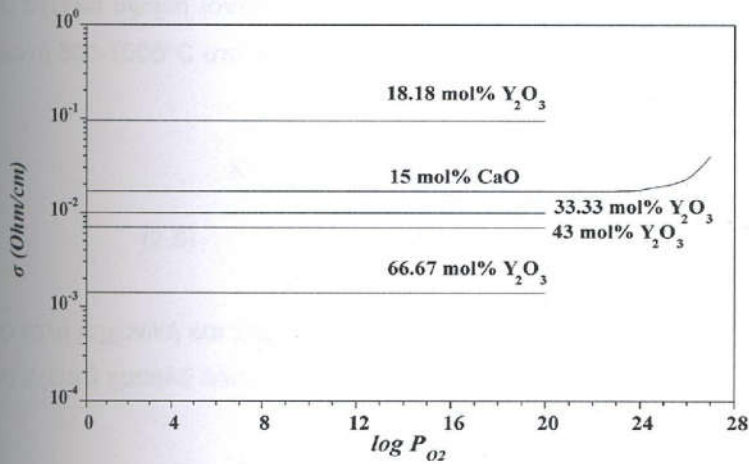
- α) τη σύνθεση και τη συγκέντρωση του "ενισχυτή",
- β) τη θερμοκρασία και
- γ) τη μερική πίεση του οξυγόνου.

Παρακάτω παρατίθενται τα πιο σημαντικά λειτουργικά χαρακτηριστικά της ιοντικής αγωγιμότητας της YSZ:

- α) Ακολουθεί συμπεριφορά Arrhenius (Σχ. 2.2).
- β) Για μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος η ιοντική αγωγιμότητα είναι ανεξάρτητη από τη μερική πίεση του οξυγόνου (Σχ. 2.3).



Σχήμα 2.2: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας, σ , των κυριότερων στερεών ηλεκτρολυτών αγωγών ιόντων οξυγόνου



Σχήμα 2.3: Εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας, σ , στερεών ηλεκτρολυτών αγωγών ιόντων οξυγόνου από την μερική πίεση του οξυγόνου

Έχει παρατηρηθεί μία μέγιστη τιμή της ιοντικής αγωγιμότητας για μια καθορισμένη συγκέντρωση του προστιθέμενου οξειδίου του μετάλλου με το χαμηλότερο σθένος, π.χ. 8% mol οξειδίου του υτρίου για την περίπτωση της YSZ. Η περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης οδηγεί σε μείωση της αγωγιμότητας, κάτι που οφείλεται στην σύνδεση των ατελειών και στην εξάρτηση από τη συγκέντρωση της κινητικότητας των ιόντων οξυγόνου.

Επίσης, μία ομάδα στερεών διαλυμάτων τα οποία βασίζονται στο οξείδιο Bi_2O_3 , εμφανίζουν αγωγιμότητα ιόντων οξυγόνου, O^- , υψηλότερη από την αγωγιμότητα της YSZ στο θερμοκρασιακό εύρος 500-700 °C, αλλά η χαμηλή χημική σταθερότητα και μηχανική αντοχή τους, περιορίζει την χρήση τους.

Θα πρέπει τέλος να αναφερθεί ότι στη συγκεκριμένη εργασία και ειδικότερα κατά την διεξαγωγή της αντίδρασης οξειδωσης του αιθυλενίου, σαν αντιδραστήρας χρησιμοποιήθηκε στερεός ηλεκτρολύτης οξειδίου του ζirkονίου σταθεροποιημένος με 8% mol Y_2O_3 , επειδή παρουσιάζει τα ακόλουθα πλεονεκτήματα:

- i) Έχει σχετικά υψηλή ιοντική αγωγιμότητα η οποία για τη θερμοκρασιακή περιοχή 300-1000°C υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

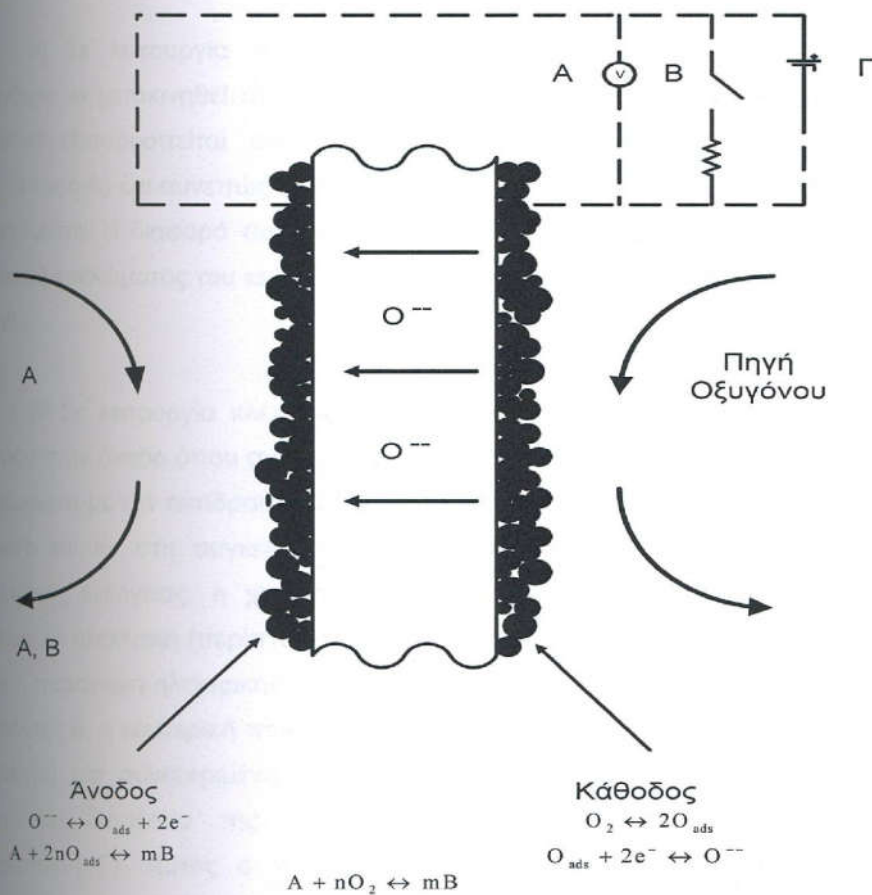
$$K = 240 \exp\left(-9700 \frac{1}{T}\right) \text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1} \quad (2.5)$$

- ii) Έχει καλή μηχανική και χημική σταθερότητα.
- iii) Έχει σχετικά χαμηλό κόστος.

2.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

Στο Σχ. 2.4 απεικονίζεται σχηματικά η διάταξη μίας κυψέλης στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού ιόντων O^- . Η κυψέλη αποτελείται από μία συμπαγή μεμβράνη στερεού ηλεκτρολύτη και δύο πορώδη ηλεκτρόδια. Τουλάχιστον το

ένα από τα δύο ηλεκτρόδια εκτίθεται σε ένα μίγμα αερίου το οποίο περιέχει οξυγόνο. Το άλλο ηλεκτρόδιο εκτίθεται στο αντιδρόν μίγμα. Για απλοποίηση, είναι δυνατό να υποθεθεί ότι η συνολική χημική αντίδραση, η οποία λαμβάνει χώρα είναι δυνατό να γραφεί στοιχειομετρικά ως εξής:



Σχήμα 2.4: Πειραματική διάταξη κελιού στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού ιόντων οξυγόνου

- Α. Ποτενσιομετρία στερεού ηλεκτρολύτη (S.E.P.)
- Β. Κυψέλη καυσίμου (S.O.F.C.)
- Γ. Ηλεκτροχημική άντληση ιόντων (E.I.P.)

Τα δύο ηλεκτρόδια συνδέονται είτε σε ένα βολτόμετρο (περίπτωση Α), είτε σε μία ηλεκτρική αντίσταση (περίπτωση Β), είτε σε μία εξωτερική πηγή ισχύος (περίπτωση Γ).

Όσο το χημικό δυναμικό του οξυγόνου διαφέρει στις δύο πλευρές (ηλεκτρόδια) της κυψέλης, υπάρχει μία ωθούσα δύναμη μεταφοράς οξυγόνου διαμέσου του στερεού ηλεκτρολύτη και η κυψέλη είναι δυνατό να λειτουργήσει σε μία από τις παρακάτω μορφές:

α) Σε λειτουργία ανοικτού κυκλώματος, η αυθόρμητη τάση του οξυγόνου να μετακινηθεί προς την πλευρά με την χαμηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο εξισορροπείται από την τεράστια αντίσταση του βολτομέτρου (περίπτωση Α) και συνεπώς δεν υπάρχει καθαρή ροή ρεύματος διαμέσου του ηλεκτρολύτη. Η διαφορά των χημικών δυναμικών μετατρέπεται σε δυναμικό ανοικτού κυκλώματος του κελιού (Ηλεκτρεργεντική δύναμη, Electromotive force -Emf).

β) Σε λειτουργία κλειστού κυκλώματος, το οξυγόνο περνά από την κάθοδο στην άνοδο όπου αντιδρά με το αντιδρόν Α για να παράγει το προϊόν Β σύμφωνα με την αντίδραση (2.6). Ταυτόχρονα, το ηλεκτρικό κύκλωμα είναι κλειστό και αν στη συγκεκριμένη περίπτωση σκοπός είναι η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, η χημική ενέργεια είναι δυνατό να μετατραπεί απ' ευθείας σε ηλεκτρική (περίπτωση Β). Αν, αντιθέτως, ο κυριότερος σκοπός δεν είναι η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας αλλά η ηλεκτροχημική παραγωγή του προϊόντος Β, η εξωτερική πηγή ισχύος είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί για να επιβληθεί μία συγκεκριμένη ποσότητα ρεύματος (και ισοδύναμα μία ροή οξυγόνου) διαμέσου της κυψέλης προς την επιθυμητή κατεύθυνση (περίπτωση Γ). Αυτός ο τελευταίος περιγραφόμενος τύπος λειτουργίας καλείται ηλεκτροχημική "άντληση" οξυγόνου.

Οι κυριότερες εφαρμογές του κελιού του Σχ. 2.4 είναι οι παρακάτω:

1. Αισθητήρες: Όταν ο μηχανισμός αγωγιμότητας του στερεού ηλεκτρολύτη επηρεάζεται από την συγκέντρωση των ενώσεων που πρέπει να ανιχνευθούν και να μετρηθούν, η κυψέλη είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί σαν

αισθητήρας γι' αυτές ειδικά τις ενώσεις. Η κυψέλη είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί σαν αισθητήρας είτε σε ανοικτό κύκλωμα (ποτενσιομετρικές μετρήσεις) είτε σε κλειστό κύκλωμα (αμπερομετρικές, κουλομετρικές κ.τ.λ.).

2. Κελιά Καυσίμου Στερεών Οξειδίων (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC):
Η κυψέλη σε αυτή την περίπτωση λειτουργεί σε κλειστό κύκλωμα. Το αντιδρόν Α τροφοδοτείται συνεχώς στη μία πλευρά ενώ οξυγόνο τροφοδοτείται συνεχώς διαμέσου του στερεού ηλεκτρολύτη από την κάθοδο. Συνεπώς, λαμβάνει χώρα η αντίδραση (2.6) και η χημική ενέργεια μετατρέπεται απ' ευθείας σε ηλεκτρική. Τα πλεονεκτήματα των κυψελών καυσίμου στερεών οξειδίων συγκρινόμενα με άλλου τύπου κυψέλες καυσίμου (π.χ. παραγωγή υψηλής ποιότητας εκλυόμενης θερμότητας, δυνατότητα της επιτόπου εσωτερικής αναμόρφωσης του φυσικού αερίου, χρήση φθηνότερων υλικών για ηλεκτρόδια, κ.τ.λ.) έχουν περιγραφεί λεπτομερώς σε διάφορες ανασκοπήσεις. Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα που παρέχουν οι παραπάνω διατάξεις είναι η δυνατότητα χημικής συμπαραγωγής, δηλαδή, η ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και χρησίμων χημικών προϊόντων.

3. Μπαταρίες Στερεής Κατάστασης: Από την άποψη του σχεδιασμού των χημικών αντιδραστήρων, οι κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων είναι ισοδύναμα με αντιδραστήρες συνεχούς ροής, δηλαδή με ένα αντιδραστήρα εμβολικής ροής (PFR) ή με ένα αντιδραστήρα συνεχούς ροής και πλήρους ανάμιξης (CSTR). Ανάλογα, οι μπαταρίες στερεής κατάστασης είναι δυνατό να προσομοιαστούν με αντιδραστήρες ασυνεχούς λειτουργίας. Η μόνη διαφορά είναι ότι και στα δύο προαναφερόμενα συστήματα, το ενδιαφέρον δίνεται στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και όχι στην παραγωγή χημικών προϊόντων.

4. Αντιδραστήρες Μεμβρανών Στερεού Ηλεκτρολύτη, SEMR: Η κυψέλη του Σχ. 2.4 λειτουργεί σε κλειστό κύκλωμα και λαμβάνει χώρα η αντίδραση (2.6). Σκοπός είναι η παραγωγή του προϊόντος Β και όχι η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Μολονότι δεν απαιτείται πάντα θερμοδυναμικά, στις περισσότερες περιπτώσεις χρησιμοποιείται μία εξωτερική ηλεκτρική πηγή, έτσι ώστε είτε το δυναμικό της κυψέλης είτε το ρεύμα που επιβάλλεται μέσω του ηλεκτρολύτη να διατηρείται σε ένα επιθυμητό επίπεδο.

5. Διαχωριστές Οξυγόνου: Ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά των κυψελών στερεού ηλεκτρολύτη είναι η δυνατότητα να διαχωρίζουν το άζωτο και το οξυγόνο του αέρα και συνεπώς να παράγεται καθαρό οξυγόνο για βιομηχανικές εφαρμογές. Εκτός των παραδοσιακών μεθόδων διαχωρισμού του οξυγόνου από τον αέρα, η χρήση συμπαγών κεραμικών μεμβρανών, αποτελεί μία ελκυστική μέθοδο κυρίως εξαιτίας της δυνατότητας της επιτόπου χρήσης του οξυγόνου στην μερική οξειδωση των ελαφρών υδρογονανθράκων, όπως η παραγωγή αερίου σύνθεσης από μεθάνιο, η παραγωγή αιθυλενίου από αιθάνιο, η οξειδωτική σύζευξη του μεθανίου κ.τ.λ.

2.5 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΚΥΨΕΛΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

Οι εφαρμογές των στερεών ηλεκτρολυτών στην ετερογενή κατάλυση αναφέρονται τόσο σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος -παθητικής λειτουργίας ηλεκτροχημικής κυψέλης- όσο και σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος - ενεργητικής λειτουργίας της ηλεκτροχημικής κυψέλης.

2.5.1 Ποτενσιομετρία στερεού ηλεκτρολύτη

Η τεχνική της ποτενσιομετρίας στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Electrolyte Potentiometry), η οποία όπως έχει ήδη σημειωθεί, αναφέρεται σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, αφορά στη συνεχή "in situ", παρακολούθηση και μέτρηση της ενεργότητας του ροφημένου είδους πάνω σε στερεές καταλυτικές επιφάνειες κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

Μία τυπική πειραματική διάταξη για τη χρήση της τεχνικής S.E.P. παριστάνεται στο Σχ. 2.4 (περίπτωση Α) για την περίπτωση ιόντων οξυγόνου. Ο σωλήνας του στερεού ηλεκτρολύτη φέρει στις δύο πλευρές του, δύο πορώδη μεταλλικά στρώματα. Το εσωτερικό στρώμα παίζει το ρόλο της καταλυτικής επιφάνειας, πάνω στην οποία πραγματοποιείται η οξειδωση της υπό μελέτη ενώσεως, καθώς επίσης λειτουργεί και ως ηλεκτρόδιο εργασίας

στην περίπτωση του στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού ιόντων οξυγόνου. Το εξωτερικό στρώμα παίζει το ρόλο του ηλεκτροδίου αναφοράς και βρίσκεται εκτεθειμένο σε αέριο μίγμα γνωστής μερικής πίεσης οξυγόνου. Η εφαρμογή αυτής της τεχνικής είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί μόνο πάνω από μία συγκεκριμένη θερμοκρασία (250-300 °C) και αυτό διότι σε χαμηλότερες θερμοκρασίες η αγωγιμότητα του στερεού ηλεκτρολύτη για ιόντα οξυγόνου είναι πολύ μικρή.

Για τον υπολογισμό του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος γίνονται οι ακόλουθες παραδοχές:

- α) Ο στερεός ηλεκτρολύτης είναι ένας καλός αγωγός ιόντων οξυγόνου.
- β) Τα ηλεκτρόδια εργασίας και αναφοράς κατασκευάζονται από το ίδιο υλικό
- γ) Η φόρτιση και αποφόρτιση του οξυγόνου αποτελεί την κύρια ηλεκτροκαταλυτική αντίδραση, η οποία λαμβάνει χώρα στην τριεπιφάνεια μετάλλου - στερεού ηλεκτρολύτη - αέριας φάσης:



όπου $\text{O}(\alpha)$, $\text{O}_2(\alpha)$: το ατομικά και το μοριακά ροφημένο οξυγόνο στην επιφάνεια του καταλύτη-ηλεκτροδίου εργασίας, αντίστοιχα.

- δ) Μέσα στο πορώδες καταλυτικό φιλμ (ηλεκτρόδιο εργασίας) δεν διακρίνονται βαθμίδες συγκέντρωσης αντιδρώντων ή χημικού δυναμικού, έτσι ώστε το χημικό δυναμικό του οξυγόνου να είναι το ίδιο σε ολόκληρη την καταλυτική επιφάνεια. Συνεπώς, για την καταλυτική επιφάνεια απαιτούνται λεπτά πορώδη μέταλλα ή οξειδία μετάλλων έτσι ώστε να αποφεύγεται η εμφάνιση αντίστασης κατά τη μεταφορά μάζας των αντιδρώντων.

Με βάση τις παραπάνω παραδοχές προκύπτει ότι η ηλεκτρεργετική δύναμη (emf) θα δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$V_{WR}^o = \frac{1}{4F} (\mu_{O_2,W} - \mu_{O_2,R}) \quad (2.9)$$

όπου

$\mu_{O_2,W}$: χημικό δυναμικό του οξυγόνου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας και

$\mu_{O_2,R}$: χημικό δυναμικό του οξυγόνου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου αναφοράς.

Το χημικό δυναμικό του ροφημένου οξυγόνου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου αναφοράς, σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, δίνεται από τη σχέση:

$$\mu_{O_2,R} = \mu_{O_2,g}^o + RT \ln(0,21) \quad (2.10)$$

ενώ, στην περίπτωση που το οξυγόνο προσροφάται ατομικά ισχύει η ακόλουθη εξίσωση:

$$\mu_{O_2,W} = \mu_{O_2,g}^o + RT \ln(\alpha_o)^2 \quad (2.11)$$

όπου $\mu_{O_2,g}^o$: το πρότυπο χημικό δυναμικό του οξυγόνου σε θερμοκρασία T (K) και σε πίεση 0,21 bar και

α_o : η ενεργότητα του διασπαστικά προσροφημένου οξυγόνου.

Από τις εξισώσεις (2.9), (2.10), (2.11) προκύπτει τελικά ότι:

$$V_{WR}^o = \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_o}{\sqrt{0,21}} \quad (2.12)$$

Επομένως, με μέτρηση των τιμών των V_{WR}^o και T είναι δυνατό να υπολογιστεί η ενεργότητα, α_o , η οποία εκφράζει την τετραγωνική ρίζα της μερικής πίεσεως του οξυγόνου, το οποίο θα βρισκόταν σε θερμοδυναμική

ισορροπία με το ροφημένο στην επιφάνεια του καταλύτη οξυγόνο, εφόσον θα ήταν εφικτή μία τέτοια ισορροπία.

Συγκρίνοντας λοιπόν την ποτενσιομετρικά υπολογιζόμενη ενεργότητα του επιφανειακού οξυγόνου με την ανεξάρτητα μετρούμενη ενεργότητα του οξυγόνου στην αέρια φάση, P_{O_2} , εξάγονται χρήσιμα συμπεράσματα για το ρυθμορυθμιστικό στάδιο της αντίδρασης (rate determining step, r.d.s.). Αν δηλαδή ισχύει ότι $a_{O_2}^2 = P_{O_2}$, τότε το στάδιο της ρόφησης του οξυγόνου θα βρίσκεται σε ισορροπία και συνεπώς δεν είναι δυνατό να αποτελεί και το βραδύ στάδιο της αντίδρασης. Αν όμως ισχύει ότι $a_{O_2}^2 < P_{O_2}$, τότε η ρόφηση του οξυγόνου αποτελεί το βραδύ στάδιο της αντίδρασης.

Η χρησιμότητα της τεχνικής της Ποτενσιομετρίας Στερεού Ηλεκτρολύτη (S.E.P) στη μελέτη του μηχανισμού των καταλυτικών αντιδράσεων προτάθηκε αρχικά από τον C. Wagner και αμέσως μετά, ο Sandler, χρησιμοποίησε ένα τέτοιο κελί για να μετρηθούν οι ενεργότητες των μιγμάτων μεθανίου-οξυγόνου σε ηλεκτρόδια Pt και Ag. Η πρώτη ολοκληρωμένη εφαρμογή της τεχνικής S.E.P σε συνδυασμό με κινητικές μετρήσεις έγινε το 1979 από τον Vayenas και Saltsburg για την αντίδραση οξειδωσης του SO_2 . Τα δύο κύρια πλεονεκτήματα που καθιστούν την S.E.P πολύ χρήσιμη στις μελέτες της ετερογενούς κατάλυσης είναι ότι αποτελεί μια τεχνική in situ και ότι οι μετρήσεις είναι συνεχείς. Το τελευταίο είναι ιδιαίτερα χρήσιμο κατά την εξέταση των μεταπτώτικων ή ταλαντωτικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη. Για το λόγο αυτό, η τεχνική S.E.P συνδυάστηκε επιτυχώς με κινητικές μετρήσεις της οξειδωσης του CO σε Pt, του αιθυλενίου σε Pt, του προπυλενοξειδίου σε Ag και του υδρογόνου σε Ni.

Επίσης, μετρήσεις S.E.P έχουν χρησιμοποιηθεί στη μελέτη της αλλαγής φάσης του καταλύτη, όπως η αλλαγή της φάσης ενός μεταλλικού οξειδίου. Παλαιότερα, οι μελέτες S.E.P διεξάγονταν κυρίως σε μεταλλικά ηλεκτρόδια, αλλά κατόπιν η τεχνική χρησιμοποιήθηκε και σε ηλεκτρόδια οξειδίων μετάλλων. Πρόσφατα, ο Vayenas και οι συνεργάτες του, απέδειξαν θεωρητικά και πειραματικά, ότι η τεχνική S.E.P είναι ουσιαστικά μια τεχνική μέτρησης του έργου εξόδου του καταλύτη που, ασχέτως από το ιόν το οποίο άγεται, μία κυψέλη στερεού ηλεκτρολύτη είναι δυνατό να λειτουργήσει ως ένας δείκτης του έργου εξόδου της επιφάνειας του ηλεκτροδίου-καταλύτη.

Τέλος τα πλεονεκτήματα της τεχνικής S.E.P. μπορούν να συνοψισθούν ως εξής:

- α) επιτόπου μέτρηση της ενεργότητας του ροφημένου είδους στην καταλυτική επιφάνεια,
- β) μελέτη περιοδικών φαινομένων που είναι δυνατό να λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη κατά την διάρκεια της αντίδρασης και
- γ) μέτρηση κατά συνεχή τρόπο των μεταβολών του έργου εξόδου του καταλύτη.

2.5.2 Ηλεκτροχημική άντληση ιόντων (Electrochemical Ion Pumping - E.I.P.)

Μία επίσης πολύ σημαντική εφαρμογή των στερεών ηλεκτρολυτών, αποτελεί και η τεχνική της ηλεκτροχημικής άντλησης των ιόντων (E.I.P.), η οποία όπως ήδη αναφέρθηκε, λαμβάνει χώρα σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος.

Σύμφωνα με την τεχνική αυτή, επιβάλλεται στο κύκλωμα μία τάση ή ένα ρεύμα επιτρέποντας έτσι την μετακίνηση ιόντων διαμέσου του στερεού ηλεκτρολύτη, ο οποίος στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι αγωγός ιόντων οξυγόνου (Σχ. 2.4). Η τεχνική της ηλεκτροχημικής άντλησης ιόντων αποτελεί χρήσιμο εργαλείο για την ηλεκτροχημική τροποποίηση των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων των στερεών ηλεκτροδίων εργασίας-καταλυτών (Ag, Au, Pt, Pd, Fe, Ni). Πρόκειται για μία απλή τεχνική, η λειτουργία της οποίας στηρίζεται στην επιβολή εξωτερικών δυναμικών ή ρευμάτων πάνω στα ηλεκτρόδια εργασίας - καταλύτες που προαναφέρθηκαν.

Οι πρώτοι που εφάρμοσαν την τεχνική αυτή, στο σταθεροποιημένο με οξείδιο του υτρίου, οξείδιο του ζirkονίου, ήταν ο Mason και οι συνεργάτες του και οι Gyr και Huggins, για την αύξηση του ρυθμού διάσπασης του NO. Επιπλέον οι Gyr και Huggins εφάρμοσαν την ίδια τεχνική σε μια προσπάθεια αύξησης του ρυθμού σχηματισμού του CH₄ από CO και H₂ πάνω σε ηλεκτρόδιο εργασίας-καταλύτη Fe, Ni και Pt.

Αν και η εφαρμογή της τεχνικής E.I.P. είναι απλή, ωστόσο σε πολλές από τις αντιδράσεις στις οποίες εφαρμόστηκε, παρατηρήθηκαν μη



φαρανταϊκά φαινόμενα, η εμφάνιση των οποίων εξαρτάται από διάφορους παράγοντες οι σημαντικότεροι των οποίων είναι:

- α) η φύση του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη,
- β) ο λόγος της καταλυτικής επιφάνειας προς την επιφάνεια στην οποία πραγματοποιείται η μεταφορά ιόντων,
- γ) η σύνθεση του αντιδρώντος μίγματος,
- δ) ο μηχανισμός της αντίδρασης και
- ε) η θερμοκρασία λειτουργίας.

Με τον όρο μη-φαρανταϊκά, χαρακτηρίζονται τα φαινόμενα εκείνα στα οποία η μεταβολή του ρυθμού κατανάλωσης οξυγόνου ή υδρογόνου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας-καταλύτη είναι μεγαλύτερη από το ρυθμό της ηλεκτροχημικής άντλησης των αντιστοιχών ιόντων διαμέσου του στερεού ηλεκτρολύτη. Το κυριότερο ίσως από αυτά είναι το φαινόμενο της *μη-φαρανταϊκής ηλεκτροχημικής τροποποίησης της καταλυτικής ενεργότητας* (Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity - N.E.M.C.A.) το οποίο και θα αναλυθεί στη συνέχεια.

2.5.2.1. Μη-φαρανταϊκή ηλεκτροχημική τροποποίηση της καταλυτικής ενεργότητας

Η ονομασία του φαινομένου αυτού δόθηκε από τον Vayenas C.G. και χαρακτηρίζει τη διεργασία κατά την οποία ο συνολικός ρυθμός κατανάλωσης του οξυγόνου αυξάνεται σημαντικά λόγω της ηλεκτροχημικής άντλησης ιόντων οξυγόνου (Electrochemical Oxygen Pumping - E.O.P.).

Γενικά, ένα φαινόμενο ονομάζεται μη-φαρανταϊκό αν ο ρυθμός κατανάλωσης του ηλεκτροχημικά αντλούμενου οξυγόνου είναι μικρότερος από το ρυθμό με τον οποίο αντλείται οξυγόνο ή υδρογόνο από ή προς το ηλεκτρόδιο καταλύτη (ποσότητα ίση με $I/4F$ και $I/2F$ αντίστοιχα σε mol/s). Αντίστοιχα, ένα φαινόμενο θα ονομάζεται φαρανταϊκό αν η κατανάλωση του οξυγόνου ή υδρογόνου είναι ίση με την ποσότητα που αντλείται ηλεκτροχημικά.

Σύμφωνα με το φαινόμενο NEMCA είναι δυνατόν να επηρεαστούν τόσο οι ρυθμοί όσο και οι ενεργότητες των διαφόρων αντιδράσεων, στις οποίες το φαινόμενο αυτό κάνει την εμφάνισή του. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά του φαινομένου NEMCA, όπως αυτά παρατηρήθηκαν σχεδόν σε όλες τις καταλυτικές αντιδράσεις έχουν ως εξής:

α) Οι καταλυτικοί ρυθμοί και οι ενέργειες ενεργοποίησης, r και E , σε μία ευρεία περιοχή τιμών δυναμικού (0,3-1 V), εξαρτώνται εκθετικά από το έργο εξόδου του καταλύτη $e\Phi$:

$$\ln\left(\frac{r}{r_0}\right) = \alpha(e\Phi_w - e\Phi_R) / K_b T \quad (2.13)$$

$$E = E^0 + \alpha_H(e\Phi_w - e\Phi_R) \quad (2.14)$$

όπου r_0 : ο καταλυτικός ρυθμός σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος ($I=0$),

$e\Phi_w$: έργο εξόδου του ηλεκτροδίου εργασίας,

$e\Phi_R$: έργο εξόδου του ηλεκτροδίου αναφοράς,

K_b : σταθερά του Boltzmann,

T : θερμοκρασία λειτουργίας,

α_H : σταθερά εξαρτώμενη από τον καταλύτη και την αντίδραση και

α : συντελεστής ο οποίος είναι θετικός για ηλεκτρόφοβη και αρνητικός για ηλεκτρόφιλη αντίδραση.

β) Η σταθερά του χρόνου χαλάρωσης του καταλυτικού ρυθμού, η οποία εκφράζει τον απαιτούμενο χρόνο για την επίτευξη του 63% του ρυθμού ως προς την τελική του τιμή σε μόνιμη κατάσταση, υπολογίζεται μέσω της ακόλουθης σχέσης:

$$\tau \cong 2FN/I \quad (2.15)$$

όπου N : ο αριθμός των ενεργών κέντρων της επιφάνειας του μετάλλου (gr-at)

γ) Ο συντελεστής προσαύξησης Λ , δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

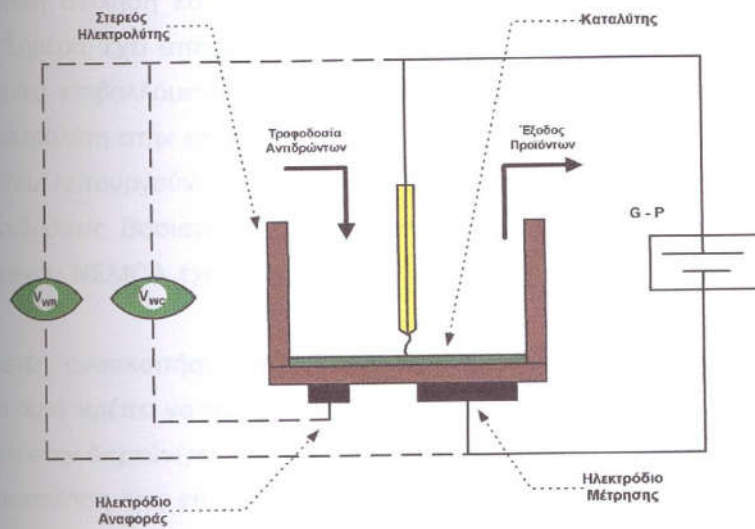
$$\tau \equiv \frac{2FN}{I} \quad (2.15)$$

όπου N: ο αριθμός των ενεργών κέντρων της επιφάνειας του μετάλλου (gr-at)

γ) Ο συντελεστής προσαύξησης Λ , δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\Lambda = \frac{\Delta r}{\left(\frac{I}{2F}\right)} \quad (2.16)$$

Ο συντελεστής προσαύξησης Λ , είναι θετικός για ηλεκτρόφοβη και αρνητικός για ηλεκτρόφιλη αντίδραση. Συγκεκριμένα, μία αντίδραση θα "εμφανίζει" το φαινόμενο NEMCA αν $\Lambda > 1$ ή $\Lambda < 1$. Επίσης, από την Εξ. (2.16), προκύπτει το συμπέρασμα ότι για να έχει ο συντελεστής προσαύξησης Λ μεγάλες τιμές, θα πρέπει οι διεπιφάνειες μετάλλου-στερεού ηλεκτρολύτη να είναι πολωμένες, δηλαδή η ποσότητα του ρεύματος, I να είναι μικρή.



Σχήμα 2.5: Σχηματική απεικόνιση μίας κυψέλης, η οποία χρησιμοποιείται σε μελέτες του φαινομένου NEMCA

μελέτης ήταν της τάξης του 10^2 . Αργότερα αναφέρθηκαν τιμές του Λ της τάξης του 3×10^5 .

Το φαινόμενο της μη-φαρανταϊκής ηλεκτροχημικής τροποποίησης της ενεργότητας του καταλύτη, γνωστό ως NEMCA, αποδόθηκε σε μεταβολές του έργου εξόδου του καταλύτη που προκαλούνται κατά την ηλεκτροχημική άντληση ιόντων οξυγόνου. Ο Vayenas και οι συνεργάτες του έχουν μελετήσει το φαινόμενο NEMCA σε ένα μεγάλο αριθμό καταλυτικών οξειδώσεων και αφυδρογώσεων και τα πειραματικά αποτελέσματα έχουν δημοσιευθεί σε διάφορες εργασίες. Επιπρόσθετα του συντελεστή Λ , μια άλλη σημαντική αδιάστατη παράμετρος, ρ , η οποία περιγράφει την έκταση του φαινομένου ορίστηκε ως:

$$\rho = \frac{r}{r_0} \quad (2.17)$$

όπου r είναι ο ρυθμός της καταλυτικής αντίδρασης που επιτυγχάνεται με την ηλεκτροχημική άντληση και r_0 είναι ο ρυθμός της αντίδρασης σε ανοικτό κύκλωμα. Σήμερα, έχει αποδειχθεί ότι το φαινόμενο NEMCA οφείλεται στην ηλεκτροχημικά επιβαλλόμενη μετακίνηση των αντλούμενων ιόντων από το στερεό ηλεκτρολύτη στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου-καταλύτη και είναι αυτά τα ιόντα που λειτουργούν ως ενισχυτές των καταλυτών για τις διάφορες χημικές αντιδράσεις. Βασισμένες σε αυτό, όλες οι πειραματικές παρατηρήσεις του φαινομένου NEMCA έχουν ερμηνευθεί επιτυχώς τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά.

Αρκετές ανασκοπήσεις πάνω στο θέμα αυτό έχουν ήδη δημοσιευθεί. Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι το φαινόμενο NEMCA είναι δυνατό να βοηθήσει στην διερεύνηση των καταλυτικών διεργασιών για δύο λόγους:

- α) Η τροποποίηση της επιφάνειας μπορεί να ελεγχθεί ηλεκτροχημικά. Σε αντίθεση με τους κοινούς ενισχυτές, οι στερεοί ηλεκτρολύτες προσφέρουν την ευκαιρία για δυναμική επέμβαση στην διαμόρφωση των ιδιοτήτων του καταλύτη.
- β) Στις περιπτώσεις που παρατηρείται έντονο το φαινόμενο NEMCA, η απόδοση και η εκλεκτικότητα του προϊόντος είναι δυνατό να μεταβληθεί

επιβάλλοντας μια ποσότητα ρεύματος μικρότερη κατά τάξεις μεγέθους από αυτή που απαιτείται στοιχειομετρικά. Αυτό το τελευταίο αντισταθμίζει το κόστος της απαιτούμενης ηλεκτρικής ενέργειας.

2.5.3 Χημική συμπαγωγή

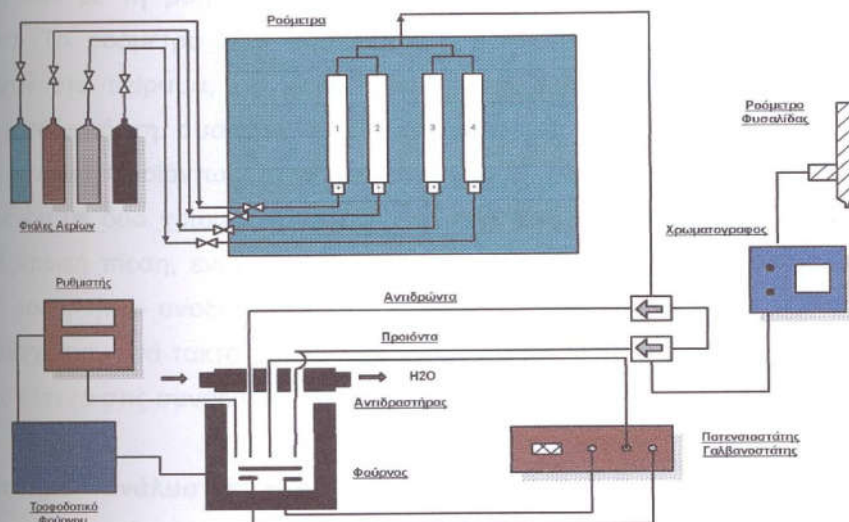
Εάν η κυψέλη του αντιδραστήρα μεμβράνης στερεού ηλεκτρολύτη (Σχ. 2.5) λειτουργεί σε κλειστό κύκλωμα με την άνοδο εκτεθειμένη σε ένα καύσιμο και την κάθοδο σε οξυγόνο ή σε αέρα, η χημική ενέργεια μετατρέπεται άμεσα σε ηλεκτρική ενέργεια και ο αντιδραστήρας λειτουργεί ως κυψέλη καυσίμου.

Σήμερα, τα περισσότερα χημικά προϊόντα παράγονται μέσω εξώθερμων καταλυτικών αντιδράσεων. Σε ένα συμβατικό καταλυτικό αντιδραστήρα, η ενθαλπία μιας εξώθερμης αντίδρασης μετατρέπεται σε θερμότητα. Μία διαδικασία, όμως, στην οποία τα προϊόντα θα παράγονταν με την ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας αντί θερμικής, θα ήταν περισσότερο ελκυστική. Η ιδέα της ταυτόχρονης παραγωγής χρήσιμων χημικών προϊόντων και ηλεκτρικής ενέργειας σε κυψέλες καυσίμων στερεών ηλεκτρολυτών προτάθηκε αρχικά για την παραγωγή του NO χρησιμοποιώντας αμμωνία ως καύσιμο.

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει η περιγραφή της πειραματικής διάταξης και των βοηθητικών οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση των πειραματικών μετρήσεων. Η πειραματική διάταξη (Σχ. 3.1) αποτελείται από τα εξής επιμέρους τμήματα:

1. Σύστημα ρύθμισης και ελέγχου των αντιδρώντων
2. Σύστημα ανάλυσης των αντιδρώντων και των προϊόντων και προσδιορισμού των ηλεκτροχημικών παραμέτρων
3. Αντιδραστήρας



Σχήμα 3.1: Σχηματικό διάγραμμα της πειραματικής διάταξης

3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

3.2.1 Σύστημα ρύθμισης και ελέγχου των αντιδρώντων

Η τροφοδοσία του αντιδραστήρα γινόταν από φιάλες αερίων μιγμάτων των εταιρειών Air Liquide Hellas και Ειδικά Αέρια Ελλάδος Α.Ε. Χρησιμοποιήθηκαν φιάλες με διάφορα αέρια μίγματα H_2/He , N_2/He , O_2/N_2 , C_2H_4/N_2 , και φιάλες αερίων N_2 , O_2 , H_2 και He υψηλής καθαρότητας (99,999%). Η απαιτούμενη ποσότητα των αερίων αντιδρώντων ρυθμιζόταν με τη χρήση ροομέτρων (Fischer & Porter), ενώ η διοχέτευσή τους στον αντιδραστήρα γινόταν μέσω βαλβίδων τριών οδών, με τις οποίες ήταν δυνατή η παράκαμψη του αντιδραστήρα όποτε αυτό ήταν επιθυμητό. Η συνολική παροχή των αντιδρώντων κυμαινόταν από 5 έως 100 ml/min, ενώ η ακρίβειά της ελεγχόταν με τη βοήθεια ενός απλού ροόμετρου φυσαλίδας (bubble flowmeter). Το ροόμετρο είχε τοποθετηθεί στην έξοδο των αερίων που συμμετείχαν στο πείραμα, με φορά προς το περιβάλλον (απαγωγός) και αμέσως μετά από τη συσκευή ανάλυσης τους. Η ανάλυση των αερίων, αντιδρώντων και προϊόντων έγινε με την χρήση αερίου χρωματογράφου, εξοπλισμένου με δύο χρωματογραφικές στήλες. Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα σε ατμοσφαιρική πίεση, ενώ οι σωλήνες που χρησιμοποιήθηκαν σε όλο το σύστημα ροής, ήταν ανοξειδωτοι μεγέθους 1/8". Οι τυχόν διαρροές των αερίων ελέγχονταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα με εφαρμογή πίεσης 3 atm και οπτικό έλεγχο στις συνδέσεις, με τη χρήση σαπυνοδιαλύματος.

3.2.2 Σύστημα ανάλυσης των αντιδρώντων και προϊόντων και προσδιορισμού των ηλεκτροχημικών παραμέτρων

Ο προσδιορισμός και η ανάλυση των αντιδρώντων και των προϊόντων έγινε με τη χρήση αερίου χρωματογράφου εξοπλισμένου με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (T.C.D.), τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του οποίου θα περιγραφούν στα επόμενα κεφάλαια.

Ο προσδιορισμός του συνόλου των ηλεκτροχημικών παραμέτρων του συστήματος έγινε με τη χρήση των εξής συσκευών:

- ♦ Διαφορικό πολύμετρο (Bargraph D.M.M., TRUE R.M.S. 737) για τη συνεχή μέτρηση της διαφοράς δυναμικού σε συνθήκες ανοικτού ή κλειστού κυκλώματος του ηλεκτροχημικού στοιχείου.
- ♦ Ποτενσιοστάτης-Γαλβανοστάτης (EG & GPARK MODEL 363) με ηλεκτρομετρική είσοδο και εξόδους που επέτρεπαν τη συνεχή καταγραφή του ρεύματος και του δυναμικού. Το όργανο αυτό χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση των δυναμικών ανοικτού κυκλώματος και για την επιβολή συγκεκριμένου σταθερού ρεύματος (ή δυναμικού) μεταξύ του ηλεκτροδίου μέτρησης και του ηλεκτροδίου εργασίας.
- ♦ Παλμογράφος μνήμης και γεννήτρια συναρτήσεων KENWOOD DCS-8200, η οποία χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα προσδιορισμού της τιμής της ωμικής πτώσης τάσης (IR-drop) σαν γεννήτρια τετραγωνικών παλμών

3.2.3 Αντιδραστήρας

Για την διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε ένας αντιδραστήρας-κυψέλη στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού ιόντων οξυγόνου διπλού θαλάμου. Η πλήρης περιγραφή του παραπάνω αντιδραστήρα θα γίνει στο επόμενο κεφάλαιο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4:

ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΟΥ ΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ ΣΕ ΚΥΨΕΛΗ ΣΤΕΡΕΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$

4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η οξειδωση των ελαφρών υδρογονανθράκων σε διάφορους καταλύτες (Pt, Rh, κ.λ.π.) έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητικών ομάδων εξαιτίας της προσπάθειας που γίνεται για την εύρεση καταλλήλων ενεργών συστατικών που είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν στους καταλυτικούς μετατροπείς των αυτοκινήτων.

Είναι γνωστό ότι από το σύνολο των άκαυστων υδρογονανθράκων που εκλύονται από τις εξατμίσεις των αυτοκινήτων, οι ολεφίνες αποτελούν ένα σημαντικό ποσοστό που μπορεί να φτάσει και το 30%. Το αιθυλένιο αποτελεί ένα τυπικό ακόρεστο υδρογονάνθρακα από αυτούς που περιλαμβάνονται στα απαέρια των κινητήρων εσωτερικής καύσης και η ενεργότητά του σε συνθήκες πλήρους οξειδωσης είναι δυνατό να προσομοιάσει την δραστηριότητα του συνόλου των ολεφινών αλλά και των αρωματικών υδρογονανθράκων. Το μόριο του αιθυλενίου είναι δυνατό να εκπροσωπήσει τους περισσότερους από τους υδρογονάνθρακες, που απαιτείται να καούν πλήρως στον καταλυτικό μετατροπέα, όσον αφορά στην δυσκολία οξειδωσης, αφού ως μικρότερο μόριο είναι σταθερότερο από τους υπόλοιπους ακόρεστους υδρογονάνθρακες, με αποτέλεσμα να καίγεται δυσκολότερα.

Μέχρι σήμερα, για την ολική καύση των υδρογονανθράκων και κυρίως για τον "καθαρισμό" των καυσαερίων, έχουν χρησιμοποιηθεί καταλύτες οξειδίων της ομάδας του λευκοχρύσου. Πρόσφατα όμως, έχει δοθεί έμφαση για την εύρεση καταλυτών που χρησιμοποιούνται για την καύση των υδρογονανθράκων σε υψηλές θερμοκρασίες, λόγω των νέων εφαρμογών σε αεροτουρμπίνες. Οι έως τώρα χρησιμοποιούμενοι καταλύτες δεν προσφέρονται για το σκοπό αυτό εξαιτίας είτε της εξατμίσης είτε της πυροσυσσωμάτωσής τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Για το λόγο αυτό, μελετήθηκαν οι καταλυτικές ιδιότητες των οξειδίων των μετάλλων μετάπτωσης για την καταλυτική οξειδωση των υδρογονανθράκων.

Μεταξύ των διαφόρων οξειδίων, τα οξειδία Co_3O_4 , NiO και MnO_2 είναι γνωστό ότι παρουσιάζουν ικανή καταλυτική ενεργότητα για την οξειδωση των διαφόρων υδρογονανθράκων. Ο Prasad και οι συνεργάτες του παρατήρησαν

ότι κατάλληλοι συνδυασμοί των παραπάνω οξειδίων είναι δυνατό να οδηγήσουν τόσο σε μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα όσο και σε υψηλότερη ενεργότητα καύσης σε σχέση με τα απλά οξειδία από τα οποία αποτελούνται. Ιδιαίτερα, ορισμένα μικτά οξειδία με δομή περοβσκίτη είναι πολύ ενεργά σε σχέση με τους μέχρι τώρα χρησιμοποιούμενους καταλύτες. Τα συστήματα των οξειδίων La-Co, La-Fe, και La-Mn είναι τόσο ενεργά και παρουσιάζουν τέτοια θερμική σταθερότητα που θα ήταν δυνατό να αποτελέσουν ιδανικούς καταλύτες για την καύση των υδρογονανθράκων.

Τα τελευταία χρόνια, έχει διαπιστωθεί ότι είναι δυνατό να μεταβληθούν σημαντικά οι καταλυτικές ιδιότητες των υλικών που χρησιμοποιούνται σαν ηλεκτρόδια σε κυψέλες στερεού ηλεκτρολύτη, με τη χρήση απλών ηλεκτροχημικών τεχνικών. Η πρώτη εφαρμογή των κυψελών στερεού ηλεκτρολύτη, για την μελέτη καταλυτικών φαινομένων περιελάμβανε ποτενσιομετρικές μετρήσεις της ενεργότητας του οξυγόνου στην επιφάνεια των καταλυτών (Ποτενσιομετρία Στερεού Ηλεκτρολύτη, S.E.P.) όπου σε συνδυασμό με κινητικές μετρήσεις χρησιμοποιείται για την μελέτη του μηχανισμού μεγάλου αριθμού καταλυτικών αντιδράσεων. Ο ίδιος τύπος κυψέλης στερεού ηλεκτρολύτη είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί και σαν κυψέλη καυσίμου για χημική συμπαραγωγή, δηλαδή, για την ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και χρησίμων χημικών προϊόντων. Τέλος, η πιο ενδιαφέρουσα εφαρμογή των κυψελών στερεού ηλεκτρολύτη από την σκοπιά της ετερογενούς κατάλυσης είναι η ηλεκτροχημική άντληση ιόντων όπου με τον τρόπο αυτό αντλούνται προς ή από την καταλυτική επιφάνεια ανιόντα οξυγόνου της μορφής O^{2-} .

Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκε η κινητική της καταλυτικής οξειδωσης του αιθυλενίου σε καταλύτη $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ (LSCF) τύπου περοβσκίτη, ο οποίος παρουσιάζει μεικτή αγωγιμότητα. Επίσης, εξετάστηκε η επίδραση της ηλεκτροχημικής άντλησης των ιόντων O^{2-} στον ρυθμό της καταλυτικής οξειδωσης του αιθυλενίου και συγκρίνεται με αντίστοιχες προηγούμενες μελέτες.

4.2 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΤΟΥ ΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ ΣΕ ΚΥΨΕΛΕΣ ΣΤΕΡΕΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ

Η καταλυτική οξειδωση του αιθυλενίου αποτελεί μία βιομηχανική οδό για την παραγωγή σημαντικών χημικών προϊόντων όπως το αιθυλενοξειδίο, η ακεταλδεύδη κ.α. Εφόσον λοιπόν οι παραπάνω ενώσεις αποτελούν προϊόντα αντιδράσεων με περιορισμένη εκλεκτικότητα, η χρήση ηλεκτροχημικού οξυγόνου αντί οξυγόνου της αέριας φάσης είναι δυνατό να αυξήσει την απόδοση αυτών των αντιδράσεων προς τα επιθυμητά προϊόντα. Συνεπώς, η οξειδωση του αιθυλενίου έχει μελετηθεί σε αντιδραστήρες-κυψέλες στερεών ηλεκτρολυτών από ένα μεγάλο αριθμό ερευνητικών ομάδων όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.1.

Ο άργυρος είναι ο μόνος γνωστός καταλύτης ο οποίος μετατρέπει το αιθυλένιο σε αιθυλενοξειδίο. Η βιβλιογραφία που υπάρχει για την αντίδραση αυτή είναι πολύ μεγάλη και από το 1980 και ύστερα έχουν προστεθεί ορισμένες μελέτες με χρήση στερεών ηλεκτρολυτών. Οι αντιδράσεις εποξειδωσης και πλήρους οξειδωσης του αιθυλενίου έχουν μελετηθεί σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 250 μέχρι 450 °C. Η χρήση της τεχνικής της ποτενσιομετρίας στερεού ηλεκτρολύτη (S.E.P.) βοήθησε στην κατανόηση της σχέσης μεταξύ της εκλεκτικότητας της αντίδρασης και της ενεργότητας του επιφανειακού οξυγόνου και του ρόλου των διαφόρων ειδών οξυγόνου που είναι ροφημένα στην καταλυτική επιφάνεια κατά την διάρκεια της αντίδρασης.

Η επίδραση της ηλεκτροχημικής άντλησης των ιόντων οξυγόνου στην μετατροπή και εκλεκτικότητα του αιθυλενίου προς αιθυλενοξειδίο έχει επίσης μελετηθεί και είναι η πρώτη αντίδραση στην οποία εμφανίσθηκε το φαινόμενο NEMCA. Οι τιμές των συντελεστών Λ και ρ που παρατηρήθηκαν δεν ξεπερνούσαν τα 400 και 2, αντίστοιχα. Την τελευταία δεκαετία, επανεξετάστηκε το φαινόμενο NEMCA από τον Vayenas και τους συνεργάτες του σε κυψέλες στερεών ηλεκτρολυτών αγωγών ιόντων O^{2-} , Na^+ και H^+ . Πρόσφατα, αυτές οι μελέτες επεκτάθηκαν και στην εξέταση του φαινομένου NEMCA παρουσία ενισχυτών αερίων χλωρανθράκων σε υψηλές πιέσεις.

Πίνακας 4.1: Μελέτες της αντίδρασης οξειδωσης του αιθυλενίου σε αντιδραστήρες στερεών ηλεκτρολυτών

Προϊόντα	Αγώγιμα Ιόντα	Καταλύτη	T °C	NEMCA
CO ₂ , H ₂ O	O ⁻	Ag	250-400	-----
C ₂ H ₄ O, CO ₂ , H ₂ O	O ⁻	Ag	250-450	Λ<300, ρ<2
C ₂ H ₄ O, CO ₂ , H ₂ O	O ⁻ - e ⁻	Ag	250-400	-----
CO ₂ , H ₂ O	O ⁻	Pt	250-400	-----
CO ₂ , H ₂ O	O ⁻	Pt	250-450	Λ<3x10 ⁵ , ρ<55
CO ₂ , H ₂ O	Na ⁺	Pt	180-300	Λ<5x10 ⁴ , ρ<0,25
CO ₂ , H ₂ O	TiO _x ⁺ - O ⁻	Pt	450-600	Λ<5x10 ³ , ρ<20
C ₂ H ₄ O, CO ₂ , H ₂ O	Na ⁺	Ag	350-410	Λ<3000, ρ<4
C ₂ H ₄ O, CO ₂ , H ₂ O	O ⁻	Ag	320-470	Λ<300, ρ<30
CO ₂ , H ₂ O	O ⁻	Rh	250-400	Λ<5x10 ⁴ , ρ<90
CO ₂ , H ₂ O	O ⁻	IrO ₂	350-400	Λ<200, ρ<6

Ο Hazbun μελέτησε την μερική οξειδωση του αιθυλενίου προς αιθυλενοξειδίο σε ένα αντιδραστήρα στερεού ηλεκτρολύτη που εμφανίζει μεικτή αγωγιμότητα (O⁻, e⁻). Καταλύτης Ag εναποτέθηκε στον μικτό αγωγό Y₂O₃ - TiO₂ - ZrO₂ και σε θερμοκρασιακό εύρος 250-400 °C, παρήχθη αιθυλενοξειδίο με υψηλή εκλεκτικότητα (75%). Η μετατροπή του αιθυλενίου όμως ήταν χαμηλή (<10%), εξαιτίας του περιορισμένου μοριακού ρυθμού οξυγόνου σε αυτό το εύρος των θερμοκρασιών.

Επιπρόσθετα του Ag, η οξειδωση του αιθυλενίου έχει μελετηθεί σε Pt, Rh, Pd, IrO₂. Σε μία από τις αρχικές μελέτες S.E.P. που έγιναν για την αντίδραση αυτή, παρατηρήθηκε ότι οι μεταπτώσεις στον ρυθμό της αντίδρασης οφειλόταν στις παράλληλες μεταπτώσεις του δυναμικού της κυψέλης. Αυτά τα φαινόμενα εξηγήθηκαν ποσοτικά με ένα μοντέλο στο οποίο γίνεται η υπόθεση του περιοδικού σχηματισμού και της αποσύνθεσης του οξειδίου του λευκοχρύσου. Η επίδραση της ηλεκτροχημικής προώθησης της οξειδωσης του αιθυλενίου σε Pt, έχει μελετηθεί από τον Vayenas και τους

συνεργάτες του. Η επίδραση του φαινομένου NEMCA σε όλες τις περιπτώσεις ήταν ιδιαίτερα σημαντική. Οι τιμές των συντελεστών Λ που παρατηρήθηκαν ήταν της τάξης του 300000 ενώ η σχετική αύξηση στον ρυθμό της αντίδρασης, ρ , ήταν περίπου ίση με 55.

Πολύ υψηλές τιμές του συντελεστή Λ επιτεύχθηκαν όταν σαν στερεοί ηλεκτρολύτες χρησιμοποιήθηκαν αγωγοί ιόντων Na^+ και $\text{TiO}_x - \text{O}^-$ γεγονός το οποίο απέδειξε ότι η ενίσχυση του ρυθμού της αντίδρασης δεν οφείλεται στο είδος του ιόντος το οποίο άγεται. Μία πολύ σημαντική επίδραση του φαινομένου NEMCA παρατηρήθηκε στην περίπτωση του καταλύτη Rh ($\Lambda < 50000$, $\rho < 90$). Το φαινόμενο NEMCA δεν ήταν τόσο εντυπωσιακό όταν ως καταλύτης-ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε οξειδίο αντί για καθαρό μέταλλο. Σε αυτές τις περιπτώσεις οι τιμές του συντελεστή Λ ήταν μικρότερες από 200 ενώ οι τιμές του ρ που επιτεύχθηκαν ήταν μικρότερες από 6.

4.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η πειραματική διάταξη η οποία χρησιμοποιήθηκε για τις καταλυτικές και ηλεκτροκαταλυτικές μετρήσεις έχει περιγραφεί στο Κεφάλαιο 3. Ο αντιδραστήρας ο οποίος χρησιμοποιήθηκε ήταν ένας αντιδραστήρας-κυψέλη στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού ιόντων οξυγόνου (Σχ. 4.1). Ο στερεός ηλεκτρολύτης ήταν ένας κύλινδρος σταθεροποιημένου με 8% mol οξειδίου του υτρίου, οξειδίου του ζirkονίου, συνολικού όγκου 30 cm^3 , διαστάσεων $6\frac{3}{4}''$ O.D., που ήταν κλειστός στο ένα του άκρο και ο οποίος ταυτόχρονα αποτελούσε και τον αντιδραστήρα για την διεξαγωγή της αντίδρασης οξείδωσης του αιθυλενίου.

Στην εσωτερική πλευρά του πυθμένα εναποτέθηκε το ηλεκτρόδιο εργασίας του ηλεκτροχημικού στοιχείου, που αποτελούσε ταυτόχρονα και τον καταλύτη της υπό μελέτη αντίδρασης. Στην εξωτερική πλευρά του πυθμένα εναποτέθηκαν δύο διαφορετικής επιφανείας στρώματα ημικυκλικού σχήματος, που αποτελούσαν το ηλεκτρόδιο μέτρησης και το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Τα δύο ηλεκτρόδια απείχαν μεταξύ τους $0,5 \text{ cm}$ ενώ η γεωμετρική επιφάνεια του ηλεκτροδίου μέτρησης ήταν περίπου διπλάσια από την αντίστοιχη του

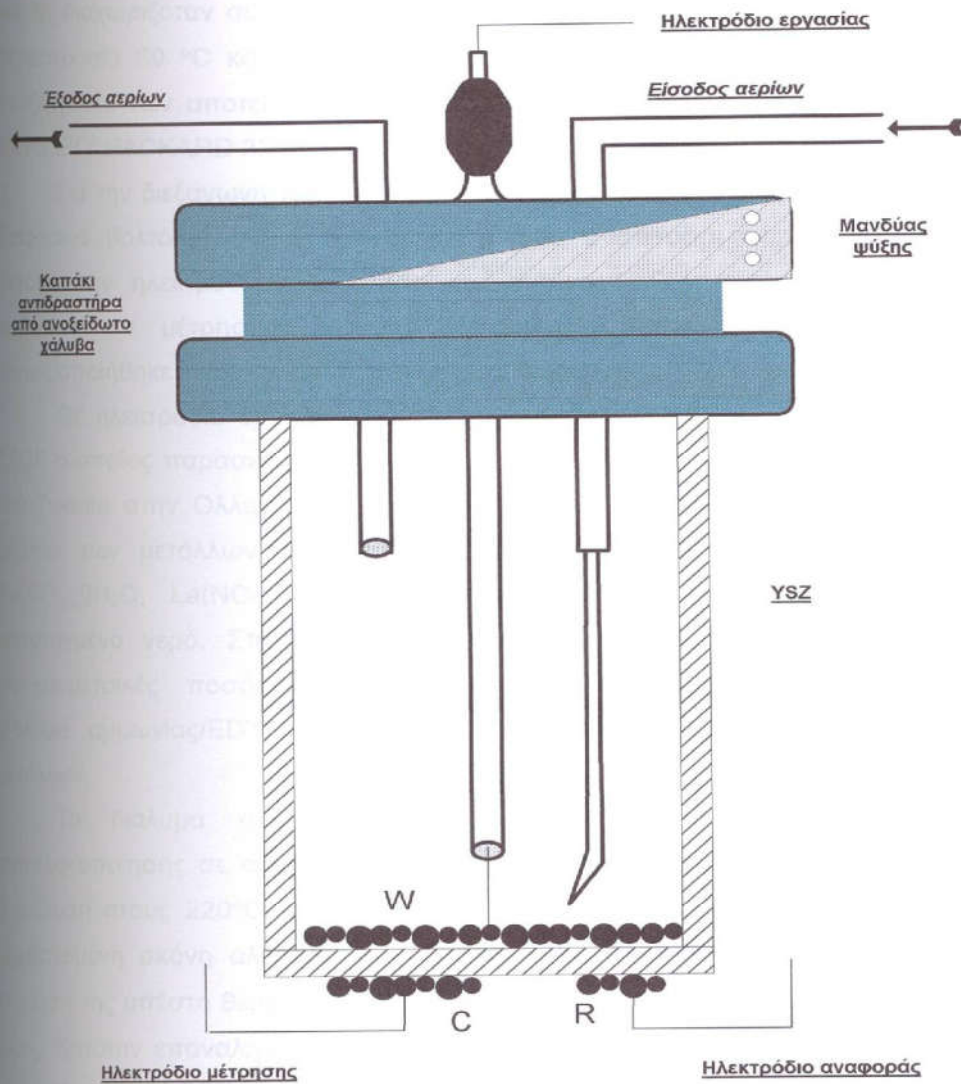
ηλεκτροδίου αναφοράς, ώστε να επιτευχθεί η κατά το δυνατόν μικρότερη πόλωση του ηλεκτροδίου αναφοράς.

Το ανοικτό άκρο του σωλήνα ήταν προσαρμοσμένο πάνω σε o-ring από teflon το οποίο βρισκόταν σε κοιλότητα κατάλληλα κατασκευασμένης "κεφαλής" από ανοξείδωτο χάλυβα. Για την καλύτερη εφαρμογή και τη βέλτιστη δυνατή αεροστεγή προσαρμογή του σωλήνα του χαλαζία στην κεφαλή, χρησιμοποιήθηκε σύσφιξη ανάλογη με αυτή του γνωστού ultratore. Το τμήμα αυτό του αντιδραστήρα διατηρούταν σε χαμηλή θερμοκρασία (100 °C), με την βοήθεια σωλήνα από ανοξείδωτο χάλυβα, που ήταν συγκολλημένος στην κεφαλή και μέσα στον οποίο διερχόταν συνεχώς ψυχρό νερό.

Η είσοδος και η έξοδος των αντιδρώντων και των προϊόντων γινόταν σε όλες τις περιπτώσεις μέσα από δύο σωλήνες (η διάμετρος των σωλήνων ήταν ίση με 1/8"), οι οποίοι ήταν τοποθετημένοι στην ειδικά κατασκευασμένη κεφαλή από ανοξείδωτο χάλυβα. Στον σωλήνα εισόδου των αντιδρώντων είχε προσαρτηθεί σωλήνας από χαλαζία με τριχοειδή στένωση. Η λειτουργική αξία της στένωσης αυτής ήταν η δημιουργία έντονης τύρβης (πρόσκρουση υπό μορφή jet) των αντιδρώντων πάνω στον καταλύτη. Ο τρόπος αυτός διοχέτευσης των αντιδρώντων βοήθησε στη συνεχή ανάμιξή τους με αποτέλεσμα ο αντιδραστήρας να προσομοιάζεται με αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας και πλήρους ανάμιξης (CSTR). Οι θερμοκρασίες λειτουργίας επέβαλαν τη χρήση χαλαζία, γιατί σωλήνες από ανοξείδωτο χάλυβα ή από κεραμικό υλικό θα δρούσαν καταλυτικά στο εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος.

Ειδικότερα στην περίπτωση του σωλήνα της YSZ η "κεφαλή" συνδέεται με μία μεταλλική βάση μέσω δύο μεταλλικών ράβδων, ώστε να είναι δυνατή η καλή επαφή των εξωτερικών ηλεκτροδίων με τα σύρματα επαφής και κατά συνέπεια να προσφέρεται μία περαιτέρω σύσφιξη του σωλήνα της ζirkονίας ανάμεσα στα δύο μεταλλικά τμήματα. Το εσωτερικό ηλεκτρόδιο (ηλεκτρόδιο εργασίας-καταλύτης) συνδέεται με το υπόλοιπο ηλεκτρικό κύκλωμα με σύρμα Ag τοποθετημένο μέσα σε λεπτό σωλήνα από χαλαζία, ο οποίος στηρίζεται πάνω στην "κεφαλή" με "ultrator fitting" και περνά μέσα από κεντρική δίοδο αυτής καταλήγοντας στο κάτω του άκρο. Το άκρο του σύρματος βρίσκεται σε

εργασίας-καταλύτης) συνδέεται με το υπόλοιπο ηλεκτρικό κύκλωμα με σύρμα Ag τοποθετημένο μέσα σε λεπτό σωλήνα από χαλαζία, ο οποίος στηρίζεται πάνω στην "κεφαλή" με "ultrator fitting" και περνά μέσα από κεντρική δίοδο αυτής καταλήγοντας στο κάτω του άκρο. Το άκρο του σύρματος βρίσκεται σε επαφή με το ηλεκτρόδιο εργασίας και με αυτό τον τρόπο είναι δυνατή η διαβίβαση ηλεκτρικού ρεύματος.



Σχήμα 4.1: Σχηματική απεικόνιση του αντιδραστήρα YSZ

ο καταλύτης. Η απαίτηση αυτή ικανοποιήθηκε από την πορώδη φύση του στρώματος του καταλύτη.

Για την ανάλυση των αντιδρώντων και των προϊόντων χρησιμοποιήθηκε ένας αέριος χρωματογράφος HEWLETT PACKARD 5890 εφοδιασμένος με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (T.C.D.). Ο διαχωρισμός και η ανάλυση των CO_2 , C_2H_4 και C_2H_6 πραγματοποιήθηκε σε μια χρωματογραφική στήλη Poropak Q ενώ τα ελαφρύτερα αέρια CH_4 , CO , O_2 , και N_2 διαχωριζόταν σε μία χρωματογραφική στήλη Molecular Sieve 5A σε θερμοκρασία $60\text{ }^\circ\text{C}$ και με παροχή φέροντος ηλίου ίση με 65 ml/min . Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων γινόταν με τη βοήθεια ενός ολοκληρωτή HEWLETT PACKARD 3395.

Για την διεξαγωγή των ηλεκτρικών μετρήσεων χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορικά βολτόμετρα για την μέτρηση των αναπτυσσόμενων δυναμικών μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και αναφοράς και των ηλεκτροδίων εργασίας και μέτρησης. Για την επιβολή ρευμάτων γαλβανοστατικά χρησιμοποιήθηκε ένας Γαλβανοστάτης-Ποτενσιοστάτης.

Ως ηλεκτρόδιο εργασίας-καταλύτης χρησιμοποιήθηκε ο περοβσκίτης LSCF ο οποίος παρασκευάστηκε με τη μέθοδο EDTA από το πανεπιστήμιο του Twente στην Ολλανδία. Αρχικά ετοιμάστηκαν διαλύματα των νιτρικών αλάτων των μετάλλων που αποτελούν τον περοβσκίτη $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, τα οποία διαλύθηκαν σε απεσταγμένο νερό. Στη συνέχεια και αφού αναμίχθηκαν οι αντίστοιχες στοιχειομετρικές ποσότητες των παραπάνω διαλυμάτων, προστέθηκε διάλυμα αμμωνίας/EDTA για τη συμπλοκοποίηση των κατιόντων των μετάλλων.

Το διάλυμα αναδεύτηκε για αρκετές ώρες μέχρι πλήρους συμπλοκοποίησης σε συνθήκες ήπιας θέρμανσης και στη συνέχεια υπέστη πυρόλυση στους $220\text{ }^\circ\text{C}$ σε ξηραντήρα. Μετά την παραπάνω διαδικασία η λαμβανόμενη σκόνη αλέστηκε για μερικές ώρες σε ακετόνη και μετά την ξήρασή της υπέστη θερμική κατεργασία στους $925\text{ }^\circ\text{C}$ παρουσία αέρα για 12 ώρες. Κατόπιν επαναλήφθηκε η διαδικασία άλεσης. Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων του LSCF προσδιορίστηκε σε ένα αναλυτή μεγέθους σωματιδίων (HORIBA LA- 500 Laser-Diffraction Particle Size Distribution Analyzer). Το

μέσο μέγεθος ήταν ίσο με 2,44 μm και η ειδική επιφάνεια ήταν περίπου ίση με $3 \text{ m}^2/\text{cm}^3$.

Ο τρόπος προετοιμασίας των ηλεκτροδίων της κυψέλης θα περιγραφεί στη συνέχεια. Όπως ήδη αναφέρθηκε, για την παρασκευή του ηλεκτροδίου εργασίας χρησιμοποιήθηκε ο περοβσκίτης $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ (ένα τυπικό μικρογράφημα Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης φαίνεται στο Σχ. 4.2). Αρχικά έγινε η προσθήκη 0,05 gr σκόνης περοβσκίτη και 20 ml αιθυλενογλυκόλης σε ένα βοηθητικό ποτήρι ζέσεως. Στη συνέχεια το διάλυμα θερμάνθηκε υπό σύγχρονη ανάδευση με τη βοήθεια ενός μαγνητικού αναδευτήρα μέχρι να μειωθεί ο όγκος του στο μισό. Το παχύρευστο διάλυμα που προέκυψε εναποτέθηκε (με τη τεχνική της βαφής) στην εσωτερική πλευρά του κυλινδρικού σωλήνα της YSZ σε μορφή λεπτού πορώδους στρώματος, πάχους 5-20 μm και φαινόμενης ειδικής επιφάνειας 2 cm^2 . Το στρώμα του περοβσκίτη έπρεπε να έχει υψηλό πορώδες ώστε η ενεργός καταλυτική επιφάνειά (90 cm^2) του να οδηγεί σε μετρήσιμους ρυθμούς αντίδρασης στις επιθυμητές συνθήκες εργασίας.



Σχήμα 4.2: Τυπικό μικρογράφημα σάρωσης (S.E.M.) της διεπιφάνειας LSCF|YSZ

Η παρασκευή των δύο άλλων ηλεκτροδίων (ηλεκτρόδιο μέτρησης και ηλεκτρόδιο αναφοράς) έγινε με την ίδια τεχνική της εναπόθεσης λεπτών στρωμάτων μεταλλικού αργύρου σε διαλύτη τριτοταγή οξικό βουτυλεστέρα (Engelhard). Η εναπόθεση έγινε στην εξωτερική επιφάνεια του πυθμένα της

YSZ με τη μορφή διαφορετικών στρωμάτων ημικυκλικού σχήματος με γεωμετρικές επιφάνειες ίσες με 1 cm^2 και $0,2 \text{ cm}^2$, για το ηλεκτρόδιο μέτρησης και το ηλεκτρόδιο αναφοράς αντίστοιχα. Ο λόγος των διαφορετικών μεγεθών των δύο ηλεκτροδίων ήταν η κατά το δυνατό μικρότερη πόλωση του ηλεκτροδίου αναφοράς.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί ότι της εναπόθεσης των ηλεκτροδίων στον αντιδραστήρα προηγήθηκε ο καθαρισμός του από την ύπαρξη ακαθαρσιών. Για τον σκοπό αυτό, ο αντιδραστήρας θερμάνθηκε στους 900°C και στη συνέχεια ψύχθηκε στους 25°C . Τέλος εκπλύθηκε με ακετόνη και απιονισμένο νερό. Κατόπιν έγινε η βαφή των ηλεκτροδίων.

Μετά την παρασκευή των ηλεκτροδίων ακολούθησε ξήρανση του σωλήνα και των ηλεκτροδίων στους 120°C για 30 min και αμέσως μετά θέρμανση στους 500°C . Ο σωλήνας παρέμεινε περίπου για δύο ώρες σε αυτή τη θερμοκρασία ώστε να προσκολληθούν όσο το δυνατόν καλύτερα ο περοβσκίτης και οι κρυσταλλίτες του αργύρου στον πυθμένα του σωλήνα της ζirkονίας. Στη συνέχεια έγινε αργή αύξηση της θερμοκρασίας στους 900°C όπου ο σωλήνας παρέμεινε για περίπου μισή ώρα. Η θέρμανση σε αυτή τη θερμοκρασία σταθεροποιεί τον καταλύτη, προετοιμάζοντάς τον να λειτουργήσει σταθερά σε συνθήκες αντίδρασης αφού έχει υποστεί πρώτα, σε κάποιο βαθμό, πυροσυσσωμάτωση.

Τέλος, η θέρμανση του αντιδραστήρα έγινε με τοποθέτησή του μέχρι το ύψος της "κεφαλής" σε κυλινδρικό κάθετο φούρνο, που είχε ρυθμιζόμενο τροφοδοτικό τάσης. Για την ρύθμιση της θερμοκρασίας χρησιμοποιήθηκε ψηφιακός ρυθμιστής, ενώ η μέτρησή της έγινε με τη βοήθεια θερμοστοιχείου τύπου K που βρισκόταν εξωτερικά σε επαφή με το πυθμένα του σωλήνα-αντιδραστήρα στο ύψος του καταλύτη.

Σε όλα τα στάδια επιλέχθηκε αργός ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας (περίπου $200^\circ\text{C}/\text{h}$) για την αποφυγή των ακόλουθων περιπτώσεων:

- α) πιθανής θραύσης του κεραμικού σωλήνα της ζirkονίας,
- β) σχηματισμού σχισμών στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων και
- γ) τήξης των κρυσταλλινών του αργύρου.

Για την επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων, που παρουσιάζονται στην συνέχεια κάθε μέτρηση έλαβε χώρα τουλάχιστο δύο φορές. Οι διαφορές που

παρατηρήθηκαν ήταν μικρότερες από 3%. Επίσης, σε πολλές περιπτώσεις, λόγω της πειραματικής διαδικασίας η οποία ακολουθήθηκε, πολλά μεμονωμένα σημεία επαληθεύονταν σε μετέπειτα πειραματικές μετρήσεις.

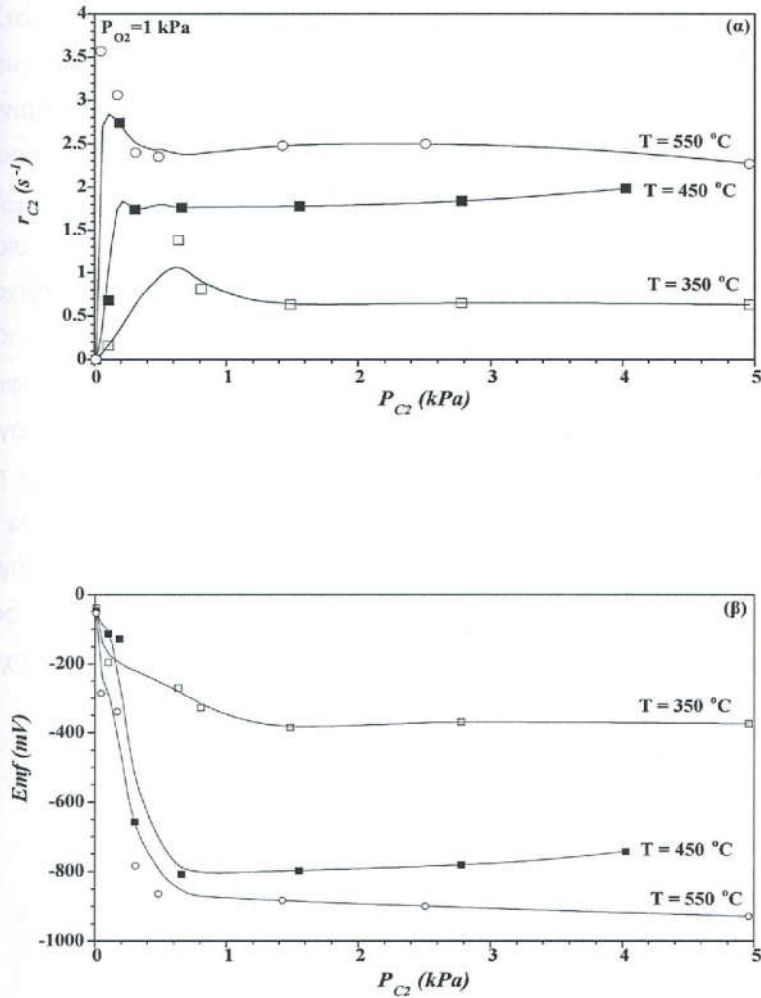
4.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.4.1 Κινητικές μετρήσεις της οξειδωσης του αιθυλενίου σε ανοικτό κύκλωμα ($I=0$)

Για να κατανοηθεί η επίδραση της ηλεκτροχημικής άντλησης των ιόντων O^{2-} στην κινητική της οξειδωσης του C_2H_4 στον καταλύτη περοβοσκίτη της μορφής LSCF, είναι σημαντικό να διερευνηθεί αρχικά η κινητική συμπεριφορά σε ανοικτό κύκλωμα. Συνεπώς, μελετήθηκε αρχικά η πλήρης οξειδωση του αιθυλενίου σε θερμοκρασίες από 350 έως 550 °C και σε ατμοσφαιρική πίεση.

Ο συγκεκριμένος καταλύτης, που χρησιμοποιείται πρώτη φορά για τη μελέτη της συγκεκριμένης αντίδρασης, χρησιμοποιήθηκε για δύο κυρίως λόγους. Ο πρώτος αφορά στην υψηλή καταλυτική ενεργότητα που εμφανίζει κατά την καύση των υδρογονανθράκων, ενώ ο δεύτερος οφείλεται στην υψηλή αγωγιμότητα του, γεγονός το οποίο συνιστά την χρήση του ως ηλεκτρόδιο σε αντιδραστήρες κελιά στερεών ηλεκτρολυτών.

Στα Σχ. 4.3α και 4.3β απεικονίζεται η εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης, r_{C_2} , και του δυναμικού του καταλύτη, e_{mf} , από την μερική πίεση του αιθυλενίου P_{C_2} για θερμοκρασίες μεταξύ 350 και 550 °C. Η μερική πίεση του οξυγόνου στην έξοδο, P_{O_2} , διατηρήθηκε σταθερή και ίση με 1 kPa. Στις συνθήκες αυτές τα κύρια προϊόντα τα οποία παράγονται είναι αυτά της πλήρους οξειδωσης, δηλαδή CO_2 και H_2O . Σε όλες τις μετρήσεις δεν παρατηρήθηκε παραγωγή αιθυλενοξειδίου.



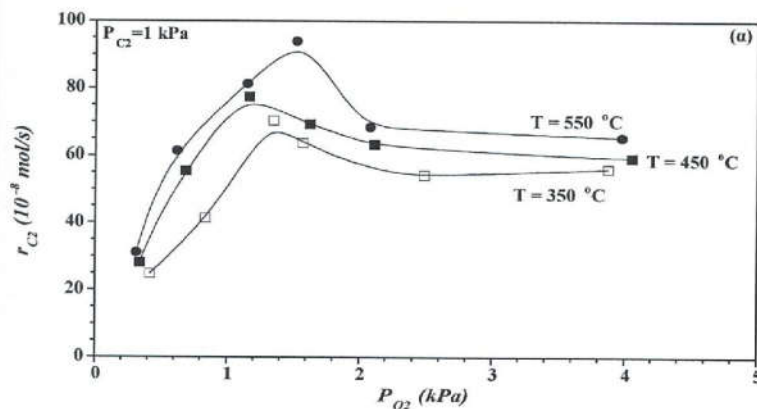
Σχήμα 4.3: α) Επίδραση της P_{C_2} στον ρυθμό κατανάλωσης αιθυλενίου, r_{C_2} . β) Επίδραση της P_{C_2} στον δυναμικό ανοικτού κυκλώματος του καταλύτη, emf , ($P_{O_2} = 1$ kPa, $T = 350, 450, 550$ °C)

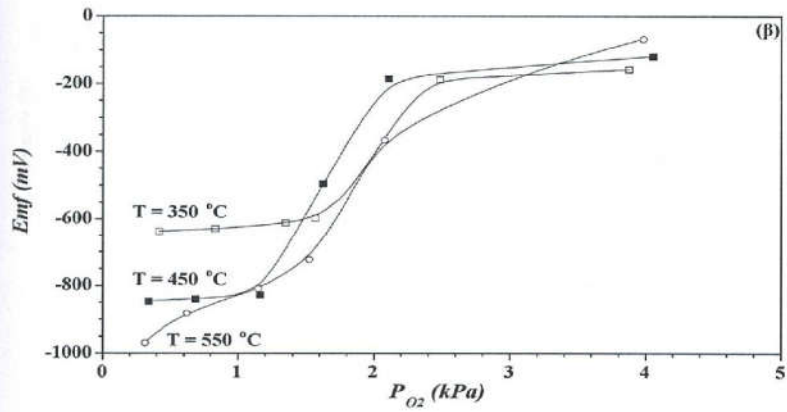
Στο Σχ. 4.3α διαπιστώνεται ότι σε πολύ χαμηλές μερικές πιέσεις αιθυλενίου, P_{C_2} , ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνει δραματικά φθάνοντας σε μία μέγιστη τιμή και κατόπιν ελατώνεται. Οι αντίστοιχες τιμές του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος, emf , (Σχ. 4.3β) φαίνεται να ακολουθούν τον αντίθετο δρόμο, δηλαδή μία απότομη μείωση σε χαμηλές τιμές της μερικής πίεσης του

αιθυλενίου, P_{C_2} , ακολουθούμενες από μία πιο ομαλή πτώση μέχρι να προσεγγίσουν την ισορροπία.

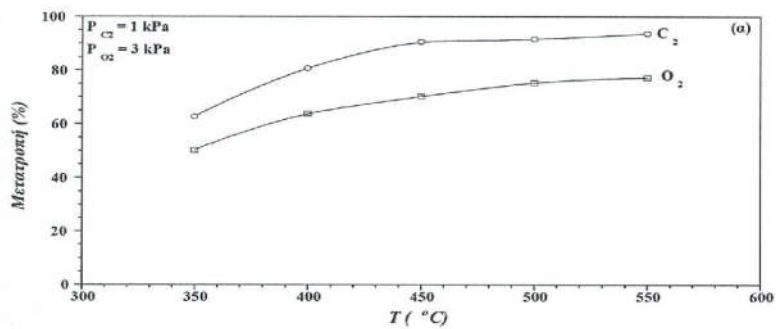
Στο Σχ. 4.4 απεικονίζεται η επίδραση της μερικής πίεσης του οξυγόνου, P_{O_2} , στον ρυθμό κατανάλωσης του αιθυλενίου, r_{C_2} , (Σχ. 4.4α) και στο δυναμικό ανοικτού κυκλώματος του καταλύτη (Σχ. 4.4β) σε τρεις θερμοκρασίες (350, 450, 550 °C) διατηρώντας σταθερή την μερική πίεση του C_2H_4 , P_{C_2} , στην έξοδο του αντιδραστήρα ίση με 1 kPa. Η συμπεριφορά κατά την οποία ο ρυθμός αυξάνεται δραματικά και κατόπιν μέσω μίας μέγιστης τιμής αρχίζει να μειώνεται, παρατηρήθηκε σε όλες τις θερμοκρασίες.

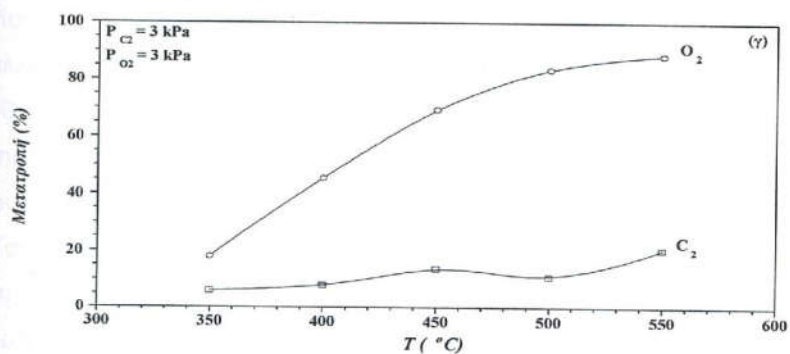
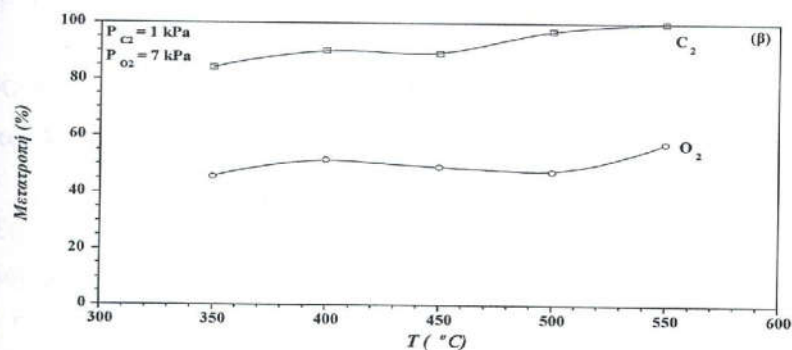
Οι αντίστοιχες τιμές του emf ακολουθούν την αναμενόμενη συμπεριφορά, δηλαδή μία βαθμιαία αύξηση, με αύξηση της μερικής πίεσης του οξυγόνου, P_{O_2} , με τάση να προσεγγιστεί η τιμή που προβλέπεται από την εξίσωση του Nernst για θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ της αέριας φάσης και του ροφημένου οξυγόνου. Παρατηρείται ότι σε χαμηλές μερικές πιέσεις του οξυγόνου (αναγωγικές συνθήκες) η κινητική της αντίδρασης είναι πρώτης τάξης ως προς τη συγκέντρωση του οξυγόνου ενώ σε περίσσεια οξυγόνου η αντίστοιχη εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης είναι μηδενικής τάξης.





Σχήμα 4.4: α) Επίδραση της P_{O_2} στον ρυθμό κατανάλωσης αιθυλενίου, r_{C_2} . β) Επίδραση της P_{O_2} στον δυναμικό ανοικτού κυκλώματος του καταλύτη, emf , ($P_{C_2} = 1$ kPa, $T = 350, 450, 550$ °C)





Σχήμα 4.5: Επίδραση της θερμοκρασίας, T , στην μετατροπή του αιθυλενίου, C_2H_4 , και του οξυγόνου, O_2 : α) Στοιχειομετρικές συνθήκες $P_{C_2} = 1 \text{ kPa}$, $P_{O_2} = 3 \text{ kPa}$, β) Οξειδωτικές συνθήκες $P_{C_2} = 1 \text{ kPa}$, $P_{O_2} = 7 \text{ kPa}$, γ) Αναγωγικές συνθήκες $P_{C_2} = 3 \text{ kPa}$, $P_{O_2} = 3 \text{ kPa}$

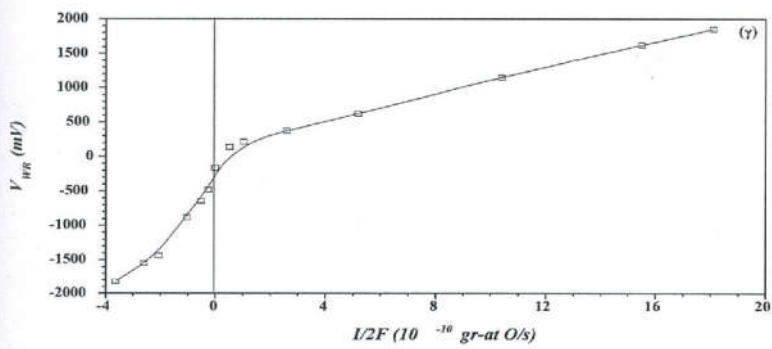
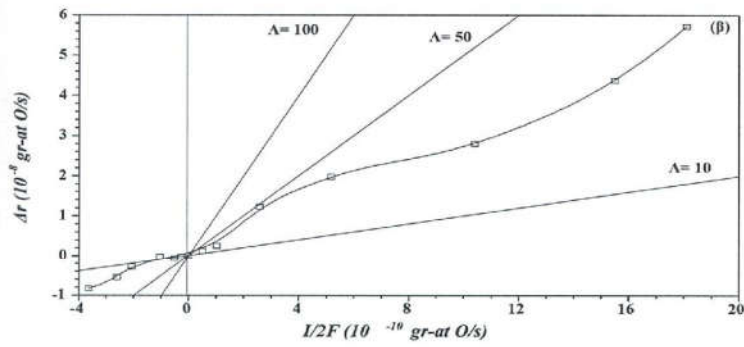
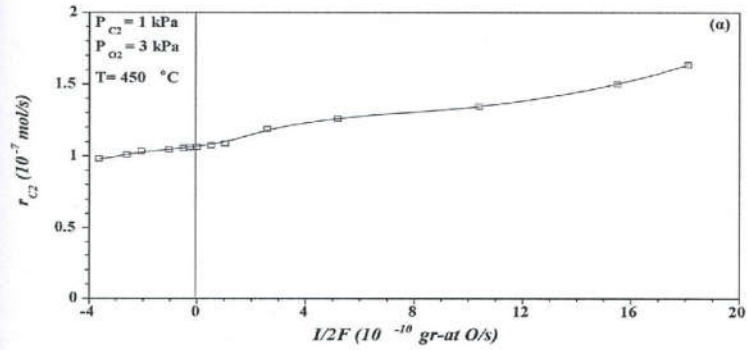
Τέλος, για να διερευνηθεί η καταλυτική ενεργότητα του περοβσκήτη LSCF, μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στην μετατροπή τόσο του C_2H_4 όσο και του O_2 σε στοιχειομετρικές (Σχ. 4.5α) οξειδωτικές (Σχ. 4.5β) και αναγωγικές (Σχ. 4.5γ) συνθήκες. Όπως ήταν αναμενόμενο η μετατροπή τόσο του αιθυλενίου όσο και του οξυγόνου αυξάνει με αύξηση της θερμοκρασίας. Γενικά η μετατροπή του C_2H_4 είναι υψηλότερη από αυτή του οξυγόνου και ιδιαίτερα σε ισχυρά οξειδωτικές συνθήκες μπορεί να φθάσει και το 100%. Συγκεκριμένα, σε στοιχειομετρική αναλογία (Σχ. 4.5α) η μετατροπή ακόμα και σε θερμοκρασία 350 °C είναι 50%. Σε αναγωγικές συνθήκες (Σχ. 4.5β) η

μετατροπή του αιθυλενίου παραμένει χαμηλή σε όλο σχεδόν το θερμοκρασιακό εύρος (350-550 °C) και κυμαίνεται από 10 έως 20%.

4.4.2 Κινητικές μετρήσεις της οξειδωσης του αιθυλενίου σε κλειστό κύκλωμα ($I \neq 0$)

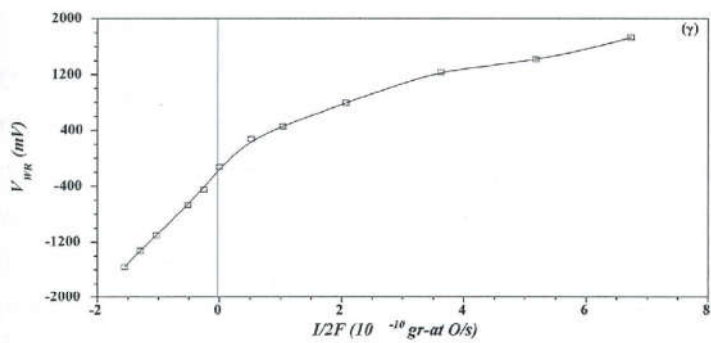
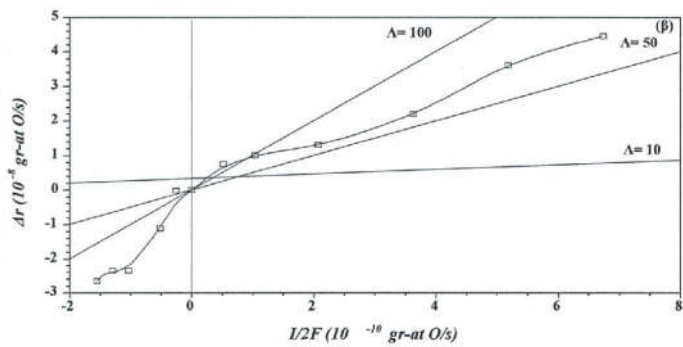
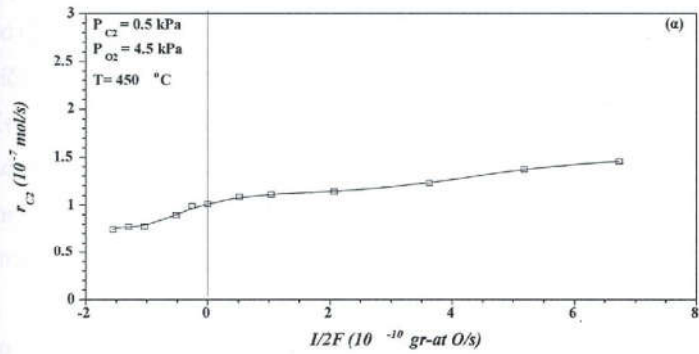
Στα Σχ. 4.6α, 4.8β και 4.6γ, απεικονίζεται η επίδραση του επιβαλλόμενου ρεύματος, I , προς ή από την καταλυτική επιφάνεια (διαβίβαση θετικού ή αρνητικού ρεύματος αντίστοιχα) στον ρυθμό κατανάλωσης του αιθυλενίου, r_{C_2} , στην μεταβολή του καταλυτικού ρυθμού, Δr , και στο δυναμικό του καταλύτη αντίστοιχα. Χρησιμοποιήθηκε αρχικά στοιχειομετρικός λόγος αιθυλενίου προς οξυγόνο ($P_{C_2} = 1 \text{ kPa}$, $P_{O_2} = 3 \text{ kPa}$) σε θερμοκρασία $T = 450 \text{ }^\circ\text{C}$. Η αλλαγή στον καταλυτικό ρυθμό, Δr , επιλέχθηκε να εκφραστεί ως προς τον ρυθμό κατανάλωσης του ατομικού οξυγόνου, έτσι ώστε να είναι συγκρίσιμος με τον ρυθμό μεταφοράς των ιόντων οξυγόνου της μορφής O^{2-} διαμέσου του στερεού ηλεκτρολύτη, ο οποίος ισούται με $I/2F$.

Τα κύρια προϊόντα που παράχθηκαν ήταν αυτά της πλήρους οξειδωσης, δεν σημειώθηκε συνεπώς καμία αλλαγή στην εκλεκτικότητα των προϊόντων κατά την επιβολή του ρεύματος όπως παρατηρήθηκε σε παλαιότερες εργασίες. Η ηλεκτροχημική άντληση των ιόντων οξυγόνου βρέθηκε να επηρεάζει σημαντικά την αντίδραση. Όπως φαίνεται στο Σχ. 4.6α, ο ρυθμός κατανάλωσης του αιθυλενίου αυξάνει με αύξηση του επιβαλλόμενου ρεύματος. Κατά την διαβίβαση αρνητικών ρευμάτων, ο ρυθμός της αντίδρασης μειωνόταν με αύξηση του ρυθμού άντλησης.



Σχήμα 4.6: Επίδραση της ηλεκτροχημικής άντλησης των ιόντων οξυγόνου:

α) στον ρυθμό κατανάλωσης αιθυλενίου, r_{C_2} , β) στην μεταβολή του καταλυτικού ρυθμού, Δr , γ) στον δυναμικό του καταλύτη, V_{WR} , ($P_{C_2}=1$ kPa, $P_{O_2}=3$ kPa, $T=450$ °C)



Σχήμα 4.7: Επίδραση της ηλεκτροχημικής άντλησης των ιόντων οξειγόνου:

α) στον ρυθμό κατανάλωσης αιθυλενίου, r_{C_2} , β) στη μεταβολή του καταλυτικού ρυθμού, Δr , γ) στο δυναμικό του καταλύτη ($P_{O_2}=0,5$ kPa, $P_{O_2}=4,5$ kPa, $T=450$ °C)

Η επίδραση που είχε η επιβολή του ρεύματος ήταν της ίδιας τάξης μεγέθους τόσο για θετική όσο και για αρνητική επιβολή ρεύματος. Οι τιμές του συντελεστή ενίσχυσης, Λ , που αποτελεί ένα μέτρο του φαινομένου NEMCA απεικονίζονται στο Σχ. 4.6β.

Στα Σχ. 4.7α, 4.7β και 4.7γ απεικονίζεται και πάλι η επίδραση του επιβαλλόμενου ρεύματος, I , στον ρυθμό της αντίδρασης, r_{C_2} , στην αλλαγή του καταλυτικού ρυθμού, Δr , και στο δυναμικό του καταλύτη, V_{WR} , αντίστοιχα, για οξειδωτικές συνθήκες ($P_{C_2} = 0,5 \text{ kPa}$, $P_{O_2} = 4,5 \text{ kPa}$), σε θερμοκρασία $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Επίσης, και σε αυτή την περίπτωση τα μόνα προϊόντα τα οποία παρατηρήθηκαν ήταν αυτά της πλήρους οξειδωσης.

Η επιβολή θετικού ρεύματος, όπως φαίνεται προκαλεί μία αύξηση στον ρυθμό της κατανάλωσης του αιθυλενίου ενώ η επιβολή αρνητικού ρεύματος έχει την αντίθετη επίδραση (Σχ. 4.7α), δηλαδή ελάττωση του ρυθμού της αντίδρασης σε σχέση με εκείνον που ισχύει στην περίπτωση ανοικτού κυκλώματος. Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι, σε οξειδωτικές συνθήκες, οι τιμές του συντελεστή ενίσχυσης, Λ , είναι υψηλότερες από τις αντίστοιχες τιμές σε στοιχειομετρικές συνθήκες (Σχ. 4.6β) και ποικίλουν από 50 μέχρι 100 για $I > 0$ ενώ γίνονται υψηλότερες από 100 για $I < 0$.

4.5 ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Όσον αφορά στις κινητικές μετρήσεις σε ανοικτό κύκλωμα διαπιστώθηκε (Σχ. 4.5α, 4.6α) ότι σε χαμηλές μερικές πιέσεις του αιθυλενίου, όπου η κάλυψη του οξυγόνου είναι κοντά στην μονάδα, ο ρυθμός της αντίδρασης είναι πρώτης τάξης ως προς το αιθυλένιο και μηδενικής τάξης ως προς τη μερική πίεση του οξυγόνου. Στην περιοχή των υψηλών μερικών πιέσεων του αιθυλενίου, όπου η κάλυψη του οξυγόνου είναι μηδενική, η κινητική της αντίδρασης είναι μηδενικής τάξης ως προς το αιθυλένιο και πρώτης τάξης ως προς τη μερική πίεση του οξυγόνου. Στην περίπτωση όμως ισομοριακών μιγμάτων εμφανίζεται ένα μέγιστο το οποίο ίσως οφείλεται στην ανταγωνιστική ρόφηση του οξυγόνου με το αιθυλένιο στα ενεργά κέντρα του καταλύτη.

Η κινητική της αντίδρασης είναι δυνατό να περιγραφεί από ένα μηχανισμό Langmuir - Hinshelwood όπου τόσο το οξυγόνο όσο και το αιθυλένιο αντιδρούν στην προσροφημένη τους κατάσταση και η ταχύτητα της αντίδρασης καθορίζεται από τον αριθμό των ζευγών ανομοίων μορίων, που είναι προσροφημένα σε γειτονικά ενεργά κέντρα. Συνεπώς, μία προτεινόμενη εξίσωση του ρυθμού η οποία πιθανώς να περιγράφει τα πειραματικά αποτελέσματα είναι η ακόλουθη:

$$r_{C_2} = \frac{KK_{C_2}K_O P_{C_2} P_{O_2}}{(1 + K_{C_2} P_{C_2} + K_O P_{O_2})^2} \quad (4.1)$$

όπου K , K_O και K_{C_2} είναι κινητικές σταθερές του ρυθμού. Από φυσικής άποψης, η κινητική σταθερά K εκφράζει την αντίδραση του ατομικά ροφημένου οξυγόνου με το ροφημένο αιθυλένιο για τον σχηματισμό προϊόντων πλήρους οξειδωσης, ενώ οι κινητικές σταθερές K_O και K_{C_2} αντιστοιχούν στην ρόφηση του αερίου μοριακού οξυγόνου και του αερίου αιθυλενίου σε ένα κενό ενεργό κέντρο. Οι Cant and Hall μελετώντας την ίδια αντίδραση πάνω σε φορέα SiO_2 στους $100^\circ C$, για μερικές πιέσεις αιθυλενίου και οξυγόνου από 3-80 Torr και 10-150 Torr, πρότειναν τον ίδιο τύπο μηχανισμού (Langmuir - Hinshelwood) για την διεξαγωγή της αντίδρασης.

Μία άλλη πιθανή εξήγηση η οποία μπορεί να δοθεί για την εμφάνιση του μεγίστου είναι ίσως η αλλαγή της οξειδωτικής κατάστασης του καταλύτη - ηλεκτροδίου εργασίας, η οποία εξαρτάται από την θερμοκρασία και από τις μερικές πιέσεις του οξυγόνου και του αιθυλενίου. Συνεπώς, αυτή η αλλαγή που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του περοβσκήτη ίσως οδηγεί στη μείωση της καταλυτικής του ενεργότητας και κατά συνέπεια στη μείωση του ρυθμού κατανάλωσης του αιθυλενίου.

Στην περίπτωση αναγωγικών συνθηκών ($P_{C_2} \gg P_{O_2}$) η κάλυψη του χημειοροφημένου ατομικά οξυγόνου είναι πολύ μικρή και έτσι η ρόφηση του οξυγόνου είναι δυνατό να θεωρηθεί ότι αποτελεί το ρυθμορυθμιστικό βήμα. Στην περίπτωση αυτή ο ρυθμός της αντίδρασης είναι δυνατό να περιγραφεί ως εξής:

$$r_{C_2} = K_o P_{O_2} \theta_x \quad (4.2)$$

όπου με θ_x συμβολίζεται το κλάσμα των ελεύθερων ενεργών κέντρων. Αν τώρα θεωρηθεί ότι το αιθυλενίο ροφάται ασθενώς και ότι όπως προαναφέρθηκε η κάλυψη του οξυγόνου είναι μηδενική, τότε το κλάσμα των ελεύθερων ενεργών κέντρων ισούται με 1. Συνεπώς η εξίσωση (4.2) γίνεται:

$$r_{C_2} = K_o P_{O_2} \quad (4.3)$$

Η εξίσωση (4.3) όπως είναι φανερό περιγράφει ικανοποιητικά τα αποτελέσματα στην περιοχή των υψηλών μερικών πιέσεων του αιθυλενίου. Παρόμοια, σε ισχυρά οξειδωτικές συνθήκες ($P_{C_2} \ll P_{O_2}$), η κάλυψη του οξυγόνου είναι κοντά στην μονάδα και έτσι τώρα η αντίδραση μεταξύ του χημειοροφημένου οξυγόνου και του ασθενώς ροφημένου αιθυλενίου αποτελεί το ρυθμορυθμιστικό βήμα. Συνεπώς, ο ρυθμός της αντίδρασης, r_{C_2} , γίνεται ισοδύναμος με:

$$r_{C_2} = K\theta_o\theta_{C_2} = K\theta_{C_2} = \frac{KK_{C_2}P_{C_2}}{K_oP_{O_2}} \quad (4.4)$$

όπου θ_o , θ_{C_2} η κάλυψη του οξυγόνου και του αιθυλενίου στην καταλυτική επιφάνεια, αντίστοιχα.

Στο Σχ. 4.7 είναι φανερό ότι ο περοβσκίτης LSCF αποτελεί ένα πολύ ενεργό καταλύτη για την πλήρη οξείδωση του αιθυλενίου. Παρατηρείται ότι η μετατροπή του αιθυλενίου είναι μεγαλύτερη από 70% σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών τόσο για αναγωγικές όσο και για στοιχειομετρικές συνθήκες. Στην περίπτωση των αναγωγικών συνθηκών όπου το οξυγόνο αποτελεί το περιοριστικό αντιδρόν η μετατροπή του αιθυλενίου είναι περιορισμένη και δεν ξεπερνά το 30%. Διαπιστώνεται, λοιπόν ότι ο περοβσκίτης αποτελεί όντως ένα πολύ ενεργό καταλύτη για την πλήρη οξείδωση του αιθυλενίου και συνεπώς είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί στους καταλυτικούς μετατροπείς των αυτοκινήτων.

Πίνακας 4.2: Σύγκριση της καταλυτικής ενεργότητας του LSCF και του Pt

Καταλύτης	Αναφορά	Οξειδωτικές r_{C_2} (S^{-1})	Αναγωγικές r_{C_2} (S^{-1})	Στοιχ/τρικές r_{C_2} (S^{-1})
Pt/YSZ	[60]	6	1,9	5
LSCF/YSZ	Εργασία	2	1,8	1,9

Στον Πίνακα 4.2 πραγματοποιείται μία σύγκριση του παρόντος καταλυτικού συστήματος LSCF/YSZ και του συστήματος Pt/YSZ για την αντίδραση οξειδωσης του αιθυλενίου σε οξειδωτικές, στοιχειομετρικές και αναγωγικές συνθήκες σε θερμοκρασία 450 °C. Είναι εμφανές ότι οι δύο καταλύτες, LSCF και Pt, παρουσιάζουν συγκρίσιμη καταλυτική ενεργότητα, γεγονός το οποίο καθιστά τον LSCF πιθανό υποψήφιο για τους καταλυτικούς μετατροπείς των αυτοκινήτων.

Στα Σχ. 4.6 και 4.7 απεικονίζεται η επίδραση του επιβαλλόμενου ρεύματος, I , προς και από την καταλυτική επιφάνεια (εφαρμογή θετικών ή αρνητικών ρευμάτων, αντίστοιχα) στον ρυθμό κατανάλωσης του αιθυλενίου, στην μεταβολή του καταλυτικού ρυθμού και στο δυναμικό του καταλύτη σε στοιχειομετρικές και οξειδωτικές συνθήκες, αντίστοιχα. Είναι εμφανής η σημαντική επίδραση που έχει η επιβολή του ρεύματος και κατά συνέπεια η ηλεκτροχημική άντληση των ιόντων οξυγόνου στην αντίδραση. Ο ρυθμός της οξειδωσης του αιθυλενίου αυξάνει καθώς αυξάνει η επιβολή ρεύματος, ενώ μειώνεται αντλώντας ιόντα οξυγόνου από την καταλυτική επιφάνεια (περίπτωση επιβολής αρνητικών ρευμάτων). Επίσης, οι τιμές του συντελεστή ενίσχυσης, Λ , είναι υψηλότερες σε οξειδωτικές παρά σε στοιχειομετρικές συνθήκες όπως διαπιστώθηκε σε πολλές μέχρι τώρα μελέτες.

Αυτή η σημαντική επίδραση είναι δυνατό να αποδοθεί στην μετακίνηση των ιόντων οξυγόνου, που σχηματίζονται στην τριεπιφάνεια (ηλεκτροδίου|στερεού ηλεκτρολύτη|αέριας φάσης) μέσω της ηλεκτροχημικής άντλησης, σε ολόκληρη την καταλυτική επιφάνεια του περοβσκίτη. Αυτή η μετακίνηση των ιόντων οξυγόνου συνοδεύεται από ένα ταυτόχρονο σχηματισμό επιφανειακών διπόλων. Με τον τρόπο αυτό δημιουργείται μία ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα στην καταλυτική επιφάνεια η οποία αυξάνει το έργο εξόδου του μετάλλου επηρεάζοντας την ισχύ των χημειοροφημένων δεσμών, όπως το δεσμό του χημειοροφημένου οξυγόνου με τον καταλύτη. Αυτή η μεταβολή στην ισχύ του δεσμού οδηγεί ουσιαστικά και στην μείωση

της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης και κατά συνέπεια στην ενίσχυση του καταλυτικού ρυθμού.

Είναι γνωστό ότι η αντίδραση της καταλυτικής οξειδωσης του αιθυλενίου είναι μία ηλεκτρόφοβη αντίδραση οπότε η ηλεκτροχημική άντληση των ιόντων οξυγόνου προς την καταλυτική επιφάνεια οδηγεί σε αύξηση του έργου εξόδου του καταλύτη εξασθενώντας το δεσμό του καταλύτη με το χημειοροφημένο οξυγόνο. Συνεπώς, η αύξηση στο έργο εξόδου του καταλύτη οδηγεί σε μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης, η οποία ουσιαστικά οφείλεται στην εξασθένηση του δεσμού του καταλύτη με το οξυγόνο. Συνεπώς, αυτή η μείωση στην ενέργεια ενεργοποίησης έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του καταλυτικού ρυθμού κατά την επιβολή του ηλεκτρικού ρεύματος. Στην περίπτωση κατά την οποία επιβάλλεται αρνητικό ρεύμα (μείωση του έργου εξόδου), η ενέργεια ενεργοποίησης αυξάνει, μειώνοντας με τον τρόπο αυτό τον καταλυτικό ρυθμό σε σχέση με τον ρυθμό που ισχύει σε ανοικτό κύκλωμα.

Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι ενώ η ηλεκτροχημική άντληση των ιόντων οξυγόνου, O^{2-} , επηρεάζει σημαντικά τον ρυθμό της αντίδρασης τόσο σε οξειδωτικές όσο και σε στοιχειομετρικές συνθήκες δεν έχει καμία επίδραση στον ρυθμό σε αναγωγικές συνθήκες. Αυτή η διαφορά υποδηλώνει ότι η ηλεκτροχημική άντληση των ιόντων O^{2-} δεν επηρεάζει τον μηχανισμό της αντίδρασης, αλλά επηρεάζει σημαντικά την κινητική σταθερά K της αντίδρασης μεταξύ του αιθυλενίου και του ατομικά χημειοροφημένου οξυγόνου. Συνεπώς, η εμφάνιση του φαινομένου NEMCA δεν μεταβάλλει τον μηχανισμό της αντίδρασης, αλλά αυξάνει την κινητική σταθερά, K . Όταν η κινητική σταθερά, K , γίνεται αρκετά μεγάλη τότε η ηλεκτροχημική άντληση προκαλεί μία αλλαγή στο ρυθμορυθμιστικό βήμα, δηλαδή η ρόφηση του οξυγόνου αποτελεί το ρυθμορυθμιστικό βήμα ακόμα και σε οξειδωτικές συνθήκες.

Επίσης, η αμελητέα επίδραση που παρουσιάζει η ηλεκτροχημική άντληση του οξυγόνου στον ρυθμό της αντίδρασης σε αναγωγικές συνθήκες είναι πιθανό να οφείλεται στην ανταγωνιστικότητα των φαινομένων ρόφησης του αιθυλενίου και μετακίνησης των ιόντων οξυγόνου στην καταλυτική επιφάνεια. Το πρόβλημα της ανταγωνιστικότητας των δύο φαινομένων ίσως

εμφανίζεται σε χαμηλότερο βαθμό και στην περίπτωση των στοιχειομετρικών συνθηκών και για το λόγο αυτό οι τιμές του Λ είναι υψηλότερες στην περίπτωση των οξειδωτικών συνθηκών.

Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό του φαινομένου NEMCA είναι ότι για οποιαδήποτε αντίδραση, είναι δυνατό να προβλεφθεί η τάξη μεγέθους του συντελεστή ενίσχυσης, $|\Lambda|$, με την βοήθεια της εξίσωσης:

$$\Lambda = \frac{2Fr_0}{I_0} \quad (4.5)$$

όπου r_0 είναι ο καταλυτικός ρυθμός σε ανοικτό κύκλωμα και I_0 είναι η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής της διεπιφάνειας καταλύτη/στερεού ηλεκτρολύτη που κυμαίνεται μεταξύ 0,5-1 mA. Στην παρούσα εργασία σε θερμοκρασία 450 °C ο ρυθμός της αντίδρασης βρέθηκε ίσος με $r_0 = 3 \times 10^{-7}$ mol O/s. Είναι συνεπώς δυνατό να υπολογιστεί η θεωρητική τιμή του συντελεστή $|\Lambda|$, η οποία και βρέθηκε πράγματι μεταξύ 50-100, όπως διαπιστώθηκε και στα πειραματικά αποτελέσματα.

Ο Πίνακας 4.3 περιέχει ηλεκτροκαταλυτικά αποτελέσματα της αντίδρασης οξείδωσης του αιθυλενίου σε διάφορους καταλύτες. Είναι φανερό ότι ο περοβσκίτης LSCF συγκρινόμενος με τους άλλους μεταλλικούς καταλύτες εμφανίζει χαμηλότερες τιμές του συντελεστή ενίσχυσης, Λ . Η παραπάνω συμπεριφορά ίσως οφείλεται στην δυσκολία των ιόντων οξυγόνου να μετατίθενται πάνω στην επιφάνεια του περοβσκίτη, γεγονός το οποίο συνεπάγεται την μειωμένη επίδραση της επιβολής του ρεύματος στην αύξηση του έργου εξόδου του καταλύτη και κατά συνέπεια στην ελάττωση της ενέργειας ενεργοποίησης του δεσμού του χημειοροφημένου οξυγόνου με τον καταλύτη.

Στον Πίνακα 4.3 επίσης περιέχονται αποτελέσματα του ίδιου καταλύτη για την αντίδραση της οξείδωσης του μεθανίου. Οι τιμές του συντελεστή ενίσχυσης, Λ , είναι 2 τάξεις μεγέθους υψηλότερες στην περίπτωση της αντίδρασης οξείδωσης του αιθυλενίου. Αυτή η διαφορά είναι δυνατό να αποδοθεί αρχικά στις διαφορετικές θερμοκρασίες λειτουργίας, δηλαδή 300-400 °C χαμηλότερες από αυτές που επικρατούσαν κατά την αντίδραση

οξειδωσης του μεθανίου. Το παραπάνω υποδηλώνει ότι η διεπιφάνεια καταλύτη/στερεού ηλεκτρολύτη είναι περισσότερο πολωμένη (χαμηλότερες τιμές I_0). Τέλος, εκτός από τα στοιχειώδη βήματα της αντίδρασης που διεξάγονται στην καταλυτική επιφάνεια, η οξειδωση του μεθανίου περιλαμβάνει και μη-καταλυτικές αντιδράσεις, οι οποίες λαμβάνουν χώρα στην αέρια φάση, και κατά συνέπεια δεν αναμένεται η ηλεκτροχημική άντληση των ιόντων οξυγόνου να επιδρά σε αυτά τα βήματα της αντίδρασης.

Πίνακας 4.3: Συγκριτικά ηλεκτροκαταλυτικά αποτελέσματα

Αντιδρώντα	Καταλύτης	Ηλεκτρολύτης	T (°C)	Λ
C ₂ H ₄ , O ₂	Pt	YSZ (O ²⁻)	260-450	3 x 10 ⁵
C ₂ H ₄ , O ₂	Rh	YSZ (O ²⁻)	250-400	5 x 10 ⁴
C ₂ H ₄ , O ₂	IrO ₂	YSZ (O ²⁻)	350-400	200
C ₂ H ₄ , O ₂	Pt	β''-Al ₂ O ₃ (Na ⁺)	180-300	5 x 10 ⁴
C ₂ H ₄ , O ₂	Pt	TiO ₂ (TiO _x ⁺ , O ²⁻)	450-600	5 x 10 ³
C ₂ H ₄ , O ₂	LSCF	YSZ (O ²⁻)	350-550	100
CH ₄ , O ₂	LSCF	YSZ (O ²⁻)	700-800	1

4.6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Όσον αφορά τις ηλεκτροκινητικές μετρήσεις οι οποίες πραγματοποιήθηκαν στην τριεπιφάνεια αέριας φάσης/ στερεού ηλεκτρολύτη/ ηλεκτροδίου μελετήθηκε ο μηχανισμός της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου και βρέθηκε ότι το στάδιο το οποίο καθορίζει τον συνολικό ρυθμό, είναι εκείνο της επιφανειακής διάχυσης του οξυγόνου πάνω στην καταλυτική επιφάνεια του περοβσκίτη προς την τριεπιφάνεια.

Οι κινητικές μετρήσεις ανοικτού κυκλώματος της αντίδρασης οξειδωσης του αιθυλενίου έδειξαν ότι στις συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και μερικών πιέσεων, η αντίδραση προχωράει με κινητική τύπου Langmuir - Hinshelwood. Ο καταλύτης ο οποίος χρησιμοποιήθηκε, παρουσιάζει υψηλή καταλυτική ενεργότητα, συγκρίσιμη με τους έως τώρα χρησιμοποιούμενους καταλύτες (Pt) και είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί

στους καταλυτικούς μετατροπείς των αυτοκινήτων. Τέλος, όσον αφορά τις κινητικές μετρήσεις κλειστού κυκλώματος η ηλεκτροχημική άντληση των ιόντων οξυγόνου φάνηκε ότι επηρεάζει σημαντικά τον καταλυτικό ρυθμό της αντίδρασης τόσο σε στοιχειομετρικές όσο και σε οξειδωτικές συνθήκες, ενώ η επίδραση είναι αμελητέα σε συστάσεις πλούσιες σε καύσιμο (αιθυλένιο).

ΕΝΟΤΗΤΑ 5:

ΤΙ ΕΙΝΑΙ ΟΙ ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

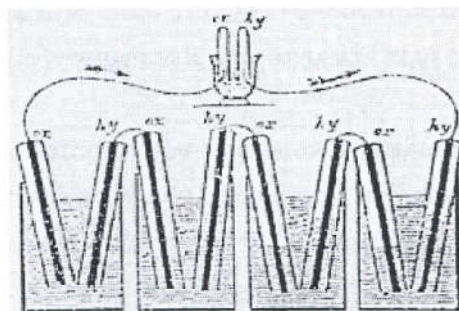
5.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΤΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Τα πρώτα 120 χρόνια

Στοιχεία για την ιστορία των κυψελών καυσίμου μπορούμε να βρούμε από τον δέκατο ένατο αιώνα, στην εργασία του Ουαλού δικαστή και επιστήμονα, Sir William Robert Grove. Τα πειράματά του το 1839 στην ηλεκτρόλυση – δηλ. τη χρήση της ηλεκτρικής ενέργειας για το διαχωρισμό του νερού στα συστατικά του, το υδρογόνο και το οξυγόνο - οδήγησαν στην πρώτη αναφορά μιας συσκευής που θα ονομαζόταν αργότερα κυψέλη καυσίμου.

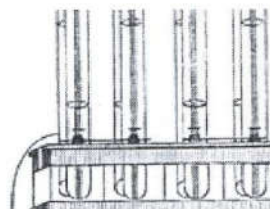


Ο Sir William Robert Grove.



Η πρώτη κυψέλη καυσίμου.

Ο Grove σκέφτηκε ότι θα μπορούσε ίσως να αντιστρέψει τη διαδικασία ηλεκτρόλυσης και να παράγει ηλεκτρική ενέργεια από την αντίδραση του οξυγόνου με το υδρογόνο. Για να εξετάσει αυτήν την θεωρία, έβαλε από μία λωρίδα λευκόχρυσου σε δύο ξεχωριστά σφραγισμένα μπουκάλια, που το ένα περιείχε το υδρογόνο και το άλλο το οξυγόνο. Όταν αυτά τα μπουκάλια (με το υδρογόνο και το οξυγόνο) βυθίστηκαν σε αραιό θειικό οξύ, ένα ρεύμα άρχισε να ρέει μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων νερό σχηματίστηκε μέσα στα μπουκάλια. Προκειμένου να αυξηθεί η παραγόμενη τάση, ο Grove συνέδεσε αρκετές από αυτές τις συσκευές σε σειρά και παρήγαγε αυτό που ονόμασε "μπαταρία αερίου". Ο όρος "κυψέλη καυσίμου" επινοήθηκε από τους χημικούς Ludwig Mond και Charles Langer το 1889



Σχέδιο του Grove. Μια από τις πειραματικές "μπαταρίες αερίου" του από μια επιστολή το 1843.

καθώς προσπαθούσαν να δημιουργήσουν την πρώτη πρακτικά λειτουργήσιμη συσκευή, χρησιμοποιώντας αέρα και αέριο βιομηχανικό άνθρακα.

Σύντομα έγινε προφανές ότι θα υπήρχαν πολλά επιστημονικά εμπόδια που έπρεπε να υπερνικηθούν εάν αυτή η τεχνολογία επρόκειτο να εμπορευματοποιηθεί και έτσι το πρόωρο ενδιαφέρον για την εφεύρεση του Grove άρχισε να μικραίνει. Με το τέλος του αιώνα, η εμφάνιση της μηχανής εσωτερικής καύσεως και η διαδεδομένη εκμετάλλευση των ορυκτών καυσίμων σήμαναν ότι η κυψέλη καυσίμου αντιπροσώπευε μια κατάσταση επιστημονικής περιέργειας.

Οι σύγχρονοι του Grove υποτίμησαν την σημασία της ανακάλυψής του και η κυψέλη καυσίμων έμεινε ξεχασμένη. Μόνο στη δεκαετία του 1950, στα πλαίσια του ψυχρού πολέμου, η ιδέα του λήφθηκε πάλι υπόψη. Το διαστημικό ταξίδι και η στρατιωτική τεχνολογία απαίτησαν συμπαγείς και ισχυρές πηγές ενέργειας.

Το επόμενο σημαντικό κεφάλαιο στην ιστορία των κυψελών καυσίμου γράφτηκε από έναν μηχανικό στο πανεπιστήμιο του Cambridge, τον Δρ. Francis Thomas Bacon. Το 1932 ο Bacon ανάστησε τη μηχανή που αναπτύχθηκε από τους Mond και Langer και έκανε διάφορες τροποποιήσεις στο αρχικό σχέδιο. Αυτές οι τροποποιήσεις περιλάμβαναν και την αντικατάσταση των ηλεκτροδίων λευκόχρυσου με τη λιγότερο ακριβή γάζα νικελίου. Επίσης περιλάμβαναν και την αντικατάσταση του ηλεκτρολύτη θειικού οξέος για το αλκαλικό υδροξείδιο καλίου, με μια ουσία λιγότερο διαβρωτική για τα ηλεκτρόδια. Αυτή η συσκευή, την οποία ονόμασε "κυψέλη του Bacon", ήταν στην ουσία η πρώτη κυψέλη καυσίμου αλκαλίων.

Αποδείχτηκε ωστόσο ότι έπρεπε να περάσουν άλλα 27 χρόνια μέχρι να μπορέσει ο Bacon να φτιάξει μια κυψέλη καυσίμου που να λειτουργεί. Το 1959 ο Bacon έφτιαξε μια μηχανή ικανή να παράγει 5 kW ισχύ, αρκετή για να τροφοδοτήσει μια μηχανή συγκόλλησης. Σύντομα έγινε φανερό ότι ο Bacon δεν ήταν το μόνο πρόσωπο που εργαζόταν με τις κυψέλες καυσίμου, όπως παλιότερα πιστευόταν, γιατί εκείνο το έτος ο Harry Karl Ihrig of Allis-Chalmers, ένας κατασκευαστής αγροτικού εξοπλισμού, παρουσίασε το πρώτο αυτοκίνητο τροφοδοτούμενο με κυψέλες καυσίμου. Συνδυάζοντας 1008 κυψέλες παρήγαγε έναν πλήθος κυττάρων καυσίμου που μπορούσε να παράγει 15 kW και ήταν σε θέση να τροφοδοτήσει ένα τρακτέρ ισχύος 20 hp.

Αυτές οι εξελίξεις, προετοίμασαν το έδαφος για την εμπορευματοποίηση της κυψέλης καυσίμου έτσι όπως την γνωρίζουμε σήμερα.

Τα επόμενα 40 χρόνια

Η ιστορία της κυψέλης καυσίμου ξεκινάει στις αρχές της δεκαετίας του '60. Μια νέα αμερικανική αντιπροσωπεία της κυβέρνησης, η National Aeronautics and Space Administration (NASA), έψαχνε έναν τρόπο να τροφοδοτήσει μια σειρά διαστημικών πτήσεων. Η NASA είχε ήδη αποκλείσει την χρησιμοποίηση μπαταριών για το λόγο ότι ήταν πάρα πολύ βαριές, την ηλιακή ενέργεια επειδή ήταν πάρα πολύ ακριβή και την πυρηνική ενέργεια επειδή ήταν πάρα πολύ επικίνδυνη και έτσι άρχισε να ψάχνει για μια εναλλακτική λύση. Η κυψέλες καυσίμου ήταν μια πιθανή επιλογή και η NASA ανέθεσε έρευνες για να αναπτύξει ένα πρακτικά εφαρμόσιμο σχέδιο εργασίας.

Αυτή η αναζήτηση οδήγησε στην ανάπτυξη της πρώτης μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM). Το 1955 ο Willard Thomas Grubb, ένας χημικός που δούλευε για την General Electric (GE), τροποποίησε περαιτέρω το αρχικό σχέδιο των κυψελών καυσίμου χρησιμοποιώντας μια μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων θειϊκού πολυστυρενίου ως ηλεκτρολύτη. Τρία χρόνια αργότερα ένας άλλος χημικός της General Electric, ο Leonard Niedrach, επινόησε έναν τρόπο για να εναποθέτει το λευκόχρυσο στην μεμβράνη και αυτό έγινε γνωστό ως "κυψέλη καυσίμου Grubb - Niedrach". Η General Electric συνέχισε να αναπτύσσει αυτή την τεχνολογία σε συνεργασία με τη NASA, και κατέληξαν σε αυτό που χρησιμοποιήθηκε στο διαστημικό πρόγραμμα Gemini. Αυτή ήταν η πρώτη εμπορική χρήση της κυψέλης καυσίμου.

Στις αρχές της δεκαετίας του '60 ο κατασκευαστής αεροσκαφών Pratt & Whitney χρησιμοποίησε σαν πρότυπο την κυψέλη καυσίμου αλκαλίων του Bacon. Η επιχείρηση τροποποίησε το αρχικό σχέδιο προκειμένου να μειώσει το βάρος και δημιούργησε μια κυψέλη που αποδείχθηκε μεγαλύτερης διάρκειας από τη μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων της General Electric. Κατά συνέπεια, η Pratt & Whitney κέρδισαν μια σύμβαση με τη NASA, για να παρασχεθούν οι κυψέλες καυσίμου στο διαστημικό σκάφος Apollo και έτσι από τότε οι κυψέλες αλκαλίων χρησιμοποιήθηκαν στις περισσότερες

επόμενες αποστολές, συμπεριλαμβανομένων και των διαστημικών πτήσεων. Ένα πρόσθετο όφελος της χρήσης των κυψελών καυσίμου είναι ότι παράγουν πόσιμο νερό ως υποπροϊόν. Παρά την αναταραχή του ενδιαφέροντος για τις διαστημικές εφαρμογές, υπήρξε προσπάθεια για ανάπτυξη των κυψελών καυσίμου και στις γήινες εφαρμογές.

Ένας αποκλεισμός του πετρελαίου το 1973 συνέβαλλε στο να προσπαθήσει η Κυβέρνηση να στρέψει το ενδιαφέρον σε επίγειες εφαρμογές για να μειώσει την εξάρτηση από τις εισαγωγές πετρελαίου. Τότε, διάφορες επιχειρήσεις και κυβερνητικές οργανώσεις άρχισαν να αναλαμβάνουν έρευνες για την υπερνίκηση των εμποδίων της εμπορευματοποίησης της κυψέλης καυσίμου. Καθ' όλη τη διάρκεια της δεκαετίας του '70 και του '80, μια τεράστια ερευνητική προσπάθεια αφιερώθηκε στην ανάπτυξη των υλικών που απαιτούνταν, στον προσδιορισμό της βέλτιστης πηγής καυσίμου και στη δραστική μείωση του κόστους αυτής της τεχνολογίας.

Τελικά, στη δεκαετία του '90, πάνω από 150 χρόνια μετά από τα πειράματα του Grove, η υπόσχεση της ανέξοδης, καθαρής, και ανανεώσιμης ενέργειας άρχισε να αναφαίνεται όταν έγιναν πραγματικότητα οι πρώτες πρακτικά εφαρμόσιμες κυψέλες καυσίμου. Η αιφνίδια τεχνική επαναστατική πρόοδος κατά τη διάρκεια της δεκαετίας, ήταν το έναυσμα για την δημιουργία, το 1993, του πρώτου αυτοκινήτου που τροφοδοτούνταν με κυψέλες καυσίμου, από την канаδική επιχείρηση Ballard. Δύο χρόνια αργότερα, ένα πλήθος κυψελών καυσίμου με πυκνότητα ισχύος 1 kW ανά λίτρο παρουσιάστηκε από τους Ballard και Daimler Benz.

Η αστική χρήση των κυψελών καυσίμων έγινε ενδιαφέρουσα μόνο κατά τη διάρκεια των τελευταίων ετών. Στις αρχές της δεκαετίας του 90 επιστήμονες και μηχανικοί ανέπτυξαν διαφορετικές νέες έννοιες και τεχνολογίες που κατέστησαν πιθανή την συνεχή αύξηση της αποδοτικότητας και ταυτόχρονα την μείωση των δαπανών. Σήμερα οι κυψέλες καυσίμων μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές διαφορετικές εφαρμογές: στις μηχανές οχημάτων, στα συστήματα θέρμανσης κατοικιών και επίσης στους μεγάλους σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος με δυνατότητα ισχύος αρκετών MW καθώς επίσης και σε μικρότερες εφαρμογές όπως στα κινητά τηλέφωνα ή τους φορητούς υπολογιστές. Η κυψέλη καυσίμων έχει

πραγματικά την δυνατότητα να ξεσηκώσει τον κόσμο της ενεργειακής τεχνολογίας!

Η πραγματικότητα σήμερα

Υπάρχουν διάφορα εμπόδια που πρέπει να υπερνικηθούν πριν μπορέσουμε να κινηθούμε προς μια κοινωνία όπου η χρησιμοποίηση των κυψελών καυσίμου θα είναι τόσο κοινή όσο η χρήση των κανονικών μπαταριών.

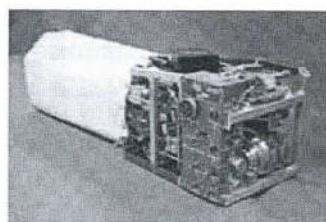
Ένα από τα σημαντικότερα είναι το κόστος. Οι κυψέλες καυσίμων αντιπροσωπεύουν μια αποδιοργανωτική τεχνολογία, η οποία θα προκαλέσει την υπάρχουσα τεχνολογία όπως η μηχανή εσωτερικής καύσεως. Εντούτοις, η τελευταία έχει πάνω από 100 έτη ανάπτυξης πίσω της, και οι τεχνικοί και οικονομικοί στόχοι, που οι κυψέλες καυσίμων θα πρέπει να εκπληρώσουν, είναι αυστηροί. Αυτό είναι κυρίως το πρόβλημα για τα επιβατικά αυτοκίνητα. Άλλα εμπόδια που πρέπει να υπερνικηθούν πριν από την ανάπτυξη ενός εμπορικά βιώσιμου προϊόντος είναι: η επιλογή και διαθεσιμότητα καυσίμων, η αποθήκευση των καυσίμων, η αξιοπιστία, η ανάγκη για κώδικες χρήσης, πρότυπα και κανονισμούς, για να ονοματίσουμε μόνο μερικούς.

Η πρώτη "σύγχρονη" κυψέλη καυσίμων

Εκτός από το πρωτότυπο του Grove η αλκαλική κυψέλη καυσίμων- AFC - ήταν ο πρώτος τύπος κυψέλης καυσίμων. Ήταν σε χρήση, και είναι ακόμα σε χρήση σήμερα, για το διαστημικό ταξίδι και τις υποβρύχιες μηχανές. Είναι ο μόνος τύπος κυψέλης καυσίμων που απαιτεί οξυγόνο και υδρογόνο σε καθαρότερη μορφή επειδή ακόμη και τα χαμηλότερα ποσοστά ρύπου θα κατέστρεφαν την κυψέλη. Ο ηλεκτρολύτης αποτελείται από καυστικό ανθρακικό κάλιο. Σήμερα υπάρχουν διαθέσιμα AFC που μπορούν να λειτουργήσουν με αέρα. Ένα πολύ καλό φίλτρο απαιτείται για να καθαρίζει τον αέρα ώστε να αποφευχθεί η μόλυνση της κυψέλης καυσίμων.



Ιστορία κυψελών καυσίμων PEM



Η τεχνολογία PEM εφευρέθηκε από τη General Electric στις αρχές της δεκαετίας του '60, από τους Thomas Grubb και Leonard Niedrach. Η General Electric ανήγγειλε μια αρχική επιτυχία στα μέσα του 1960 όταν ανέπτυξε η επιχείρηση μια μικρή κυψέλη καυσίμων για ένα πρόγραμμα με το γραφείο σκαφών του αμερικανικού ναυτικού (τμήμα ηλεκτρονικής) και τα σώματα σημάτων του αμερικανικού στρατού. Η μονάδα τροφοδοτήθηκε από το υδρογόνο που παράγεται με τη μίξη του υδρίδιου ύδατος και λίθιου. Αυτό το μίγμα καυσίμων περιλήφθηκε στα μίας χρήσης μεταλλικά κουτιά που θα μπορούσαν να παρεθούν εύκολα στο προσωπικό του τομέα. Η κυψέλη ήταν συμπαγής και φορητή, αλλά οι καταλύτες λευκόχρυσου ήταν ακριβοί.



Ο Thomas Grubb και ο Leonard Niedrach της GE (Schenectady) χρησιμοποιούν έναν ανεμιστήρα με μικρή νηξελοκνητήρια PEM κυψέλη καυσίμων τον Απρίλιο του 1963.

Η τεχνολογία PEM εξυπηρέτησε ως τμήμα του έργου Gemini της NASA τις πρώτες ημέρες του οδηγητικού διαστημικού προγράμματος των Η.Π.Α. . Οι μπαταρίες είχαν παράσχει ισχύ στα διαστημικά σκάφη στις προηγούμενες αποστολές του προγράμματος Mercury, αλλά οι προβλεπόμενες σεληνιακές πτήσεις για το πρόγραμμα Apollo απαιτούσαν μια πιά μεγάλης διάρκειας πηγή ενέργειας. Ο κύριος στόχος του Gemini ήταν να εξεταστεί ο εξοπλισμός και οι διαδικασίες για το Apollo, και οι αποστολές που διαρκούν μέχρι 14 ημέρες συμπεριλαμβανομένων των λειτουργικών δοκιμών των κυψελών καυσίμων. Οι κυψέλες PEM της GE επιλέχτηκαν, αλλά η πρότυπη PB2 κυψέλη αντιμετώπισε επαναλαμβανόμενες τεχνικές δυσκολίες, συμπεριλαμβανομένης της εσωτερικής μόλυνσης κυψελών και της διαρροής του οξυγόνου μέσω της μεμβράνης. Το Gemini 1 πέταξε με μπαταρίες αντ' αυτών. Η GE ξανασχεδίασε την PEM κυψέλη τους, και νέο πρότυπο P3, παρά τις δυσλειτουργίες και την κακή απόδοση στο

Gemini 5, και εξυπηρέτησε επαρκώς τις υπόλοιπες πτήσεις Gemini. Οι αρμόδιοι για το σχεδιασμό της αποστολής του προγράμματος Apollo, εντούτοις, επέλεξαν να χρησιμοποιήσουν τις αλκαλικές κυψέλες καυσίμων, όπως οι σχεδιαστές του διαστημικού σκάφους μια δεκαετία αργότερα.

Η GE συνέχισε να δουλεύει με τις κυψέλες PEM και στα μέσα της δεκαετίας του '70 ανέπτυξε την τεχνολογία ηλεκτρόλυσης ύδατος PEM για την υποθαλάσσια υποστήριξη ζωής, που ηγείται στις παραγωγικές εγκαταστάσεις οξυγόνου του αμερικανικού ναυτικού. Το βρετανικό βασιλικό ναυτικό υιοθέτησε αυτήν την τεχνολογία στις αρχές της δεκαετίας του '80 για τον υποβρύχιο στόλο τους. Άλλες ομάδες άρχισαν επίσης να απασχολούν κυψέλες PEM. Προς το τέλος της δεκαετίας του '80 και τις αρχές της δεκαετίας του '90, το εθνικό εργαστήριο Los Alamos και το πανεπιστήμιο του Τέξας A&M πειραματίστηκαν με τους τρόπους που θα μπορούσε να μειωθεί το ποσό λευκόχρυσου που απαιτείται για τις κυψέλες PEM. Πρόσφατα οι υπεύθυνοι για την ανάπτυξη PEM πρόσθεσαν παντός καιρού υλικό Gore-Tex στις κυψέλες τους για να ενισχύσουν τον ηλεκτρολύτη.

Μελλοντική τεχνολογία κυψελών καυσίμων.

Οι άμεσες κυψέλες καυσίμων εξαγούν το υδρογόνο άμεσα από καύσιμα όπως το μεθάνιο χωρίς τη χρησιμοποίηση μεταρρυθμιστή. Αυτό το πλεονέκτημα τις έχει κάνει πρόσφατα θέμα έντονης έρευνας. Το περιοδικό *Chemical & Engineering News* ανέφερε σε ένα ζήτημά του την 16 Αυγούστου 1999 ότι, "ανθεκτικές και αποδοτικές κυψέλες καυσίμων που λειτουργούν άμεσα με υδρογονάνθρακες αντί υδρογόνου μπορούν να προκύψουν από τα νέα σχέδια ηλεκτροδίων των επιστημόνων στο πανεπιστήμιο Northwestern και το πανεπιστήμιο της Πενσυλβανίας. Χρησιμοποιώντας τα ήδη διαθέσιμα καύσιμα υδρογονανθράκων όπως το μεθάνιο θα απέφευγε τα λογιστικά προβλήματα της αποθήκευσης και επανατροφοδότησης με υδρογόνο."

Από την ιστοσελίδα Fuel Cell 2000, <http://216.51.18.233/fctypes.html#other>: Οι "άμεσες κυψέλες καυσίμων μεθανόλης (DMFC) είναι σχετικά νέο μέλος της οικογένειας κυψελών καυσίμων. Αυτές οι κυψέλες είναι παρόμοιες με τις κυψέλες PEM δεδομένου ότι χρησιμοποιούν και η δύο μια πολυμερή μεμβράνη ως ηλεκτρολύτη.

Εντούτοις, στις DMFC, ο ίδιος ο καταλύτης ανόδου σύρει το υδρογόνο από την υγρή μεθανόλη, αποβάλλοντας την ανάγκη για έναν μεταρρυθμιστή καυσίμων. Οι αποδοτικότητες περίπου στο 40% αναμένονται με αυτόν τον τύπο κυψέλης καυσίμων, ο οποίος θα λειτουργούσε χαρακτηριστικά σε μια θερμοκρασία μεταξύ 120-190 βαθμών F. Υψηλότερες αποδοτικότητες επιτυγχάνονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες." Το King County της Ουάσιγκτον, παρήγγειλε πρόσφατα μια άμεση κυψέλη καυσίμων για τις νέες εγκαταστάσεις κατεργασίας ύδατός τους. Το κύτταρο πρόκειται να τροφοδοτηθεί από το "δημοτικό αέριο αυτανάφλεξης."

Από το περιοδικό *Restructuring Today*, 30 Ιουνίου 2000: "Η αξία της UniSource, θυγατρικής της Tucson Electric Power, έχει ανέβει κατά 40% από τα χαμηλά του προηγούμενου χρόνου. Γιατί; Ρωτήσαμε τον James Pignatelli, CEO της TEP και της UniSource... Μόλις αρχίζουν να παράγουν μια λεπτή ταινία παρόμοια με το περικάλυμμα Saran που μετατρέπει το φως του ήλιου άμεσα σε ηλεκτρική ενέργεια. Ενδιαφέρον μέχρι τώρα έχει παρουσιάσει ο στρατός για την παραγωγή στις μακρινές θέσεις."



Μια κυψέλη καυσίμου Ballard τροφοδοτεί έναν φορητό υπολογιστή.

"Ο Pignatelli έχει επίσης μια κυψέλη καυσίμων που θα είναι έτοιμη σε περίπου τρία έως πέντε έτη. Είναι μια μονάδα λεπτών ταινιών που δεν χρειάζεται εξωτερικό ανασχηματισμό και δουλεύει σε μια πιο δροσερή θερμοκρασία (600-700°) και έχει μια δυνατότητα υψηλότερης ισχύος από την υπάρχουσα τεχνολογία. Αναμένει μικρότερο κόστος, \$1,000/kw έναντι \$2,000-\$3,000/kw με την τρέχουσα τεχνολογία."

Μια άλλη ενδιαφέρουσα εξέλιξη αναφέρθηκε από το περιοδικό *Restructuring Today* στις 22 Αυγούστου 2000. Μια βρετανική επιχείρηση αποκαλούμενη Inpogy έχει συμβληθεί για να εγκαταστήσει ένα "δυναμικό ενεργειακής αποθήκευσης κυψελών καυσίμων" στο Cambridgeshire υποβοηθώντας την αναπαραγωγική κυψέλη καυσίμων "Regenesys" τους. Οι αρχές των κοιλάδων του Tennessee έχουν παρουσιάσει ενδιαφέρον για το σύστημα επίσης. Ένας σημαντικός περιορισμός για την ηλεκτρική ενέργεια είναι η ανικανότητα να αποθηκευτούν με οικονομικό τρόπο τα μεγάλα ποσά ρεύματος. Δεδομένου ότι η ηλεκτρική ενέργεια πρέπει να κατασκευαστεί "μετά

από απαίτηση" οι ακριβές γεννήτριες συχνά δεν απασχολούνται. Οι μέθοδοι αποθήκευσης, χαμηλού κόστους, εκτός των ωρών αιχμής, ισχύος έχουν αναπτυχθεί χρησιμοποιώντας το αντλούμενο ύδωρ, το συμπιεσμένο αέρα, και τις μπαταρίες αποθήκευσης. Δεδομένου ότι οι τεχνολογίες κυψελών καυσίμων έχουν ωριμάσει, μερικοί μηχανικοί έχουν προτείνει οι μεγάλες εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας να ηλεκτρολύουν το ύδωρ κατά τη διάρκεια των χρόνων της χαμηλής ζήτησης. Τα αέρια μπορούν έπειτα να τροφοδοτήσουν τις κυψέλες καυσίμων όταν η απαίτηση για ισχύ είναι υψηλή.

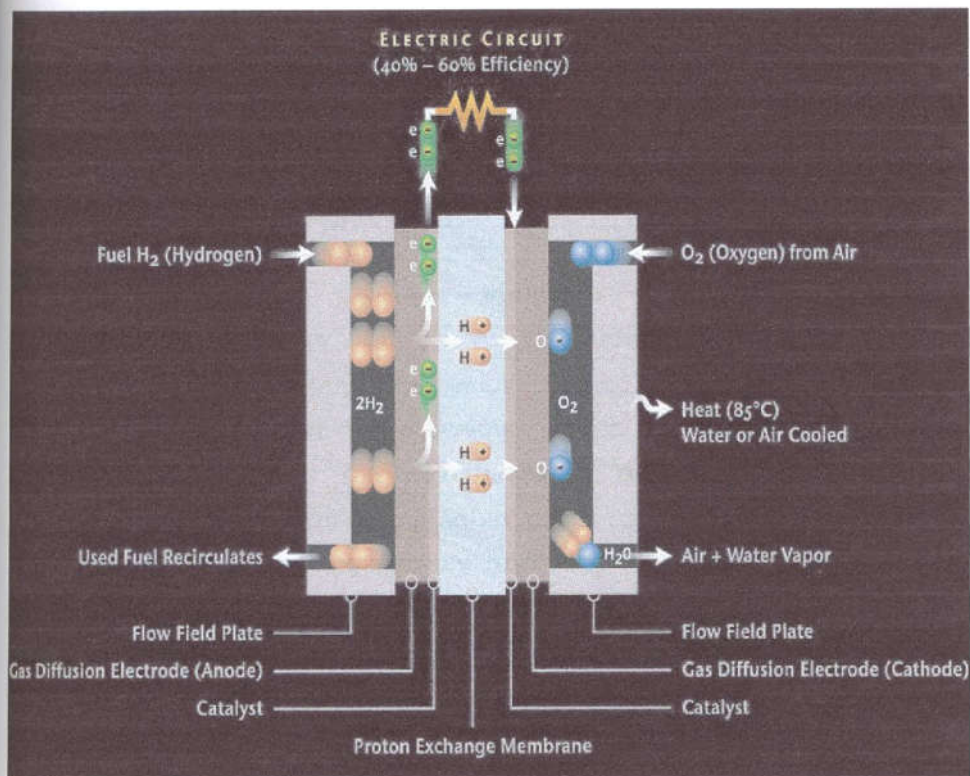
Οι διαδικασίες κατασκευής που αναπτύσσονται για την κατασκευή των τσιπ υπολογιστών προσαρμόζονται για την κατασκευή τμημάτων κυψελών καυσίμων. Όπως αναφέρεται στο περιοδικό Science, στις 16 Ιουνίου 2000, ένα αποτέλεσμα αυτού είναι το ενδιαφέρον για, "επίπεδες κυψέλες καυσίμων στερεών οξειδίων φτιαγμένες επάνω από σωρούς κυψελών καυσίμων, που κάθε μία αποτελείται από λεπτές πλάκες ηλεκτροδίων με τις μεμβράνες ηλεκτρολυτών ανάμεσά τους... Προς το παρόν, επίπεδες SOFC.

5.2 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

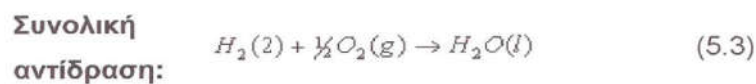
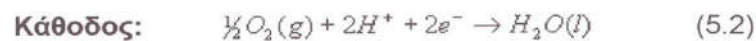
Το υδρογόνο και το Οξυγόνο χρησιμοποιούνται για να παράγουν ηλεκτρισμό σε μια ηλεκτροχημική διαδικασία. Και το μόνο προϊόν είναι νερό. Θερμότητα και ατμός καθαρού νερού είναι τα μόνα υποπροϊόντα από την ηλεκτροχημική αντίδραση των κυψελών καυσίμου (Σχήμα 5.1 και 5.2).

Μια κυψέλη καυσίμου λειτουργεί παρόμοια με μια μπαταρία. Αποτελείται από τα εξής στοιχεία:

- a) Ένα ηλεκτρόδιο καυσίμων (άνοδος)
- b) Ένα ηλεκτρόδιο οξειδωτικών (κάθοδος)
- c) Ένα ηλεκτρικά μονωμένο ιοντικό αγωγό και
- d) Ένα εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα



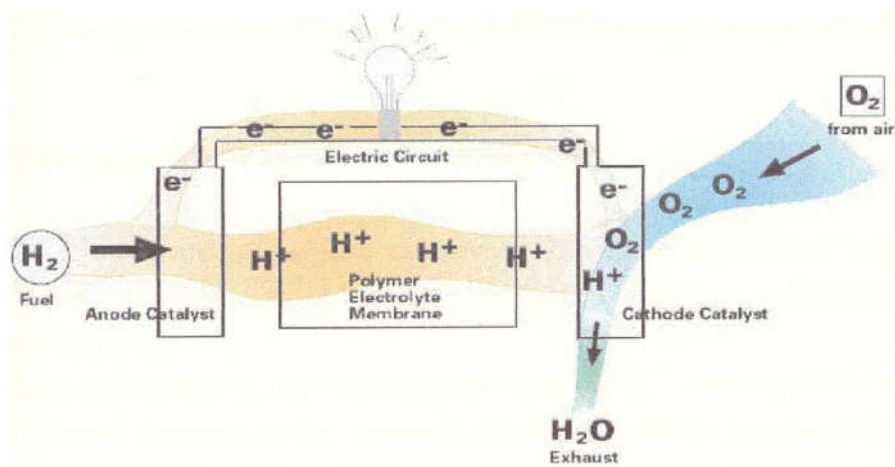
Σχήμα 5.1. Αρχή λειτουργίας ενός fuel cell



Τα δύο ηλεκτρόδια, άνοδος (a) και κάθοδος (b), χωρίζονται από μια πολυμερική ηλεκτρολυτική μεμβράνη (c). Ο ηλεκτρολύτης συνδέεται με τα ηλεκτρόδια. Η άνοδος τροφοδοτείται με το καύσιμο (Υδρογονάνθρακες ή καθαρό Υδρογόνο) και η κάθοδος με την οξειδωτική ουσία (Οξυγόνο από τον αέρα). Στην άνοδο, τα μόρια του υδρογόνου οξειδώνονται σε θετικά φορτισμένα ιόντα υδρογόνου, απελευθερώνοντας ηλεκτρόνια. Στην πραγματικότητα, το υδρογόνο αντιδρά με έναν καταλύτη στην άνοδο (+) που μετατρέπει το αέριο υδρογόνο σε αρνητικά φορτισμένα ηλεκτρόνια (e^-) και θετικά φορτισμένα ιόντα (H^+) (αντίδραση 1.1). Τα ηλεκτρόνια πηγαινούν μέσω

του εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος (d) στην κάθοδο και παράγεται έτσι ηλεκτρικό ρεύμα. Τα υδρογονοκατιόντα κινούνται μέσω της ηλεκτρολυτικής μεμβράνης προς την κάθοδο (-) όπου ενώνονται με το οξυγόνο και τα ηλεκτρόνια για να παράγουν νερό (αντίδραση 1.2). Μία κυψέλη καυσίμου παράγει περίπου 0,6 Volt και πολλές μαζί συνδυάζονται για να δώσουν την ηλεκτρική ισχύ που χρειάζεται.

Ένα σύστημα κυψελών καυσίμου που περιλαμβάνει έναν "μεταρρυθμιστή καυσίμων" μπορεί να χρησιμοποιήσει το υδρογόνο από οποιαδήποτε καύσιμο υδρογονανθράκων (φυσικό αέριο, μεθανόλη, μεθάνιο, βενζίνη ή και πετρέλαιο). Το υδρογόνο μπορεί να χαρακτηριστεί σαν το απόλυτο καύσιμο, γιατί δεν έχει καθόλου αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον. Δεδομένου ότι η κυψέλη καυσίμου στηρίζεται στη χημεία και όχι στην καύση, οι εκπομπές ρύπων από τα fuel cells, ακόμα και αν χρησιμοποιούνταν άλλα καύσιμα (εκτός του υδρογόνου), θα ήταν και πάλι πολύ μικρότερες από τις εκπομπές από την καύση των καθαρότερων καυσίμων.



Σχήμα 5.2. Αρχή λειτουργίας ενός fuel cell

Μια άλλη μέθοδος για να παραχθεί υδρογόνο είναι με τα βακτηρίδια και τα άλγη. Τα κυανοβακτήρια, που είναι άφθονα στη γη, και είναι μονοκύτταροι οργανισμοί, παράγουν υδρογόνο μέσω της φυσιολογικής λειτουργίας του μεταβολισμού τους. Τα κυανοβακτήρια μπορούν να αναπτυχθούν στον αέρα ή

το νερό, και περιέχουν τα ένζυμα που απορροφούν το φως του ήλιου για την ενέργεια και τη διάσπαση των μορίων του νερού, παράγοντας κατά συνέπεια το υδρογόνο. Δεδομένου ότι το κυανοβακτήριο παίρνει το νερό και το αποσυνθέτει σε υδρογόνο, τα απόβλητα του που είναι περισσότερο νερό, γίνονται τροφή για τον επόμενο μεταβολισμό. Το υδρογόνο έχει το υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα μάζας σε σχέση με οποιοδήποτε γνωστό καύσιμο: 52000 Btu/lb (120,7 kJ/gr).

Οι πρόσφατοι παγκόσμιοι αριθμοί παραγωγής για το υδρογόνο είναι :

Προέλευση	Ποσό σε δισεκατομ. Nm ³ /year	Ποσοστό
Φυσικό Αέριο	240	48
Πετρέλαιο	150	30
Άνθρακας	90	18
Ηλεκτρόλυση	20	4
Σύνολο	500	100

5.2.1 Πολυμερική Ηλεκτρολυτική Μembrάνη

Όπως προαναφέρθηκε, στα αυτοκίνητα χρησιμοποιούνται fuel cells τύπου PEM. Σε αυτά το κύριο χαρακτηριστικό είναι η πολυμερική ηλεκτρολυτική μεμβράνη.

Ένας συνηθισμένος ηλεκτρολύτης είναι μια ουσία η οποία χωρίζει το νερό σε θετικά φορτισμένα και αρνητικά φορτισμένα ιόντα, με αυτόν τον τρόπο κάνει το νερό καλό αγωγό του ηλεκτρισμού. Ο ηλεκτρολύτης σε μια κυψέλη ανταλλαγής πρωτονίων είναι ένας τύπος πλαστικού, ένα πολυμερές, και συνήθως αναφέρεται σαν μεμβράνη. Η εμφάνιση των ηλεκτρολυτών ποικίλει αναλόγως τον κατασκευαστή, αλλά η πιο επικρατούσα μεμβράνη, Nafion™, της εταιρίας DuPont, μοιάζει με ένα πλαστικό περικάλυμμα σαν αυτό που χρησιμοποιούμε για να τυλίγουμε τα φαγητά. Τυπικά το υλικό της μεμβράνης είναι μεγαλύτερης υλικής υπόστασης σε σχέση με την κοινή

μεμβράνη περιτύλιξης των φαγητών και το πάχος της ποικίλει από 50 ως 175 μm. Για να γίνει αντιληπτό το μέγεθος ένα απλό φύλλο χαρτιού έχει πάχος 25 μm. Κατ' αυτόν τον τρόπο η πολυμερική ηλεκτρολυτική μεμβράνη έχει πάχος, σε σχέση με το παραπάνω παράδειγμα, όσο 2 με 7 φύλλα χαρτιού. Σε μια λειτουργική κυψέλη υδρογόνου, η μεμβράνη είναι καλά υγραμένη έτσι ώστε ο ηλεκτρολύτης να μοιάζει με ένα υγρό κομμάτι λεπτής πλαστικής μεμβράνης.

Οι πολυμερικές ηλεκτρολυτικές μεμβράνες είναι κατά κάποιον τρόπο ασυνήθιστοι ηλεκτρολύτες. Μέσα σε αυτές με την παρουσία νερού, το οποίο απορροφάται με ευκολία από τη μεμβράνη, τα αρνητικά ιόντα κρατιούνται άκαμπτα μέσα στη δομή τους. Μόνο τα θετικά φορτισμένα ιόντα που περιέχονται μέσα στη μεμβράνη μπορούν να κινηθούν και είναι ελεύθερα να μεταφέρουν θετική φόρτιση διαμέσου της μεμβράνης. Στα P.E.M. αυτά τα θετικά ιόντα είναι ιόντα υδρογόνου, ή πρωτόνια, εξ' ου και ο όρος "Proton Exchange Membrane" (κυψέλη ανταλλαγής πρωτονίων). Η κίνηση των ιόντων υδρογόνου διαμέσου της μεμβράνης είναι μονόδρομη, από την άνοδο στην κάθοδο και είναι στην ουσία ο τρόπος με τον οποίο επιτυγχάνεται η λειτουργία των κυψελών. Χωρίς αυτήν τη μετακίνηση της ιοντικής δαπάνης μέσα στην κυψέλη, το κύκλωμα που καθορίζεται από την κυψέλη, τα καλώδια, και το φορτίο παραμένουν ανοιχτά, και κανένα ρεύμα δε θα έρεε.

5.2.2 Η παραγωγή τάσης μιας θεωρητικής κυψέλης

Μία πραγματική κυψέλη καυσίμου παράγει περίπου 0,6 Volt γι' αυτό πολλές μαζί πρέπει να συνδυαστούν για να δώσουν την ηλεκτρική ισχύ που χρειάζεται το όχημα.

Η πρόβλεψη της παραγωγής της μέγιστης διαθέσιμης τάσης από μία κυψέλη, εμπεριέχει την εκτίμηση της διαφοράς της ενέργειας μεταξύ του αρχικού σταδίου των αντιδρώντων στην αντίδραση ($H_2 + \frac{1}{2} O_2$), και του τελικού σταδίου (H_2O). Μια τέτοια αξιολόγηση χρησιμοποιεί τα αξιώματα της θερμοδυναμικής αλλά κυρίως το νόμο του Gibbs για την ελεύθερη ενέργεια. Η μέγιστη παραγόμενη τάση (ΔE) που αποδίδει μια κυψέλη Υδρογόνου με την

αντίδραση ($\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) σε συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας είναι:

$$\Delta E = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (5.4)$$

όπου το ΔG είναι η ελεύθερη ενεργειακή αλυσίδα του Gibbs, το n ο αριθμός των moles των μορίων των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση ανά mole H_2 , F είναι ο σταθερός αριθμός του Faraday 96487 coulombs (joule / volt). Η φόρτιση μεταφέρεται ανά γραμμομόριο των ηλεκτρονίων.

Σε σταθερή πίεση μιας ατμόσφαιρας, η ελεύθερη ενεργειακή αλυσίδα του Gibbs κατά τη λειτουργία της κυψέλης (ανά mole H_2) υπολογίζεται από τη θερμοκρασία αντίδρασης (T_a) και τις αλλαγές της ενθαλπίας (ΔH) και της εντροπίας (ΔS) της αντίδρασης.

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T_a \cdot \Delta S \\ &= -285800 \text{ J} - (298 \text{ K})(-163,2 \text{ J/K}) \\ &= -237200 \text{ J} \end{aligned}$$

Για την κυψέλη υδρογόνου σε πίεση 1atm και σε θερμοκρασία 25°C η κυψέλη παράγει 1,23V.

$$\Delta E = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{-237200 \text{ J}}{2 \times 96487 \text{ J/V}} = 1,23 \text{ V}$$

Καθώς η θερμοκρασία ανεβαίνει από τη θερμοκρασία δωματίου σε αυτήν της λειτουργίας της κυψέλης (80°C) οι τιμές του ΔH και του ΔS αλλάζουν μόνο κατά περιορισμένο βαθμό, αλλά η θερμοκρασία κατά 55°C (=80 – 25). Έτσι η τιμή του ΔG μειώνεται. Για μια καλή εκτίμηση, υποθέτοντας ότι δεν έχουμε αλλαγές στο ΔH και στο ΔS :

$$\begin{aligned} \Delta G &= -285800 \text{ J/mole} - (353 \text{ K})(-163,2 \text{ J/mole K}) \\ &= -288200 \text{ J/mole} \end{aligned}$$

Συνεπώς, η μέγιστη ισχύς που μπορεί να αποδώσει μία κυψέλη σε 1atm μειώνεται από 1,23V στους 25°C σε 1,18V στους 80°C:

$$\Delta E = -\frac{-228200J}{2 \times 96487J/V} = 1,18V$$

Μια επιπρόσθετη διόρθωση στον αέρα, αντί για καθαρό οξυγόνο να χρησιμοποιηθεί υγραμένος αέρας καθώς και υγραμένο υδρογόνο αντί του στεγνού, μειώνει επιπλέον τη μέγιστη διαθέσιμη τάση σε 1,16V. Μελέτες όμως έδειξαν ότι η **πραγματική** τάση που παράγεται είναι 0,6V.

5.3 ΕΙΔΗ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

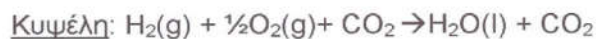
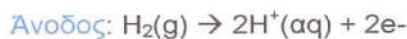
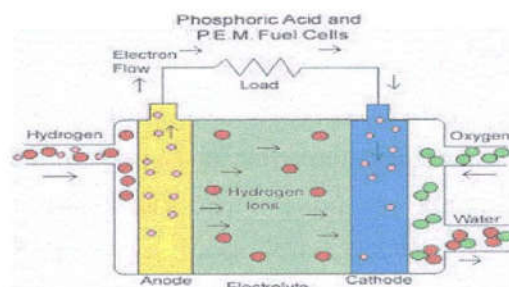
5.3.1 Κυψέλες Φωσφορικού Οξέος – Phosphoric Acid Fuel Cells (PAFC)

Αυτός ο τύπος κυψελών καυσίμου είναι ο πιο διαθέσιμος εμπορικά σήμερα. Περισσότερα από 200 συστήματα κυψελών καυσίμου έχουν εγκατασταθεί σε όλο τον κόσμο - σε νοσοκομεία, ξενοδοχεία, κτήρια γραφείων, σχολεία, αεροδρόμια, ΧΥΤΑ, εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας και κατεργασίας αποβλήτων υδάτων. Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν στα μεγάλα οχήματα, όπως τα λεωφορεία. Τα PAFC παράγουν την ηλεκτρική ενέργεια με απόδοση περισσότερο από 40% - και σχεδόν το 85% του ατμού που παράγει αυτό το κελί καυσίμου χρησιμοποιείται για συμπαραγωγή. Οι θερμοκρασίες λειτουργίας κυμαίνονται από 300 έως 400 βαθμούς F (150 - 200 βαθμοί C). Αποτελείται από μια άνοδο και μια κάθοδο φτιαγμένες από λεπτά διασκορπισμένο καταλύτη λευκόχρυσου σε χαρτί άνθρακα, και μια μήτρα καρβιδίου του πυριτίου που διατηρεί τον ηλεκτρολύτη υγρού φωσφορικού οξέος. Στις χαμηλότερες θερμοκρασίες, το φωσφορικό οξύ είναι ένας ασθενής ιοντικός αγωγός, ενώ η αρνητική επίδραση του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) στον ηλεκτρο-καταλύτη λευκόχρυσου (Pt) στην άνοδο γίνεται μεγάλου βαθμού.

Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα αυτού του τύπου κυψέλης καυσίμου, εκτός από την αποδοτικότητα συμπαράγωγής σχεδόν 85%, είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιήσει το ακάθαρτο υδρογόνο ως καύσιμο. Τα PAFC μπορούν να ανεχτούν μια συγκέντρωση CO περίπου 1,5 τοις εκατό, η οποία διευρύνει την επιλογή των καυσίμων που μπορούν να χρησιμοποιήσουν. Εάν χρησιμοποιείται βενζίνη, πρέπει να αφαιρεθεί το θείο. Τα μειονεκτήματα των PAFC είναι τα παρακάτω: χρησιμοποιούν τον ακριβό λευκόχρυσο ως καταλύτη, παράγουν χαμηλής τιμής ρεύμα και ισχύ, συγκρινόμενα με άλλους τύπους κυψελών καυσίμου, και έχουν γενικά μεγάλο μέγεθος και βάρος. Τα PAFC, εντούτοις, είναι η ωριμότερη τεχνολογία κυψελών καυσίμου.

Μέσω των οργανωτικών διασυνδέσεων με την Gas Research Institute (GRI), τις ηλεκτρονικές υπηρεσίες, τις εταιρείες ενεργειακών υπηρεσιών, και ομάδες χρηστών, το Υπουργείο Ενέργειας ΗΠΑ (DOE) συνείσφερε στην εμπορευματοποίηση των PAFC, παραγόμενα από την εταιρεία ONSI (τώρα UTC Fuel Cells). Τα υπάρχοντα PAFC παράγουν ισχύ μέχρι 200 kW, ενώ έχουν εξεταστεί και μονάδες 1 MW.

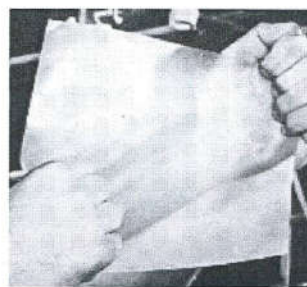
Αρχή Λειτουργίας



5.3.2 Κυψέλη Ανταλλαγής Πρωτονίων – Proton Exchange Membrane (PEM)

Αυτές οι κυψέλες λειτουργούν σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (περίπου 175 βαθμοί F ή 80 βαθμοί C), έχουν υψηλή πυκνότητα ισχύος, μπορούν γρήγορα να μεταβάλουν την παραγωγή τους για να ανταποκριθούν άμεσα στις μετατοπίσεις των απαιτήσεων ισχύος, και ενδείκνυνται για τις εφαρμογές, - όπως στα αυτοκίνητα - όπου απαιτείται γρήγορη εκκίνηση. Σύμφωνα με το DOE, "είναι οι βασικοί υποψήφιοι για τα ελαφρού τύπου οχήματα, για τα κτήρια, και ενδεχομένως για τις πολύ μικρότερες εφαρμογές, όπως για αντικατάσταση επαναφορτιζόμενων μπαταριών".

Η μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων είναι ένα λεπτό πλαστικό φύλλο που επιτρέπει στα ιόντα υδρογόνου να το διαπεράσουν. Η μεμβράνη είναι καλυμμένη και στις δύο πλευρές με ιδιαίτερως διασκορπισμένα μόρια κραμάτων μετάλλων (συνήθως λευκόχρυσος) που είναι ενεργοί καταλύτες. Ο χρησιμοποιούμενος ηλεκτρολύτης

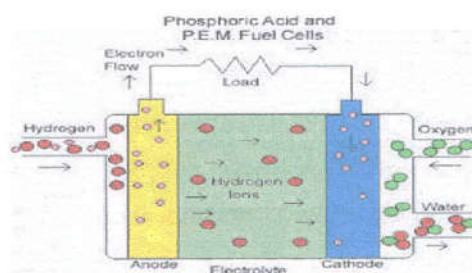
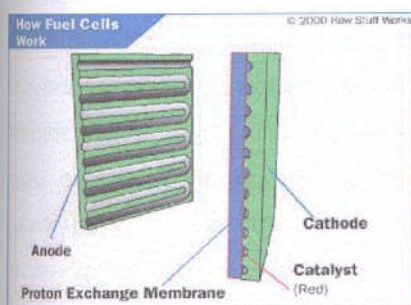
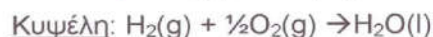
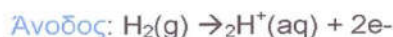


είναι ένα στερεό οργανικό πολυμερές πολυ-φθορο-θειικό (perfluorosulfonic) οξύ-fluorocarbon. Ο στερεός ηλεκτρολύτης αποτελεί ένα πλεονέκτημα επειδή περιορίζει τα προβλήματα διάβρωσης και οικονομικής διαχείρισης. Το υδρογόνο τροφοδοτείται στην πλευρά της ανόδου της κυψέλης καυσίμου, όπου ο καταλύτης υποβοηθά τα άτομα υδρογόνου να απελευθερώσουν τα ηλεκτρόνια και να μετατραπούν σε ιόντα υδρογόνου (πρωτόνια). Τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν υπό μορφή ηλεκτρικού ρεύματος που μπορεί να αξιοποιηθεί προτού να επιστρέψει στη πλευρά της καθόδου της κυψέλης καυσίμων όπου το οξυγόνο έχει τροφοδοτηθεί. Συγχρόνως, τα πρωτόνια διαχέονται μέσω της μεμβράνης (ηλεκτρολύτης) στην κάθοδο, όπου το άτομο υδρογόνου αντιδρά και επανασυνδέεται με το οξυγόνο για να παράγει νερό ως προϊόν, ολοκληρώνοντας κατά συνέπεια την όλη διαδικασία.

Αυτός ο τύπος κυψέλης καυσίμου είναι, εντούτοις, ευαίσθητος στις ακαθαρσίες των καυσίμων που χρησιμοποιούνται. Εμφανίζεται να είναι πιο προσαρμόσιμο στην αυτοκινητική χρήση από τον τύπο PAFC. Οι μεμονωμένες κυψέλες καυσίμων παράγουν περίπου 0,6 βολτ και συνδυάζονται σε μία στοίβα κυψελών καυσίμων για να αποδώσουν το ποσό

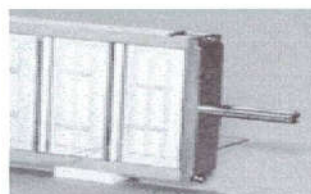
ηλεκτρικής ενέργειας που απαιτείται. Η παραγωγή ισχύος τους κυμαίνεται γενικά από 50 έως 250 kW.

Αρχή Λειτουργίας



5.3.3 Κυψέλη Τηγμένου Ανθρακικού Άλατος – Molten Carbonate (MCFC)

Αυτές οι κυψέλες καυσίμων χρησιμοποιούν ένα υγρό διάλυμα ανθρακικών αλάτων λίθιου, νατρίου ή/και καλίου για ηλεκτρολύτη, που διαποτίζονται σε μια μήτρα. Εγγυώνται υψηλή απόδοση μετατροπής καυσίμου σε ηλεκτρική ενέργεια, περίπου 60% κανονικά ή 85% με συμπαραγωγή, και λειτουργούν σε περίπου 1.200 βαθμούς F ή 650 βαθμούς C. Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας απαιτείται για να επιτύχει



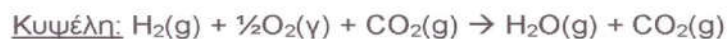
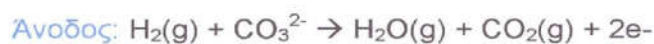
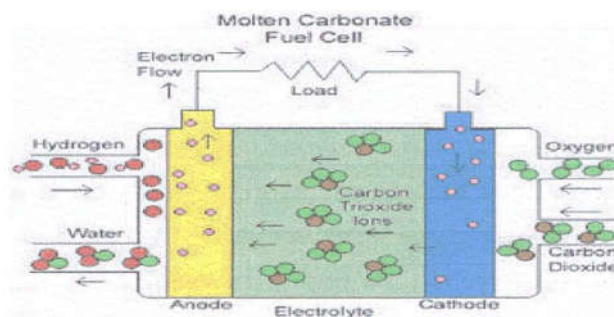
Ένα συστατικό στοιχείο από μία κυψέλη τηγμένου ανθρακικού άλατος του 1966, κατασκευασμένο για τον αμερικανικό στρατό.

την ικανοποιητική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη. Λόγω αυτής της υψηλής θερμοκρασίας, δεν απαιτούνται καταλύτες ευγενών μετάλλων για τις ηλεκτροχημικές διαδικασίες οξείδωσης και αναγωγής της κυψέλης, αφού οι αντιδράσεις που περιλαμβάνουν τη διάσπαση των ανθρακικών δεσμών στα

καύσιμα μεγαλύτερων υδρογονανθράκων, συμβαίνουν πολύ γρηγορότερα καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται. Μέχρι σήμερα, στα MCFC έχουν χρησιμοποιηθεί το υδρογόνο, το μονοξείδιο του άνθρακα, το φυσικό αέριο, το προπάνιο, το βιοαέριο, το θαλάσσιο diesel, και τα προϊόντα αεριοποίησης άνθρακα. Έχουν εξεταστεί MCFC από 10 kW έως 2 MW με ποικίλα καύσιμα και στοχεύουν πρώτιστα στις ηλεκτρικές εφαρμογές.

Οι κυψέλες καυσίμων ανθρακικού άλατος έχουν καταδειχθεί επιτυχώς για τις στάσιμες (*stationary*) εφαρμογές στην Ιαπωνία και την Ιταλία. Η υψηλή λειτουργούσα θερμοκρασία εξυπηρετεί ένα μεγάλο πλεονέκτημα επειδή αυτό συνεπάγεται την αποδοτικότητά της και την ευελιξία να χρησιμοποιηθούν περισσότεροι τύποι καυσίμων και ανέξοδων καταλυτών καθώς οι αντιδράσεις που περιλαμβάνουν τη διάσπαση των δεσμών άνθρακα στα καύσιμα μεγαλύτερων υδρογονανθράκων (*larger hydrocarbon fuels*) εμφανίζονται πολύ γρηγορότερα καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται. Ένα μειονέκτημα σε αυτό, εντούτοις, είναι ότι οι υψηλές θερμοκρασίες ενισχύουν τη διάβρωση και την διάσπαση τμημάτων της κυψέλης.

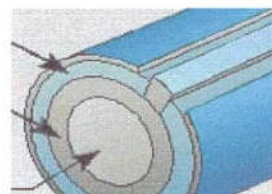
Αρχή Λειτουργίας



5.3.4 Κυψέλη Στερεού Οξειδίου – Solid Oxide (SOFC)

Αυτός ο τύπος αποτελεί μία άλλη, ιδιαίτερα ευαίσθητη κυψέλη καυσίμων, που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στις μεγάλες, υψηλής ισχύος εφαρμογές συμπεριλαμβανομένης της βιομηχανίας και τους μεγάλης κλίμακας κεντρικούς σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Μερικοί κατασκευαστές προβλέπουν επίσης τη χρήση SOFC στα μηχανοκίνητα οχήματα και αναπτύσσουν εφεδρικές μονάδες ισχύος (auxiliary power units - APUs) με κυψέλες καυσίμων SOFC.

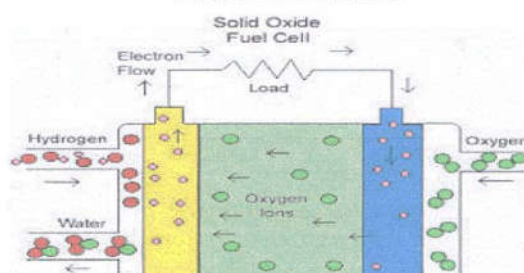
Ένα σύστημα στερεού οξειδίου χρησιμοποιεί συνήθως ένα σκληρό κεραμικό υλικό, αυτό του στερεού οξειδίου ζirkονίου, και ένα μικρό ποσό Yttrium -ytterbium, αντί ενός υγρού ηλεκτρολύτη, που επιτρέπει τις θερμοκρασίες λειτουργίας να φθάσουν τους 1.800 βαθμών F ή 1000 βαθμών C. Περιλαμβάνουν μια κάθοδο λανθανίου-μαγγανίου και μια άνοδο νικελίου- οξειδίου ζirkονίου. Η απόδοση θα μπορούσε να φθάσει έως και 60% και 85% με συμπαραγωγή, ενώ η παραγωγή ισχύος των κυψελών είναι μέχρι και 100 kW.

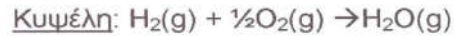
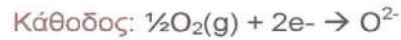
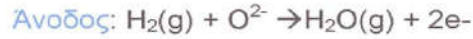


Το καύσιμο (γαλάζιο) ρέει πάνω από αυτό το σωληνοειδή τύπο κυψέλης στερεού οξειδίου (σκούρο γκρι), ενώ ο αέρας ρέει στο κέντρο (ανοικτό γκρι).

Ένας τύπος του SOFC χρησιμοποιεί μια σειρά σωλήνων ενός μέτρου ο καθένας, ενώ άλλες παραλλαγές περιλαμβάνουν έναν συμπιεσμένο δίσκο που παρομοιάζεται με την κορυφή ενός κυλινδρικού δοχείου. Τα SOFC σωληνοειδούς σχήματος είναι πιο κοντά στην εμπορευματοποίηση και παράγονται από διάφορες επιχειρήσεις σε όλο τον κόσμο. Δείγματα της σωληνοειδούς τεχνολογίας SOFC έχουν παραγάγει τουλάχιστον 220 kW. Η Ιαπωνία έχει δύο μονάδες 25 kW σε χρήση και μία εγκατάσταση 100kW που είναι προς εξέταση στην Ευρώπη.

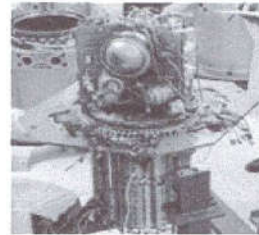
Αρχή Λειτουργίας





5.3.5 Κυψέλη Αλκαλικού Τύπου –Alkaline Fuel cells (AFC)

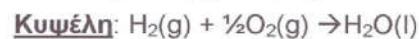
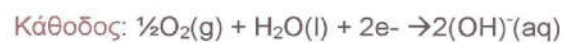
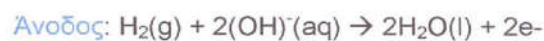
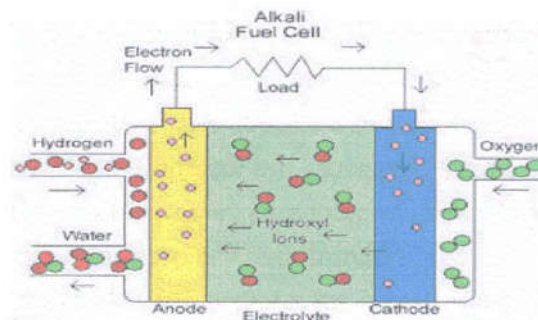
Έχοντας χρησιμοποιηθεί πολύ από τη NASA στις διαστημικές αποστολές, αυτές οι κυψέλες μπορούν να επιτύχουν παραγωγή ισχύος με απόδοση μέχρι 70 τοις εκατό. Χρησιμοποιήθηκαν στο διαστημικό σκάφος Apollo για να παράσχουν και ηλεκτρική ενέργεια και πόσιμο νερό. Η θερμοκρασία λειτουργίας τους κυμαίνεται από 150 έως 200 βαθμούς C (περίπου 300 έως 400 βαθμούς F). Χρησιμοποιούν ένα υδατικό διάλυμα αλκαλικού υδροξειδίου καλίου (*alkaline potassium hydroxide*) ως ηλεκτρολύτη, που διαποτίζεται σε μια μήτρα. Αυτό αποτελεί πλεονέκτημα επειδή η αντίδραση στην κάθοδο είναι γρηγορότερη στον αλκαλικό ηλεκτρολύτη, το οποίο συνεπάγεται υψηλότερη απόδοση.



Μία κυψέλη αλκαλικού τύπου της εταιρίας Pratt & Whitney προς χρήση στο διαστημικό σκάφος Apollo το 1964.

Μέχρι σήμερα ήταν πολύ δαπανηρές για τις εμπορικές εφαρμογές, αλλά διάφορες επιχειρήσεις εξετάζουν τρόπους να μειώσουν το κόστος και να βελτιώσουν τη λειτουργική ευελιξία τους. Έχουν μια χαρακτηριστική παραγωγή ισχύος από 300 Watt έως 5 kW, ενώ παράλληλα βρίσκουν εφαρμογές στα οχήματα τροφοδοτούμενα με υδρογόνο.

Αρχή Λειτουργίας



5.3.6 Κυψέλη Αέριου Ψευδαργύρου - Zinc-Air Fuel Cells (ZAFC).

Σε μία χαρακτηριστική κυψέλη καυσίμων αερίου ψευδάργυρου, υπάρχει ένα ηλεκτρόδιο διάχυσης αερίου (GDE), μια άνοδος ψευδάργυρου διαχωρισμένη από τον ηλεκτρολύτη, και κάποια μορφή μηχανικών διαχωριστών. Το GDE είναι μια διαπερατή μεμβράνη που επιτρέπει στο ατμοσφαιρικό οξυγόνο να τη διαπεράσει. Αφότου το οξυγόνο έχει απορροφηθεί στα ιόντα υδροξυλίου και το νερό, τα ιόντα υδροξυλίου ταξιδεύουν μέσω ενός ηλεκτρολύτη, και φθάνουν στη άνοδο ψευδάργυρου. Εδώ, αντιδρά με τον ψευδάργυρο, και σχηματίζει το οξειδίο ψευδάργυρου. Αυτή η διαδικασία δημιουργεί μια ηλεκτρική δυνατότητα: όταν συνδέεται ένα σύνολο κυψελών ZAFC, η συνδυασμένη ηλεκτρική δυνατότητα αυτών μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πηγή ηλεκτρικής ενέργειας. Αυτή η ηλεκτροχημική διαδικασία είναι κατά πολύ παρόμοια με αυτήν μίας κυψέλης καυσίμων PEM, αλλά ο ανεφοδιασμός σε καύσιμα είναι πολύ διαφορετικός και έχει αντίστοιχα χαρακτηριστικά με τις μπαταρίες.

Η εταιρία Metallic Power εργάζεται πάνω στα ZAFC που περιέχουν μία "δέξαμενή καυσίμων" ψευδάργυρου και ένα ψυγείο ψευδάργυρου που αυτόματα και σιωπηλά αναπαράγει τα καύσιμα. Σε αυτό το σύστημα κλειστού βρόγχου, η ηλεκτρική ενέργεια παράγεται καθώς ο ψευδάργυρος και το

οξυγόνο αναμιγνύονται παρουσία ενός ηλεκτρολύτη (όπως στα PEMFC), δημιουργώντας οξειδίο ψευδάργυρου. Μόλις καταναλωθούν τα καύσιμα, το σύστημα συνδέεται με το δίκτυο και η διαδικασία αντιστρέφεται, αφήνοντας άλλη μια φορά ως υπόλειμμα καθαρούς σβόλους καύσιμου ψευδάργυρου. Το βασικό είναι ότι αυτή η αντιστρεφόμενη διαδικασία διαρκεί μόνο περίπου 5 λεπτά για να ολοκληρωθεί, οπότε η προσωρινή διακοπή που χρειάζεται η μπαταρία για να επαναφορτιστεί δεν είναι ζήτημα.

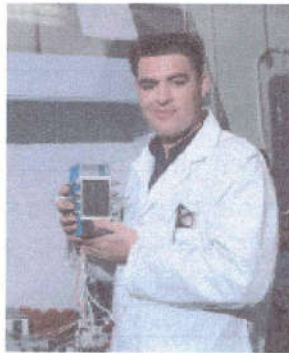
Το κύριο πλεονέκτημα της τεχνολογίας αερίου ψευδάργυρου, που έχει πέρα από τις άλλες τεχνολογίες μπαταριών, είναι η υψηλή ειδική ενέργειά της, η οποία είναι ένας βασικός παράγοντας που καθορίζει την τρέχουσα διάρκεια μιας μπαταρίας σε σχέση με το βάρος της. Όταν τα ZAFC χρησιμοποιούνται για να τροφοδοτήσουν ηλεκτρικά οχήματα (electric vehicles - EV), έχουν αποδείξει ότι εξυπηρετούν μεγαλύτερες αποστάσεις οδήγησης μεταξύ ανεφοδιασμών σε καύσιμα, από οποιοσδήποτε άλλες μπαταρίες EV παρόμοιου βάρους. Επιπλέον, λόγω της αφθονίας του ψευδάργυρου στη γη, οι υλικές δαπάνες για ZAFC και τις μπαταρίες αερίου ψευδάργυρου είναι χαμηλές. Ως εκ τούτου, η τεχνολογία αερίου ψευδάργυρου έχει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, που κυμαίνονται από EVs, ηλεκτρονικά είδη ευρείας κατανάλωσης έως και στρατιωτικές χρήσεις. Η εταιρία Powerzinc στη νότια Καλιφόρνια εμπορευματοποιεί αυτήν την περίοδο την τεχνολογία του αερίου ψευδάργυρου για έναν αριθμό διαφορετικών εφαρμογών.

5.3.7 Κυψέλη Άμεσης Μεθανόλης – Direct Methanol Fuel Cells (DMFC)

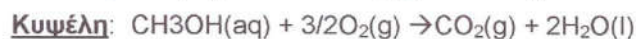
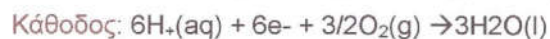
Αυτές οι κυψέλες είναι παρόμοιες με τις κυψέλες PEM δεδομένου ότι και τα δύο χρησιμοποιούν μια πολυμερή μεμβράνη ως ηλεκτρολύτη. Εντούτοις, στο DMFC, ο ίδιος ο ανοδικός καταλύτης εξάγει το υδρογόνο από την υγρή μεθανόλη, εξαλείφοντας την ανάγκη για μετατροπέα καυσίμων. Μ' αυτόν τον τύπο κυψέλης καυσίμου αναμένεται απόδοση περίπου 40%, με την οποία τυπικά θα λειτουργούσε χαρακτηριστικά σε μία θερμοκρασία μεταξύ 120-190 βαθμών F ή 50 -100 βαθμών C. Αυτή είναι μια σχετικά χαμηλή διακύμανση, που καθιστά αυτή την κυψέλη καυσίμων ελκυστική για τις μικροσκοπικές έως

μεσαίου μεγέθους εφαρμογές, για να τροφοδοτήσει κινητά τηλέφωνα και lap-top. Υψηλότερες αποδόσεις επιτυγχάνονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Ένα σημαντικό πρόβλημα, εντούτοις, είναι το πέρασμα των καυσίμων από την άνοδο στη κάθοδο χωρίς την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Ωστόσο, πολλές επιχειρήσεις έχουν πει ότι έλυσαν αυτό το πρόβλημα. Ασχολούνται με τα πρωτότυπα DMFC που χρησιμοποιούνται από το στρατό για την τροφοδότηση του ηλεκτρονικού εξοπλισμού σε στρατιωτικές περιοχές.



Ερευνητές στο εργαστήριο Jet Propulsion Lab και το University of Southern California πρωτοπόρησαν στις κυψέλες DMFC



5.3.8 Αναπαραγωγικές Κυψέλες - Regenerative Fuel Cells

Ένα πολύ νέο μέλος της οικογένειας κυψελών καυσίμων προς το παρόν, οι αναπαραγωγικές κυψέλες καυσίμων θα ήταν ελκυστικές ως μορφή παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας κλειστών βρόγχων. Αυτή η ειδική κατηγορία κυψελών καυσίμων παράγει την ηλεκτρική ενέργεια από το υδρογόνο και το οξυγόνο, αλλά μπορεί να αντιστραφεί και να τροφοδοτηθεί με την ηλεκτρική ενέργεια για να παράγει υδρογόνο και οξυγόνο.

Το νερό διαχωρίζεται στο υδρογόνο και το οξυγόνο από ηλιακά τροφοδοτούμενη ηλεκτρόλυση. Το υδρογόνο και το οξυγόνο τροφοδοτούνται στην κυψέλη η οποία παράγει ηλεκτρική ενέργεια, και αποβάλλει θερμότητα και νερό. Το νερό διανέμεται εκ νέου πίσω στην ηλιακά-τροφοδοτούμενη ηλεκτρόλυση και η διαδικασία αρχίζει πάλι από την αρχή. Αυτοί οι τύποι κελιών καυσίμων ερευνώνται αυτήν την περίοδο από τη NASA και άλλους παγκοσμίως.

5.3.9 Κεραμική Κυψέλη Πρωτονίων - Protonic Ceramic Fuel Cell (PCFC)

Αυτός ο νέος τύπος κυψέλης καυσίμων είναι βασισμένος σε ένα κεραμικό υλικό ηλεκτρολυτών που παρουσιάζει υψηλή αγωγιμότητα πρωτονίων σε ανυψωμένες θερμοκρασίες. Τα PCFC μοιράζονται τα θερμικά και κινητικά πλεονεκτήματα της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας, στους 700 βαθμούς Κελσίου, με τις κυψέλες καυσίμων τηγμένου ανθρακικού άλατος και στερεών οξειδίων, παρουσιάζοντας όλα τα ουσιαστικά οφέλη της ανταλλαγής πρωτονίων στις κυψέλες καυσίμων πολυμερούς ηλεκτρολύτη και φωσφορικού οξέος (PAFC). Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας είναι απαραίτητη για να επιτύχει πολύ υψηλή ηλεκτρική αποδοτικότητα με καύσιμα υδρογονανθράκων.

Τα PCFC μπορούν να λειτουργήσουν σε υψηλές θερμοκρασίες και να οξειδώσουν ηλεκτροχημικά τα καύσιμα άμεσα στη άνοδο. Αυτό εκμηδενίζει το ενδιάμεσο βήμα της παραγωγής του υδρογόνου μέσω της δαπανηρής διαδικασίας της αναμόρφωσης. Τα αέρια μόρια των καυσίμων υδρογονανθράκων απορροφώνται στη επιφάνεια της ανόδου παρουσία υδρατμού, και τα άτομα υδρογόνου αφαιρούνται αποτελεσματικά για να απορροφηθούν στον ηλεκτρολύτη, με το διοξείδιο του άνθρακα ως αρχικό προϊόν της αντίδρασης. Επιπλέον, τα PCFC έχουν έναν στερεό ηλεκτρολύτη, οπότε η μεμβράνη δεν μπορεί να στεγνώσει, όπως γίνεται στις κυψέλες καυσίμων PEM, ή το υγρό δεν μπορεί να διαρρεύσει έξω όπως στα PAFC. Η εταιρία Protonetics International Inc. ερευνά πρώτιστα αυτόν τον τύπο κυψέλης καυσίμων.

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ	απόδοση	Θερμ. λειτουργ. (°C)	πλεονεκτήματα	μειονεκτήματα	ισχύς	χρήσεις	αντιδράσεις
Κψ Φωσφορικού οξέως - Phosphoric Acid (PAFC)	40% - 85% με συμπαραγωγή	150° - 200°	<ul style="list-style-type: none"> Χρήση ακάθαρτου H₂ Απόδοση σχεδόν 85% με συμπαραγωγή 1,5% ανοχή σε ανοχής χρήση CO, άρα δυνατότητα χρήσης ευρέως φάσματος καυσίμων 	<ul style="list-style-type: none"> Χρήση λευκόχρυσου ως καταλύτη Χαμηλή παραγωγή ρεύματος και ισχύος συγκριτικά με άλλες Κψ Μεγάλο μέγεθος και βάρος 	έως 200 kW, δοκιμή 1 MW	Ξενοδοχεία, νοσοκομεία, γραφεία, μεγάλα οχήματα (λεωφορεία)	<p>Ανοδος:</p> $H_2(g) \rightarrow 2H^+(aq) + 2e^-$ <p>Κάθοδος:</p> $\frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2O(l)$ <p>Κυμάλει:</p> $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) + CO_2 \rightarrow H_2O(l) + CO_2$
Κψ Ανταλλαγής Πρωτονίων - Proton Exchange Membrane or Solid Polymer (PEM)		60-100°	<ul style="list-style-type: none"> Ο στερεός ηλεκτρολύτης μειώνει τα προβλήματα διάβρωσης & οικονομικής διαχείρισης Γρήγορη εκκίνηση 	<ul style="list-style-type: none"> Ευαίσθητο στις ακαθαρσίες των καυσίμων 	50 - 250 kW	Οχήματα ελαφρού τύπου, κτήρια, και μικρές εφαρμογές όπως αντικατάσταση επαναφορτι. μπαταριών	<p>Ανοδος:</p> $H_2(g) \rightarrow 2H^+(aq) + 2e^-$ <p>Κάθοδος:</p> $\frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2O(l)$ <p>Κυμάλει:</p> $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$
Κψ Τηγμένου Ανθρακικού Άλατος - Molten Carbonate (MCFC)	Περίπου 60% - 85% με συμπαραγωγή	600-1000°	<ul style="list-style-type: none"> Οι υψηλές θερμοκρασίες συντελούν σε αύξηση της απόδοσης και της ανοχής χρήσης πολλών τύπων καυσίμων και φθηνών καταλυτών. Τροφοδοτούνται και με αέρια καύσιμα άνθρακα ή φυσικό αέριο 	<ul style="list-style-type: none"> Οι υψηλές θερμοκρασίες εντείνουν τη διάβρωση και τη διάσπαση των συστατικών της Κψ 	10 kW -2MW		<p>Ανοδος:</p> $H_2(g) + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O(g) + CO_2(g) + 2e^-$ <p>Κάθοδος:</p> $\frac{1}{2}O_2(g) + CO_2(g) + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$ <p>Κυμάλει:</p> $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) + CO_2(g) \rightarrow H_2O(g) + CO_2(g)$
Κψ Στερεού Οξειδίου - Solid Oxide (SOFC)	60% - 85% με συμπαραγωγή	600-1000°		<ul style="list-style-type: none"> Χρήση υγρού ηλεκτρολύτη αντί στερεού 	έως 100 kW, (220 kW)	Εφαρμογές μεγάλης κλίμακας και ισχύος, σε βιομηχανίες και κεντρικούς σταθμούς παραγωγής ηλεκτρισμού - οχήματα, κτιριακές, κ.λπ.	<p>Ανοδος:</p> $H_2(g) + O_2 \rightarrow H_2O(g) + 2e^-$ <p>Κάθοδος:</p> $\frac{1}{2}O_2(g) + 2e^- \rightarrow O_2^-$ <p>Κυμάλει:</p> $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$

							(APUS)	
ΚΨ Αλκαλικού τύπου - Alkaline (AFC)	έως 70 %	150° - 200°	<ul style="list-style-type: none"> • Η αντίδραση στην κάθοδο είναι ταχύτερη στον αλκαλικό ηλεκτρόλυτη, το οποίο σημαίνει καλύτερη επίδοση. 	<ul style="list-style-type: none"> • Απαραίτητη απομάκρυνση CO₂ από το καύσιμο (δαπανηρό) 	0,3 - 5 kW	<p>Χρησιμοποιήθηκαν από τη NASA στις αποστολές για παραγωγή ηλεκτρισμού και πόσιμου νερού - οχήματα τοφοδοτούμενα με υδρογόνο.</p> <p>Μικρές έως μεσαίες εφαρμογές, κινητά πλέφωνα και lap-tops. Στρατιωτική χρήση για ηλεκτρονικά εξοπλισμό.</p>	<p>Ανοδος: H₂(g) + 2(OH)⁻(aq) → 2H₂O(l) + 2e⁻</p> <p>Καθόδος: ½O₂(g) + H₂O(l) + 2e⁻ → 2(OH)⁻(aq)</p> <p>Κυψέλλη: H₂(g) + ½O₂(g) → H₂O(l)</p>	
ΚΨ Άμεσης Μεθανόλης - Direct Methanol Fuel Cells (DMFC)	40%	50° - 100°	<ul style="list-style-type: none"> • Μεγαλύτερες αποδόσεις επιτυγχάνονται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. 	<ul style="list-style-type: none"> • Το καύσιμο περνά από την άνοδο στην κάθοδο χωρίς να παράγει ηλεκτρισμό 		<p>Ανοδος: CH₃OH(aq) + H₂O(l) → CO₂(g) + 6H⁺(aq) + 6e⁻</p> <p>Καθόδος: 3H⁺(aq) + 6e⁻ + 3/2O₂(g) → 3H₂O(l)</p> <p>Κυψέλλη: CH₃OH(aq) + 3/2O₂(g) → CO₂(g) + 2H₂O(l)</p>		
Αναγεννητικές ΚΨ - Regenerative Fuel Cells (RFC)						<p>Παράγει H₂ και O₂ μέσω της αντιστρέψιμης λειτουργίας της.</p>		
ΚΨ Αερίου Ψευδαργύρου - Zinc Air Fuel Cells (ZAFC)			<ul style="list-style-type: none"> • Θερμικά και κινητικά πλεονεκτήματα της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας • υψηλή τιμή ειδικής ενέργειας → αύξηση χρόνου λειτουργίας μπαταριών • Φθινό κόστος α' υλών (αφθονία ψευδαργύρου) 			<p>Μεγάλο εύρος εφαρμογών, ηλεκτροκίνητα οχήματα (Evs), αναλώσιμα ηλεκτρονικά, στρατιωτικές χρήσεις.</p>		
Κεραμικές ΚΨ πρωτονίων - Protonic Ceramic Fuel Cell (PCFC)		700°	<ul style="list-style-type: none"> • Απουσία ενδιάμεσου βήματος παραγωγής H₂ μέσω αναμόρφωσης 					

ΜΑΡ. ΕΠΙΣΤΗΜΟΝ. ΣΤΟΙΧ. 33

Πλεονεκτήματα κυψελών καυσίμων

1. Αρκετά υψηλή απόδοση ανάλογα με τον τύπο και την εφαρμογή. Οι κυψέλες καυσίμου είναι πιο αποδοτικές από μια μηχανή εσωτερικής καύσης που χρησιμοποιεί συμβατικά καύσιμα. Η απόδοση ενός P.E.M. μπορεί να φτάσει το 77,5%
2. Χαμηλές εκπομπές ρύπων κυρίως CO₂ και άλλων αερίων που συντελούν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου αλλά και τοξικών ρύπων που παράγονται από τα ορυκτά καύσιμα.
3. Μεγάλες περίοδοι λειτουργίας μεταξύ των διακοπών (μεγάλη αξιοπιστία).
4. Ανυπαρξία περιστρεφόμενων μερών στα βασικά συστατικά του μηχανικού εξοπλισμού με αποτέλεσμα μειωμένες μηχανικές απώλειες και μειωμένες απαιτήσεις για συντήρηση. Παράλληλα δεν παρουσιάζεται η ανάγκη για χρήση πολύπλοκων εξωτερικών συστημάτων.
5. Χαμηλές εκπομπές θορύβων.
6. Απαλλαγή από μπαταρίες και επαναφόρτιση.
7. Μειώνεται η εξάρτηση από το πετρέλαιο, καύσιμο με συγκεκριμένα εκμεταλλεύσιμα αποθέματα και ασταθή τιμή, που παράγεται από ορισμένες πατρελαιοπαραγωγικές χώρες. Είναι μια βιώσιμη λύση απέναντι στο πετρέλαιο.
8. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε χώρες στις οποίες η θερμοκρασία του εξωτερικού περιβάλλοντος είναι υψηλή.
9. Μειωμένη κατανάλωση καυσίμων.
10. Πολλές χώρες θέτουν κίνητρα για τη διάδοση νέων τεχνολογιών κυρίως με τη μορφή επιδοτήσεων και με απαλλαγές από επιβαλλόμενα τέλη.
11. Βελτιωμένη ατμοσφαιρική ποιότητα στις αστικές και βιομηχανικές περιοχές.
12. Η ηλεκτρική ενέργεια παράγεται κοντά όπου χρησιμοποιείται, μειώνοντας τις απώλειες μετάδοσης.
13. Μελέτες προβλέπουν ότι θα υπάρξουν μεγάλος αριθμός οχημάτων τα οποία θα χρησιμοποιούν τη συγκεκριμένη τεχνολογία στον δρόμο τα προσεχή έτη.

14. Κυψέλες καυσίμου μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την παραγωγή ζεστού νερού ή για θέρμανση χώρων αλλά και για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

15. Προσαρμοζόμενος σχεδιασμός για εφαρμογές από watt μέχρι megawatt.

16. Κοστίζει λιγότερο για να μετακινηθεί το υδρογόνο σε άλλες ηπείρους ως συμπιεσμένο αέριο με τη βοήθεια σωλήνων, από ένα ίσο ποσό ηλεκτρικής ενέργειας. Το υγρό υδρογόνο είναι η ασφαλέστερη και πιο οικονομική επιλογή για την κίνηση της ενέργειας από τους ωκεανούς.

17. Αυξάνονται και δημιουργούνται νέες θέσεις εργασίας.

Μειονεκτήματα κυψελών καυσίμων

1. Χρονικοί περιορισμοί ζωής (ελλιπής γνώση της πραγματικής διάρκειας ζωής).

2. Μειωμένες ηλεκτρικές αποδόσεις.

3. Υψηλό κόστος επένδυσης. Ενδεικτικά, αν μια συμβατική μονάδα συμπαραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας έχει υποτιθέμενο κόστος 1.000 δολάρια ανά εγκατεστημένο Κιλοβάτ, τότε μια μονάδα με κυψέλες καυσίμου (fuel cell) θα είχε τουλάχιστον δεκαπλάσιο κόστος. Μελλοντικά βέβαια μπορούμε να περιμένουμε πτώση των τιμών λόγω του όγκου της παραγωγής αλλά και του ανταγωνισμού της αγοράς. Επίσης σήμερα ένας κινητήρας υδρογόνου κοστίζει τουλάχιστον το διπλάσιο από έναν συμβατικό κινητήρα. Είναι ευνόητο ότι οι πρωτότυποι κοστίζουν πανάκριβα. Μόνο αν αρχίσει να γίνεται μαζική παραγωγή των κινητήρων αρκούν μερικές δεκάδες χιλιάδες κομμάτια η τιμή τους θα γίνει προσιτή.

4. Χαμηλός βαθμός ανάπτυξης.

5. Χαμηλή διαθεσιμότητα επίδειξης.

6. Λίγοι προμηθευτές τεχνολογίας.

7. Για την παράγωγή του καυσίμου H_2 απαιτούνται σημαντικά ποσά ενέργειας ενώ οι περισσότερες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του συντελούν στη δημιουργία αερίων του θερμοκηπίου. Ενδεχόμενη λύση: χρήση Α.Π.Ε. για την παραγωγή H_2 .

8. Οι απώλειες ενέργειας που παρουσιάζονται εμφανίζονται με τη μορφή θερμότητας.

9. Η επιλογή, η διαθεσιμότητα και η αποθήκευση των καυσίμων αποτελούν εμπόδια που πρέπει να υπερνικηθούν.

10. Τα οχήματα που χρησιμοποιούν τη συγκεκριμένη τεχνολογία δεν είναι διαθέσιμα σήμερα στους καταναλωτές.

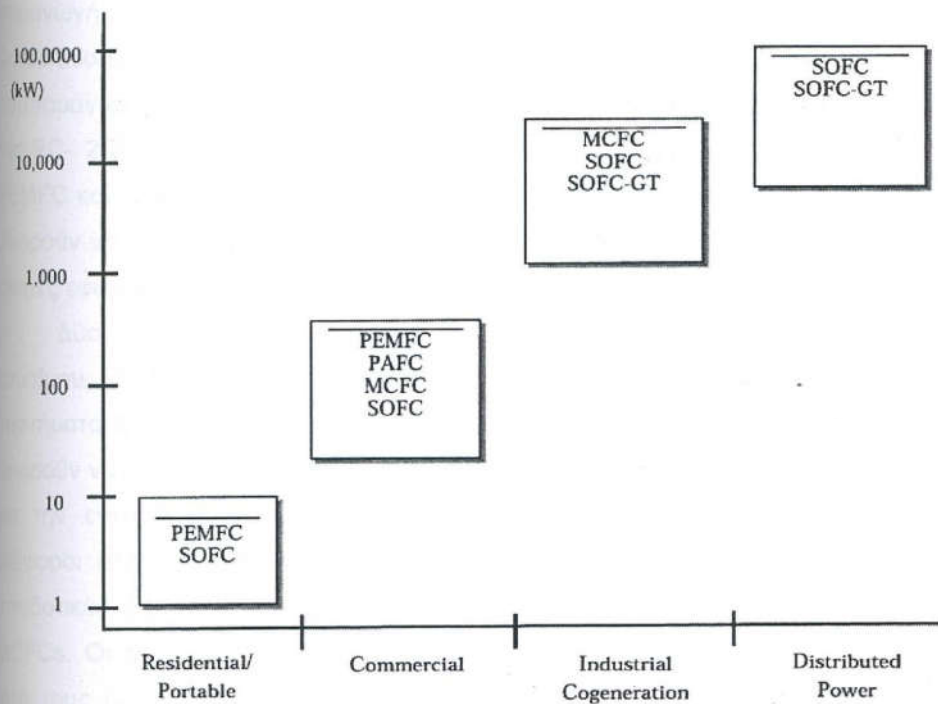
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6:

**ΕΜΠΟΡΕΥΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ
ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ**

6.1 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ FUEL CELLS ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΟΝ ΤΥΠΟ ΤΟΥΣ

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι τύποι των κυψελών καυσίμων ανάλογα με τη παραγωγική τους ικανότητα και τους τομείς αγοράς

Πίνακας 6.1: Τομείς αγοράς κυψελών καυσίμων



PEMFC = Proton exchange membrane fuel cell (κυψέλη ανταλλαγής πρωτονίων)

SOFC = Phosphoric acid fuel cell (κυψέλη φωσφορικού οξέος)

MCFC = Molten carbonate fuel cell (κυψέλη τηγμένου ανθρακικού άλατος)

SOFT = Solid oxide fuel cell (κυψέλη στερεού οξειδίου)

SOFT-GT = Solid oxide fuel cell with gas turbine

6.1.1 Εμπορικές εφαρμογές

Οι κυψέλες καυσίμων για μικρή εμπορική αγορά θα παρέχουν ισχύ από 25 kW μέχρι 500 kW. Όλοι οι τύποι κυψελών καυσίμων μπορούν να

εξυπηρετήσουν αυτήν την αγορά, στην οποία περιλαμβάνονται τα ξενοδοχεία, τα σχολεία, τα μικρομεσαίου και μεσαίου μεγέθους νοσοκομεία, τα κτήρια γραφείων, και τα εμπορικά κέντρα. Οι κυψέλες καυσίμων υψηλής θερμοκρασίας θα λειτουργούν με έναν τρόπο συμπαραγωγής, δηλαδή ταυτόχρονη παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας.

Η Ballard Power αναπτύσσει μία σταθερή μονάδα PEMFC των 250 kW με καύσιμο φυσικό αέριο και προγραμματίζει να την εμπορευματοποιήσει. Η μόνη εταιρεία που έχει αναπτύξει εμπορικά διαθέσιμες εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας από κυψέλες καυσίμου είναι η International Fuel Cell Corporation. Συγκεκριμένα η μονάδα PC- 25C, 200 kW, με σύστημα συμπαραγωγής (τεχνολογία PAFC) διατίθεται στο εμπόριο. Το πλεονέκτημα της PC- 25C είναι ότι μπορεί να είναι αποδοτικότερη από την τεχνολογία PEMFC και καταλληλότερη για συμπαραγωγή. Εντούτοις, οι κυψέλες PEMFC μπορούν να κοστίζουν λιγότερο εάν διατεθούν τόσο σε σταθερές όσο και σε κινητές εφαρμογές.

Δύο εταιρίες υπεύθυνες για την έρευνα συστημάτων κυψελών καυσίμου, η ERC και η MC-JSHY'S, προγραμματίζουν να αναπτύξουν συστήματα 250 και 300 kW τύπου MCFC, αντίστοιχα. Αυτά τα συστήματα μπορούν να είναι ιδιαίτερα αποδοτικά. Όμως ο μεγάλος χώρος που απαιτείται για την εγκατάστασή τους θα περιορίσει την εμπορική τους εφαρμογή. Διάφοροι άλλοι κατασκευαστές αναπτύσσουν κυψέλες SOFCs, όπου είναι αποδοτικές και απαιτούν μικρότερο χώρο εγκατάστασης από τις κυψέλες MCFCs. Οι κυψέλες SOFCs αναμένονται επίσης να είναι λιγότερο ακριβές από τους άλλους τύπους κυψελών καυσίμων. Οι κυψέλες καυσίμων στην αγορά δεν έχουν να ανταγωνιστούν μόνο μεταξύ τους, αλλά και ανταγωνιστικές τεχνολογίες όπως είναι οι μικρο-τουρμπίνες.

6.1.2 Βιομηχανικές εφαρμογές

Οι κυψέλες καυσίμων για την βιομηχανική αγορά θα παρέχουν ισχύ από 1 MW έως 25 MW. Οι κυψέλες καυσίμων υψηλής θερμοκρασίας (MCFCs και SOFCs) θα εξυπηρετήσουν αυτήν την αγορά, η οποία περιλαμβάνει τη πετροχημική βιομηχανία, τη χαρτοβιομηχανία, τη μεταλλουργεία και τη βιομηχανία τροφίμων. Οι πρώτες κυψέλες καυσίμου για αυτήν την αγορά θα

είναι μικρής ισχύς, μέχρι 5 MW αλλά η παραγωγική τους ικανότητα θα εξελιχθεί καθώς η αγορά θα αναπτύσσεται και οι δαπάνες θα μειώνονται.

6.1.3 Διανεμημένη παραγωγή

Οι κυψέλες καυσίμων για αυτό τον τομέα αγοράς θα παρέχουν ισχύ από 3 MW έως 100 MW. Οι κυψέλες καυσίμων υψηλής θερμοκρασίας (MCFCs και SOFCs) θα εξυπηρετήσουν αυτήν την αγορά, η οποία περιλαμβάνει μη-διασυνδεδεμένα με το κεντρικό δίκτυο συστήματα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, τις δημόσιες υπηρεσίες και τους αυτοπαραγωγούς ενέργειας.

Ο κλάδος της ενέργειας μεταβάλλεται για να ανταγωνιστεί σε μια απελευθερωμένη αγορά. Η τεχνολογία της διανεμημένης παραγωγής προτιμάται λόγω της ύπαρξης νέων τεχνολογιών για να ικανοποιηθεί η αυξανόμενη ζήτηση ενέργειας και για να καλυφθούν οι αυστηρές απαιτήσεις για τις εκπομπές αερίων ρύπων. Υπάρχουν εταιρίες που επενδύουν στις εναλλακτικές τεχνολογίες παραγωγής ενέργειας για να μπορέσουν να ικανοποιήσουν τις μελλοντικές ενεργειακές απαιτήσεις.

6.1.4 Οικιακές εφαρμογές

Οι κυψέλες καυσίμων για αυτού του είδους την αγορά θα παρέχουν ισχύ από 1 kW έως 10 kW. Οι PEMFCs και SOFCs είναι πιθανό να εξυπηρετήσουν τις κατοικίες με μικρή είτε μεγάλη ζήτηση ηλεκτρικής ενέργειας.

6.1.5 Άλλες εφαρμογές

Οι κυψέλες καυσίμων μπορούν να είναι κατάλληλες για τα κέντρα υπολογιστών ή άλλους καταναλωτές που απαιτούν υψηλή ποιότητα ισχύος, ασφάλεια και υψηλή αξιοπιστία. Επίσης μπορεί να υπάρξει μια εφαρμογή για τις κυψέλες καυσίμων που θα χρησιμοποιούν εναλλακτικά καύσιμα όπως τα υλικά οδόστρωσης είτε τα «προϊόντα» των εγκαταστάσεων επεξεργασίας αποβλήτων.

6.1.6 Ανταγωνιστικές τεχνολογίες

Υπάρχουν πολλές τεχνολογίες που ανταγωνίζονται τις κυψέλες καυσίμων, ιδιαίτερα στην αγορά της διανεμημένης παραγωγής (3kW-50MW). Ο πίνακας 6.2 παρουσιάζει όλες τις δυνητικές τεχνολογίες και τις αγορές στις οποίες οι κυψέλες καυσίμων θα ανταγωνιστούν.

Πίνακας 6.2: Τεχνολογία διανεμημένης παραγωγής

	Τύπος	Ισχύς	Απόδοση	Αγορές
Κυψέλη καυσίμου	PEM (80°C)	1-500kW	40%	L&MT, κατοικίες, PP, RP
	PAFC (200°C)	50kW-1.2MW	40%	MT, εμπορικά κέντρα, PP
	MCFC (650°C)	1-20MW	55%	HT, PP
	SOFC (1000°C)	1kW-25MW	45-65%	Κατοικίες και εμπορικά κέντρα, PP, RP
Μηχανές	Diesel	50kW-6MW	33-36%	SP για μικρές βιομηχανίες
	Μηχανή εσωτερικής καύσης-Φυσικό αέριο	5kW-2MW	33-35%	PP, εμπορικά κέντρα
Τουρμπίνες καύσης	Μικροτουρμπίνες	25-500kW	26-33%	SP, RP, εμπορικά κέντρα
Ανανεώσιμη Ενέργεια	Ηλιακή ενέργεια	1-1000kW	10-20%	RP
	Αιολική ενέργεια			RP
	Βιομάζα			RP

Οι τιμές που δίνονται για κάθε τεχνολογία είναι κατά προσέγγιση δεδομένου ότι η τεχνολογία της διανεμημένης παραγωγής αποτελείται από υπομονάδες και η οικονομία της κάθε περιοχής θα καθορίσουν τον αριθμό των μονάδων ή το σύνολο των τεχνολογιών που θα χρησιμοποιηθούν. Οι αγορές που απαριθμούνται στην τελευταία στήλη απεικονίζουν τους τρέχοντες στόχους και τις προσδοκίες.

Ο σημαντικότερος ανταγωνισμός τόσο μεταξύ των τύπων των κυψελών καυσίμων όσο και με τις άλλες τεχνολογίες, εμφανίζεται στον τομέα χαμηλών ενεργειακών απαιτήσεων. Οι κυψέλες καυσίμων, τα PV (φωτοβολταικά), οι μηχανές stirling και οι μικρο-τουρμπίνες αναμένεται να κυριαρχήσουν στην συγκεκριμένη αγορά. Επίσης, ίσως στην αγορά χαμηλών ενεργειακών απαιτήσεων να υφίσταται η ανάγκη για συμπαραγωγή προκειμένου να αυξηθεί η αποδοτικότητα του συστήματος.

Στον οικιακό τομέα φαίνεται να είναι πιθανό ότι θα πρωταγωνιστήσουν οι κυψέλες καυσίμων και τα ηλιακά συστήματα. Στο άλλο άκρο, στο βιομηχανικό τομέα κυρίαρχη τεχνολογία θα είναι οι αεροστρόβιλο, με κάποιο ανταγωνισμό από τις κυψέλες καυσίμων υψηλών θερμοκρασιών. Η ισχύς που παράγουν τα συστήματα που ενσωματώνουν τις κυψέλες καυσίμων με τις μικρο-τουρμπίνες είναι επίσης ανταγωνιστική τεχνολογία σε αυτόν τον τομέα. Στον πίνακα 6.3 συνοψίζονται οι αγορές των κυψελών καυσίμων και οι ανταγωνιστικές τους τεχνολογίες.

Πίνακας 6.3: Αγορές των κυψελών καυσίμων και οι ανταγωνιστικές τους τεχνολογίες

Οικιακές εφαρμογές (1-15 kW)	Τομέας χαμηλών ενεργειακών απαιτήσεων (25-250 kW)	Τομέας υψηλών ενεργειακών απαιτήσεων / συμπαραγωγή (50 kW- 3 MW)	Βιομηχανικές εφαρμογές, καταμεμημένη παραγωγή (3-50 MW)
PEM	PEM	PAFC	MCFC
SOFC	PAFC	MCFC	SOFC
Φωτοβολταικά	SOFC	SOFC	Αεροστρόβιλοι
μηχανές Stirling	Φωτοβολταικά	Μ.Ε.Κ.	Ανεμογεννήτριες
	Μ.Ε.Κ.	Μικρο-τουρμπίνες	
	Μικρο-τουρμπίνες		
	Μηχανές Stirling		

6.2 ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

6.2.1 Γερμανία

Η Vaillant και η Plug Power, δύο από τις κυρίαρχες επιχειρήσεις παγκοσμίως στην τεχνολογία των κυψελών καυσίμων, ανέπτυξαν από κοινού μια μονάδα συμπαραγωγής κυψελών καυσίμων (Fuel Cell Heating Appliance), η οποία έλαβε την πιστοποίηση CE τον Δεκέμβριο του 2001. (Η πιστοποίηση CE υποδηλώνει ότι το προϊόν ακολουθεί όλες τις ευρωπαϊκές απαιτήσεις και πρότυπα). Με αυτήν την πιστοποίηση, το FCHA επιτρέπεται να χρησιμοποιηθεί, όχι μόνο στα εργαστήρια, αλλά και σε συνηθισμένα κτίρια στις χώρες-μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Αυτό το σύστημα είναι μία συσκευή πρώτης γενιάς και παράγει ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα ικανή να καλύψει τις απαιτήσεις μικρών επιχειρήσεων ή κτιρίων με 6-10 διαμερίσματα. Η ηλεκτρική παραγωγή του είναι περίπου 4,6 kW και η παραγωγή θερμότητας περίπου 10 kW. Το FCHA περιλαμβάνει έναν αντιδραστήρα για την παραγωγή υδρογόνου από φυσικό αέριο.

Τον Μάρτιο του 2001, η Union Technology Comp., η International Fuel Cell και η Buderus Heitztechnik ανακοίνωσαν τη συνεργασία τους για να αναπτύξουν συστήματα κυψελών καυσίμων για τις οικιακές εφαρμογές. Η International Fuel Cell είναι, η μόνη επιχείρηση στον κόσμο που παράγει ένα εμπορικά διαθέσιμο σύστημα κυψελών καυσίμων – το PC25. Από το 1992, η International Fuel Cell έχει πουλήσει περισσότερα από 200 τέτοια συστήματα σε 15 χώρες στις τέσσερις ηπείρους. Αυτές οι μονάδες συνολικά έχουν λειτουργήσει περισσότερο από 4,0 εκατομμύρια ώρες. Από το 1996, η International Fuel Cell ενεργεί ως ο μόνος προμηθευτής κυψελών καυσίμων για όλες τις αμερικανικές διαστημικές αποστολές. Η Buderus είναι ένας ηγέτης στην αγορά προϊόντων θέρμανσης της Ευρώπης κατασκευάζοντας λέβητες, δεξαμενές αποθήκευσης καυσίμων, θερμαντικά σώματα, πετρελαιοκαυστήρες, συσσωρευτές ηλιακής ενέργειας και μονάδες συμπαραγωγής. Και οι δύο εταιρίες, η International Fuel Cell και η Buderus, έχουν αρχίσει δοκιμές στις μονάδες τους από τα μέσα του 2003. Προγραμματίζουν τη χρήση κυψελών

καυσίμων 5 kW που θα λειτουργούν με φυσικό αέριο και θα είναι προορισμένες για οικιακές εφαρμογές και για μικρές εμπορικές εφαρμογές.

6.2.2 Γαλλία

Ida Tech & Electricite de France (EDF)

Η Ida Tech, η Bend, η Oregon ασχολούνται με την ανάπτυξη ολοκληρωμένων και χαμηλού κόστους συστημάτων αλλά και τμημάτων κυψελών καυσίμων. Η EDF παρέχει ηλεκτρική ενέργεια σε 31 εκατομμύρια πελάτες στη Γαλλία.

Τον Απρίλιο του 2001, η Ida Tech ανήγγειλε την παράδοση και την επιτυχή δοκιμή ενός συστήματος κυψελών καυσίμων 3 kW στην EDF. Το σύστημα κυψελών καυσίμων σχεδιάστηκε για να παρέχει αρκετή ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα για να καλύψει τις ανάγκες μίας απλής οικίας.

H Power & Gaz de France

Η H Power Corp. είναι μία εταιρία ανάπτυξης και κατασκευής κυψελών καυσίμων. Εστιάζει τις ενέργειές της στη βραχυπρόθεσμη εμπορευματοποίηση των συστημάτων κυψελών καυσίμων. Η Gaz de France είναι μια ευρωπαϊκή εταιρία που έχει σαν στόχο τη χρησιμοποίηση των αερίων αφού η ίδια είναι ένας παγκόσμιος παραγωγός όλων των τύπων αερίων και παρέχει υπηρεσίες σχετικά με την ενέργεια.

Η Gaz de France είναι στο στάδιο της εγκατάστασης έξι συστημάτων κυψελών καυσίμων συμπαραγωγής για οικιακές εφαρμογές, τροφοδοτούμενες από φυσικό αέριο, σε ένα πρότυπο σπίτι στις εγκαταστάσεις έρευνας και ανάπτυξης της Gaz de France. Η κυψέλη καυσίμου παράγει από 3 έως 10 kW

6.3 ΚΙΝΗΤΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

6.3.1 Αυτοκίνητα

Το αυτοκίνητο της Ford P2000 είναι παγκοσμίως το ελαφρύτερο οικογενειακό όχημα με ένα προηγμένο υβριδικό σύστημα ισχύος. Κινείται είτε με μια μηχανή εσωτερικής καύσεως είτε με ένα σύστημα κυψελών καυσίμων που παράγει ηλεκτρική ενέργεια που μέσω του ηλεκτροκινητήρα μετατρέπεται σε μηχανική. Ένα από τα κλειδιά της επιτυχίας του P2000 είναι η μείωση του βάρους του σε σχεδόν 1200 λιβρών και η κατανάλωση καυσίμου σε 4 λίτρα στα 100 χλμ.

Τα μοντέλα της DaimlerChrysler NECAR 3/4/5 είναι όλα βασισμένα στην επιτυχή πλατφόρμα της α-κατηγορίας. Το NECAR 3 χρησιμοποιεί τη μεθανόλη ως καύσιμο και έχει μια τελική ταχύτητα 75 mph (120 χλμ/χ). Το NECAR 4 παρουσιάστηκε το 1999 και χρησιμοποιεί το υδρογόνο ως καύσιμο που αυτό σημαίνει μηδενικές εκπομπές. Το NECAR 5 έχει έναν αντιδραστήρα, ο οποίος μετατρέπει την μεθανόλη σε υδρογόνο, και αυξάνει την ισχύ της μηχανής κατά 50%. Αν και είναι η ισχυρότερη μηχανή, το μέγεθος της είναι το μισό του μοντέλου NECAR 3.

6.3.2 Λεωφορεία

Το NeBus της DaimlerChrysler χρησιμοποιείται από το 1997. Έχει αυτονομία 157 μιλίων (250 χλμ), η οποία είναι ικανοποιητική για τη συνηθισμένη καθημερινή απόσταση στο σύστημα μεταφορών στο οποίο χρησιμοποιείται. Η μέγιστη ταχύτητα είναι περίπου 50 mph (80 χλμ/χ)

Τα NeBus της DaimlerChrysler άρχισαν να χρησιμοποιούνται σε 10 ευρωπαϊκές πόλεις από το 2003. Το 2000 ολοκληρώθηκαν 2 έτη οδικής δοκιμής με τα λεωφορεία. Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου, έξι λεωφορεία μετέφεραν περισσότερους από 200.000 επιβάτες και διένυσαν πάνω από 118.000 χλμ σε Σικάγο, Ιλλινόις, και Βανκούβερ.

6.4 ΦΟΡΗΤΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

Η Sony, Motorola, Samsung, Panasonic, Casio, Nec και άλλες παρόμοιες επιχειρήσεις αναπτύσσουν κυψέλες καυσίμων για τις φορητές ηλεκτρονικές συσκευές που εμπορεύονται, όπως τα κινητά τηλέφωνα και τους φορητούς υπολογιστές. Παραδείγματος χάριν, η Manhattan Scientifics, η Los Alamos, η New Mexico, αναμένουν μία κυψέλη καυσίμου για κινητό τηλέφωνο που θα έχει μέχρι και 4 φορές περισσότερη διάρκεια από τα σημερινά μοντέλα.

Η Ballard Power Systems συνεργάζεται με τη Coleman Powermate για να προωθήσει τις φορητές κυψέλες καυσίμων. Η Coleman Powermate είναι ένας από τους παγκόσμιους κατασκευαστές σταθερών και κινητών ηλεκτρικών γεννητριών αλλά και των εφεδρικών συστημάτων παραγωγής ενέργειας. Τα ασύρματα μικρά τηλέφωνα θα αποτελέσουν το πρώτο κύμα εφαρμογής των φορητών κυψελών καυσίμων, όπου το 2002 ήταν 50.000 μονάδες και αναμένεται το 2007 να είναι 200 εκατομμύρια μονάδες.

Η Smart Fuel Cell GmbH αναπτύσσει μια σειρά φορητών κυψελών καυσίμων (από μερικά Watt μέχρι μερικά kWatt) που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις φωτογραφικές μηχανές, τους φορητούς ηλεκτρονικούς υπολογιστές και παρόμοιες φορητές συσκευές. Η τεχνολογία αυτή επιτρέπει 3-5 φορές μεγαλύτερο χρόνο λειτουργίας (αυτονομίας). Επιπλέον, είναι εύχρηστες και επαναφορτίζονται γρηγορότερα.

Η PolyFuel σχεδίασε το πρώτο παγκόσμιο πρωτότυπο DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) που θα μπορούσε να αντικαταστήσει τις μπαταρίες ιόντων λιθίου που χρησιμοποιήθηκαν στα κινητά τηλέφωνα. Το συγκεκριμένο προϊόν σχεδιάζεται για να επιτύχει 2-3 φορές μεγαλύτερη αυτονομία από τις σημερινές μπαταρίες.

6.5 ΚΑΥΣΙΜΑ ΓΙΑ ΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

Αυτή τη στιγμή, οι σημαντικά αυξανόμενες ανάγκες σε ενέργεια εντοπίζονται στον τομέα των μεταφορών, ο οποίος θα συνεχίσει να καλύπτεται κυρίως από τα παράγωγα του πετρελαίου που προέρχεται από τη

Μέση Ανατολή. Υπολογίζεται ότι θα υπάρχει μια αύξηση της παραγωγής στην επόμενη δεκαετία. Επεκτείνοντας την αγορά του φυσικού αερίου θα πρέπει πρώτιστα να υπάρξουν μεγάλες επιφυλάξεις στη Μέση Ανατολή (Ιράν, Κατάρ, Σαουδική Αραβία) και στη ρωσική ομοσπονδία που ισχυρίζεται ότι η παραγωγή του φυσικού αερίου θα διαρκέσει για 62 έτη (σύμφωνα με την παραγωγή του 2001). Αυτή η κατάσταση του μελλοντικού ανεφοδιασμού καυσίμων είναι πιθανό να προκαλέσει οικολογικές, οικονομικές και πολιτικές αλλαγές και αναταράξεις. Οι υψηλές τιμές των ορυκτών καυσίμων αλλά και η απαίτηση για μείωση των εκπομπών αερίων ρύπων υπαγορεύουν την ανάπτυξη "καθαρών" συστημάτων παραγωγής και μετατροπής ενέργειας και την εισαγωγή των «καθαρών» καυσίμων στην αγορά.

Πολλοί εμπειρογνώμονες αναμένουν ότι το υδρογόνο που παράγεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας θα γίνει τεχνικά, οικονομικά και οικολογικά αποδεκτό την επόμενη εικοσαετία. Όμως στη παρούσα κατάσταση το υδρογόνο δεν μπορεί να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στον ενεργειακό τομέα. Οποιοσδήποτε οικονομικά και οικολογικά τρόπος υπάρχει για να παραχθεί και να διανεμηθεί το υδρογόνο στο τελικό καταναλωτή πρέπει να χρησιμοποιηθεί άμεσα για τα υψηλής απόδοσης συστήματα κυψελών καυσίμων. Το υδρογόνο δεν είναι κατάλληλο για όλες τις αγορές και τις χώρες, για αυτό πρέπει να διερευνηθούν και άλλες εναλλακτικές πηγές ενέργειας. Αυτό περιλαμβάνει, παραδείγματος χάριν, τη χρήση της μεθανόλης και των συνθετικών υγρών υδρογονανθράκων στις κινητές εφαρμογές ή το φυσικό αέριο στις σταθερές εφαρμογές των κυψελών καυσίμων. Φυσικά με την αντίστοιχη τεχνολογία χημικών αντιδραστήρων για την παραγωγή υδρογόνου.

Τα καύσιμα που θα έχουν καλές προοπτικές για μελλοντική εφαρμογή θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ταυτόχρονα και από τις συμβατικές τεχνολογίες και μακροπρόθεσμα από τα νέα συστήματα κυψελών καυσίμων.

Για τον ανεφοδιασμό των μηχανών εσωτερικής καύσεως (ICE), των συστημάτων (FC) κυψελών καυσίμων και των συνδυασμένων σταθμών παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος και θερμότητας (CHP), το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο θα είναι οι κυρίαρχες πηγές υδρογονανθράκων για τουλάχιστον τις επόμενες τρεις δεκαετίες. Σε αυτήν την περίοδο, εντούτοις, θα εισαχθούν στην αγορά καυσίμων: το υγροποιημένο φυσικό αέριο, οι αλκοόλες, όπως και συνθετικοί υδρογονάνθρακες (Fisher-Tropsch).

6.6 ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Τα συστήματα κυψελών καυσίμων παράγουν ενέργεια φιλική προς το περιβάλλον σε σύγκριση με την υψηλή τους απόδοσή. Είναι έτσι ιδιαίτερα κατάλληλοι για τον ενεργειακό εφοδιασμό ενός αποκεντρωμένου μη-διασυνδεδεμένου χρήστη. Η αγορά τους χαρακτηρίζεται από την απαίτηση για συμπαραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας (συστήματα CHP).

Ο ρόλος που θα παίξουν οι κυψέλες καυσίμου στο μέλλον θα καθοριστεί από την οικονομική απόδοσή τους και τις χαμηλές εκπομπές τους. Αυτό που θα μπορούσε να περιορίσει την εφαρμογή της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμων για την παραγωγή CHP, είναι η διάρκεια ζωής των κυψελών καυσίμων και το κόστος του συστήματος. Η έναρξη της εμπορευματοποίησης αυτής της τεχνολογίας θα διευκολυνθεί εάν οι καταναλωτές (βιομηχανικοί και μη) πειστούν ότι οι κυψέλες καυσίμων έχουν μοναδικά πλεονεκτήματα που δικαιολογούν να τις εμπιστευτούν.

6.6.1 Σημερινή τεχνολογία των κυψελών καυσίμων

Στις δυνητικές αγορές για τα συστήματα κυψελών καυσίμων παρέχεται ήδη μια σειρά τεχνολογιών για την συμπαραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας. Αυτές οι τεχνολογίες είναι βασισμένες σε καθιερωμένα, πλήρως αναπτυγμένα και καλά αποδεδειγμένα συστήματα.

Το χαμηλής θερμοκρασίας σύστημα κυψελών καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC) ONSI PC25 (IFC) έχει αποδείξει την τεχνολογική του ωριμότητα με 8000 ώρες λειτουργίας ετησίως και διαθεσιμότητα περισσότερο από 90%. Εντούτοις οι δαπάνες επένδυσης του PC 25 αυτή τη στιγμή είναι 5000 Ευρώ/kW και δεν είναι ακόμα ανταγωνιστικό. Ήδη υπάρχουν και αναπτύσσονται πειραματικές μονάδες για σταθερές εφαρμογές των κυψελών καυσίμου με πολυμερικό ηλεκτρολύτη (PEFC). Η παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια αυτών των συστημάτων κυμαίνεται από 1 έως 250 kW. Οι κυψέλες PEFC με δυνατότητα παραγωγής 250 kW φαίνεται να είναι κατάλληλες ως

σταθμοί CHP για ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας σε μεγάλα συγκροτήματα κατοικιών με απαιτήσεις μερικών kW.

Η εσωτερική αναμόρφωση και η ηλεκτροχημική μετατροπή του μονοξειδίου άνθρακα πραγματοποιείται μόνο με τα υψηλών θερμοκρασιών συστήματα κυψελών καυσίμων στερεών οξειδίων (SOFC) καθώς επίσης και με τα συστήματα κυψελών καυσίμου τιγμένου ανθρακικού άλατος (MCFC). Αυτή η διαφορά διακρίνει τους παραπάνω τύπους κυψελών καυσίμου από τα χαμηλών θερμοκρασιών συστήματα κυψελών καυσίμων. Από τα πιο επιτυχημένα συστήματα υψηλών θερμοκρασιών τιγμένου ανθρακικού άλατος (MCFC), είναι το MTU hot-module που λειτουργεί στους 650°C. Η σκέψη για μία απλουστευμένη ολοκληρωμένη συστοιχία οδήγησε στην επιθυμητή ελάττωση του μεγέθους του συστήματος. Τα περιφερειακά μέρη του συστήματος έχουν και αυτά τη δυνατότητα για απλούστευση και ελάττωση του μεγέθους τους. Εντούτοις απαιτείται μεγάλη διάρκεια πειραματικής λειτουργίας για να αποδειχθεί ότι η διάρκεια ζωής της συστοιχίας είναι αποδεκτή. Η περαιτέρω ανάπτυξη θα πρέπει να προσανατολιστεί στην μείωση των δαπανών.

Οι μονάδες SOFC (800-900°) έχουν την δυνατότητα να βελτιστοποιηθούν στο μέλλον για την επίτευξη υψηλότερων αποδόσεων. Το σύστημα SOFC σχεδόν δεν επηρεάζεται από τις ακαθαρσίες που περιέχονται στο καύσιμο αέριο. Άρα δεν είναι απαραίτητη καμία προ-επεξεργασία του αέριου καυσίμου. Αυτό επιδρά θετικά στο κόστος. Ο περιορισμός των δαπανών, η μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας και η βελτίωση της αξιοπιστίας αποτελούν τους σημαντικότερους στόχους για το μέλλον. Οι μέγιστες επιτρεπόμενες δαπάνες για να παραμείνει η κυψέλη καυσίμου ανταγωνιστική εξαρτώνται από την διαφορά στις αποδοτικότητες μεταξύ των κυψελών καυσίμων και των συμβατικών μονάδων παραγωγής ενέργειας. Επίσης, εξετάζονται εγκαταστάσεις των 250 kW υπό μορφή CHP από τη SWPC και μικρές εγκαταστάσεις για κτίρια από τη SULZER-Hexis.

6.6.2 Σημερινές δαπάνες

Οι σταθερές μονάδες παραγωγής ενέργειας μπορούν να χρησιμοποιηθούν για απλές κατοικίες (< 10 kW), για πολυκατοικίες και

πολυκαταστήματα (100-300 kW) ή για τοπική παραγωγή (> 1000 kW). Ο πίνακας 6.4 παρουσιάζει διαφορετικούς τύπους σταθερών συστημάτων κυψελών καυσίμων ηλεκτρικής ισχύς 100-300 kW, το στάδιο ανάπτυξής τους, τις δαπάνες, καθώς επίσης και τις δαπάνες των συμβατικών εγκαταστάσεων CHP.

Πίνακας 6.4: Κόστος και στάδιο ανάπτυξης για συστήματα CHP με χρήση κυψελών καυσίμων

	PEFC	PAFC	MCFC	SOFC
Ισχύς σε kW	250	200	280	100
Βαθμός απόδοσης	34%	38%	48%	47%
Στάδιο ανάπτυξης	Επίδειξη	Εμπορευματοποίηση	Επίδειξη	Επίδειξη
Κόστος Ευρώ/kW	10,000	5,000	8,000	20,000
Συμβατικές εγκαταστάσεις CHP : 500-1000 Ευρώ/kW για 100-1000 kW				

6.6.3 Κόστος ηλεκτρικής ενέργειας – Cost Of Electricity

Το κόστος παραγωγής της ηλεκτρικής ενέργειας χρησιμοποιείται συνήθως ως δείκτης για τον υπολογισμό και την αξιολόγηση των κυψελών καυσίμων έναντι των συμβατικών συστημάτων παραγωγής ενέργειας. Στις σταθερές εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας που είναι ήδη σε λειτουργία, τα διαφορετικά είδη δαπανών που εμφανίζονται εξαρτώνται από:

- Κόστος που προκύπτει από: το κόστος επένδυσης, το επιτόκιο και το χρόνο απόσβεσης (χρόνος ζωής),
- Κόστος φυσικού αερίου που προκύπτει από: τη τιμή του αερίου και το χρόνο λειτουργίας των εγκαταστάσεων
- Κόστος συντήρησης
- Κόστος διοίκησης και ασφάλειας.

Τα περισσότερα από τα δεδομένα που χρησιμοποιούνται για τους υπολογισμούς αξιολόγησης των συστημάτων κυψελών καυσίμων για CHP είναι υποθετικά ή έχουν υπολογιστεί οπότε είναι αναμενόμενο να περιλαμβάνουν αποκλίσεις.

Ακολουθεί μία λεπτομερής ανάλυση για να προσδιοριστούν οι κύριοι παράμετροι που καθορίζουν το κόστος παραγωγής. Ο χρόνος λειτουργίας είναι μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους. Ως εκ τούτου θα αναλύσουμε την επίδραση των άλλων σημαντικών παραμέτρων στο κόστος επένδυσης.

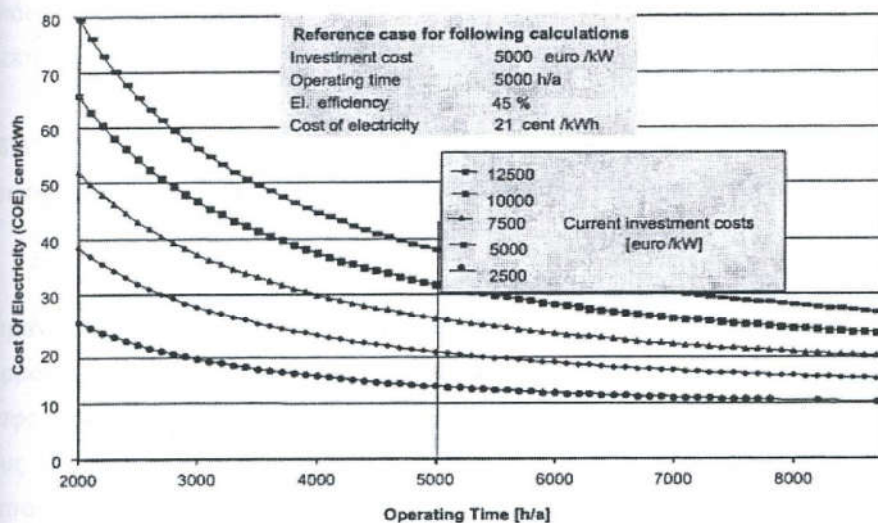
1. COE ως συνάρτηση του ύψους της επένδυσης

Οι τιμές των παραμέτρων (δαπάνες, τιμές, ποσοστό πληθωρισμού, επιτόκιο, κ.λ.π.) είναι βασισμένες στους προϋπολογισμούς που χρησιμοποιεί η βιομηχανία. Όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 6.1, ενώ ο χρόνος λειτουργίας παραμένει σταθερός, οι δαπάνες επένδυσης ποικίλουν από 2500 έως 12.500 ΕΥΡΩ/kW. Κατά συνέπεια, στην περίπτωση των 5000 ωρών /1 χρόνο λειτουργίας, οι δαπάνες της ηλεκτρικής ενέργειας κυμαίνονται μεταξύ 14 και 38 cent/kWh. Αυτές οι δαπάνες της ηλεκτρικής ενέργειας είναι ακόμα υψηλότερες και από τα προηγμένα συμβατικά συστήματα.

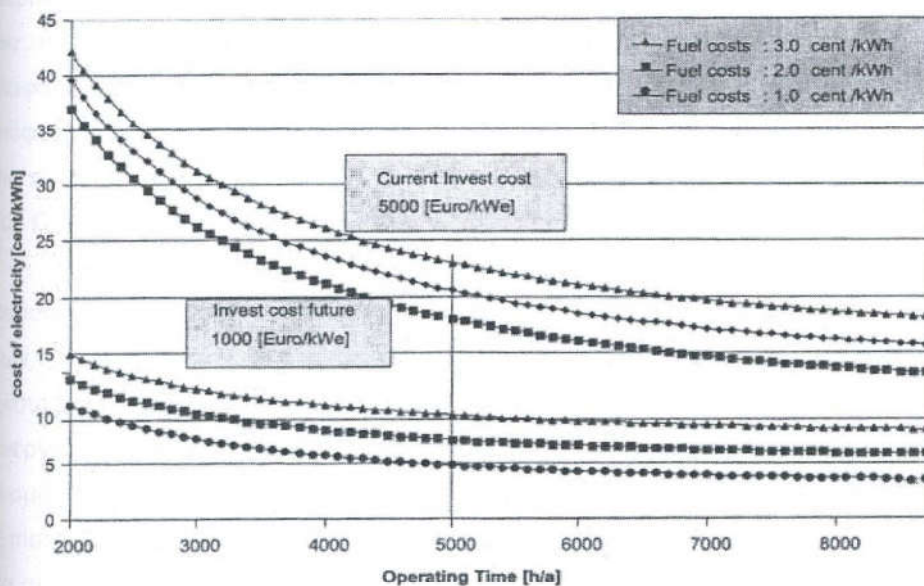
Οι δαπάνες επένδυσης αποτελούνται από τις δαπάνες των συστημάτων και των εγκαταστάσεων. Οι δαπάνες εγκατάστασης είναι:

- μεταφορά των εγκαταστάσεων παραγωγής ενέργειας στην περιοχή,
- εγκατάσταση των συστημάτων,
- σύνδεση των σωληνώσεων του αερίου,
- θερμική μόνωση και
- έγκριση.

Αυτές οι δαπάνες εξαρτώνται από το μέγεθος των εγκαταστάσεων, τη θέση της εγκατάστασης, τους κανονισμούς, κ.λ.π. Οι δαπάνες επένδυσης για τις μελλοντικές εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας δεν είναι ακόμα γνωστές, αλλά μπορούν να υπολογιστούν. Οι δαπάνες επένδυσης για συμβατικές εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας κυμαίνονται περίπου 500-1000 ΕΥΡΩ/kWe για 100-1000 kWe .



Σχήμα 6.1: Κόστος παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας για διάφορες επενδύσεις



Σχήμα 6.2: Κόστος παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας σε σχέση με το κόστος των καυσίμων

2. COE ως συνάρτηση του κόστους του φυσικού αερίου

Το κόστος των αέριων καυσίμων εξαρτώνται από το είδος των καυσίμων και από την κατανάλωσή τους, η οποία καθορίζεται από την αποδοτικότητα του συστήματος. Το σχήμα 6.2 δείχνει ότι στην παρούσα

κατάσταση οι δαπάνες των καυσίμων επηρεάζουν τις δαπάνες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.

6.6.4 Σύγκριση μονάδων κυψελών καυσίμου και συμβατικών συστημάτων για συμπαραγωγή (CHP) ισχύος 200 kW

Οι απαραίτητοι υπολογισμοί για την αποδοτικότητα των συστημάτων παραγωγής εξαρτώνται από τη ζήτηση της ηλεκτρικής ενέργειας και της θερμότητας, το τρόπο λειτουργίας και το κόστος των συστημάτων. Λόγω των διαφορετικών ποσών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας από τους διαφορετικούς τύπους εγκαταστάσεων, η σύγκριση βασίστηκε στις δαπάνες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Τα ακόλουθα παραδείγματα στον πίνακα 6.5 παρουσιάζουν τις δαπάνες παραγωγής των εγκαταστάσεων CHP κυψελών καυσίμων του μέλλοντος που μπορούν να οδηγήσουν σε κέρδη περίπου 2,5-3 cent/kWh σε σύγκριση με τις συμβατικές εγκαταστάσεις CHP για το ίδιο ύψος επένδυσης. Η αιτία για τα παραπάνω οφείλεται στις διαφορετικές αναλογίες ισχύος-θερμότητας για τον ίδιο βαθμό απόδοσης, τις διαφορετικές δαπάνες συντήρησης, τα διαφορετικά τέλη ηλεκτρικής ενέργειας για τις εγκαταστάσεις CHP και τα διαφορετικά τέλη για τη μείωση παραγωγής του CO₂.

Παρά την κρατική επιχορήγηση για τις εγκαταστάσεις CHP κυψελών καυσίμων απαιτείται η μείωση του κόστους παραγωγής και η απλοποίηση των εγκαταστάσεων. Η επιχορήγηση που προβλέπεται από τον νόμο για τον εκσυγχρονισμό των εγκαταστάσεων CHP για πώληση της ηλεκτρικής ενέργειας στο δίκτυο δεν είναι επαρκής για να μειώσει το κόστος των βιομηχανικών διαδικασιών κατασκευής σε ένα ανταγωνιστικό επίπεδο. Επίσης απαιτείται η υποστήριξη της νέας τεχνολογίας (π.χ. νέες τεχνικές για τα συστατικά και τις διαδικασίες κατασκευής, νέα υλικά καθώς επίσης και νέες λύσεις για τις περιφερειακές μονάδες των κυψελών καυσίμου). Η πρόσθετη «βοήθεια» στη βιομηχανία καθώς επίσης και οι κρατικές επιχορηγήσεις για έρευνα και ανάπτυξη θεωρούνται απαραίτητες.

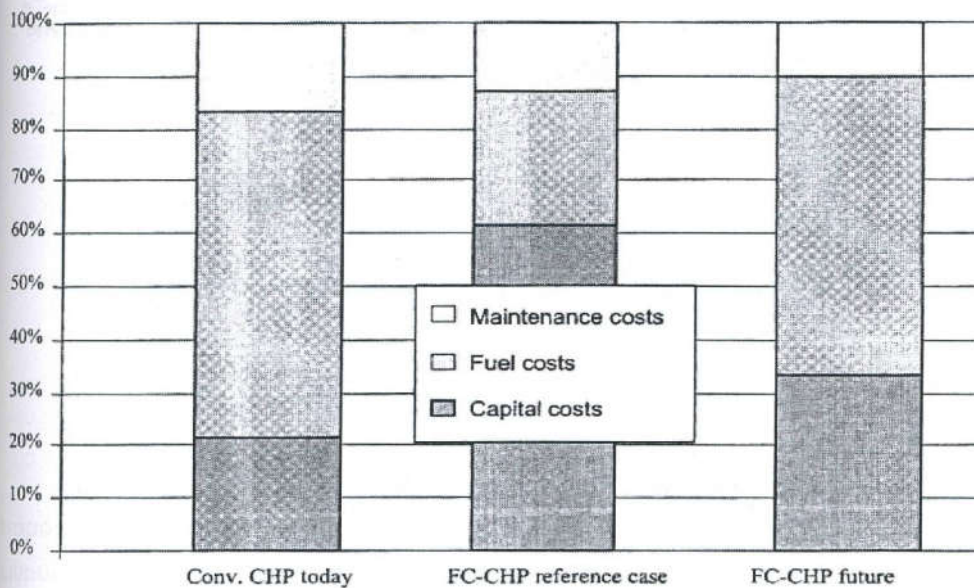
Ο πίνακας 6.5 παρουσιάζει το κόστος παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας για τις εγκαταστάσεις CHP κυψελών καυσίμων έναντι των συμβατικών εγκαταστάσεων CHP.

Πίνακας 6.5: Κόστος παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας συστημάτων CHP.

1. Συμβατικό σύστημα (η=38%)	
Ύψος επένδυσης	1000 Ευρώ /kW
(Α) Κόστος παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας	11.0 c/kWh
(Β) + Παραγωγή θερμότητας	8.5 c/kWh
(Γ) + Παραγωγή θερμότητας, Επίδομα εκσυγχρονισμού CHP, Πώληση ηλεκτρικού ρεύματος	1.0 c/kWh
2. FC-CHP 200kW (η=45%) Σήμερα	
Ύψος επένδυσης	5000 Ευρώ /kW
(Α) Κόστος παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας	22.0 c/kWh
(Β) + Παραγωγή θερμότητας	18.5 c/kWh
(Γ) + Παραγωγή θερμότητας, Επίδομα εκσυγχρονισμού CHP, Πώληση ηλεκτρικού ρεύματος, Επίδομα CO ₂	8.0 c/kWh
3. FC-CHP 200kW (η=55%) Μέλλον	
Ύψος επένδυσης	1000 Ευρώ /kW
(Α) Κόστος παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας	9.5 c/kWh
(Β) + Παραγωγή θερμότητας	7.0 c/kWh
(Γ) + Παραγωγή θερμότητας, Επίδομα εκσυγχρονισμού CHP, Πώληση ηλεκτρικού ρεύματος, Επίδομα CO ₂	- 5.5 c/kWh

Στη γραμμή (Α) του πίνακα, το κόστος παραγωγής της ηλεκτρικής ενέργειας δίνεται χωρίς υπολογιστεί η παραγόμενη θερμότητα. Στη γραμμή (Β), το κόστος παραγωγής της ηλεκτρικής ενέργειας δίνεται λαμβάνοντας υπόψη την παραγόμενη θερμότητα (όπου η παραγόμενη θερμότητα εκτιμάται σε 3cents/kWh). Και στην τρίτη γραμμή (Γ) το κόστος παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας δίνεται λαμβάνοντας υπόψη την παραγωγή θερμότητας, το επίδομα ηλεκτρικής ενέργειας (σύμφωνα με το νέο νόμο εκσυγχρονισμού εγκαταστάσεων CHP στη Γερμανία) και το επίδομα για μείωση του εκπεμπόμενου CO₂ (όπου ένα επίδομα CO₂ είναι ίσο με 30-100 ΕΥΡΩ ανά τόνο CO₂ που αποφεύγεται να παραχθεί).

Για τις συμβατικές εγκαταστάσεις CHP η σύγκριση των τριών κύριων κατηγοριών δαπανών – κόστος εξοπλισμού, καύσιμα και συντήρηση - δείχνει ότι η συμβολή του κόστους του εξοπλισμού και των δαπανών καυσίμων ανέρχεται περίπου στο 20% και περίπου στο 60% του συνολικού COE. Για την περίπτωση των συστημάτων CHP κυψελών καυσίμων, η σύγκριση των τριών κύριων κατηγοριών δαπανών – κόστος εξοπλισμού, καύσιμα και συντήρηση - δείχνει ότι η συμβολή του κόστους εξοπλισμού και των δαπανών καυσίμων ανέρχεται σε 62% και 26% του συνολικού COE, ενώ το ποσοστό των δαπανών συντήρησης ανέρχεται σε 12%. Για μελλοντικές εγκαταστάσεις CHP κυψελών καυσίμων που θα λειτουργούν με φυσικό αέριο, η τιμή του φυσικού αέριου θα διαδραματίσει έναν σημαντικό ρόλο με περίπου 55% του συνολικού COE. Σε αυτήν την σύγκριση, η τιμή του φυσικού αερίου υποτίθεται ότι είναι ίδια για τις τρεις περιπτώσεις που παρουσιάζονται στο σχήμα 6.3.

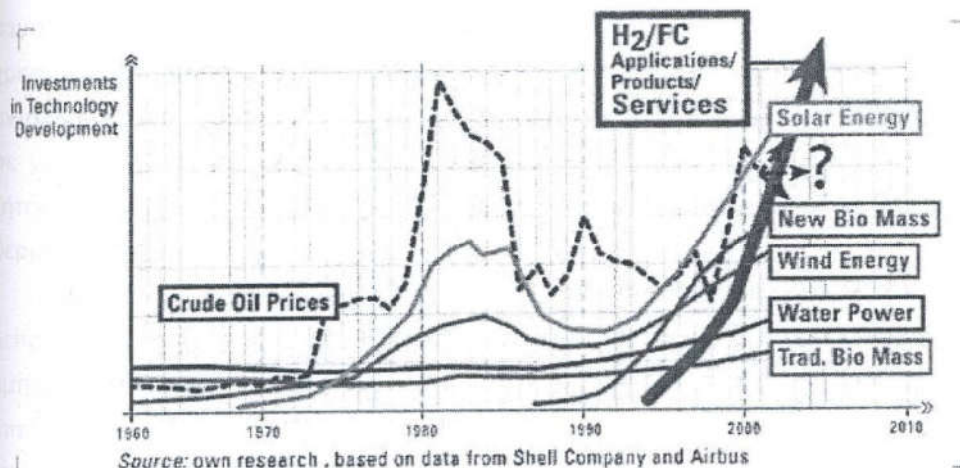


Σχήμα 6.3: Διαμόρφωση του κόστους παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας για διάφορα συστήματα CHP

Τα συστήματα κυψελών καυσίμων για CHP εγκαταστάσεις δεν είναι ακόμα ανταγωνιστικά σε σύγκριση με τα συμβατικά συστήματα. Εντούτοις, τα σταθερά συστήματα κυψελών καυσίμων θα γίνουν ανταγωνιστικά εάν οι τιμές που υποθέσαμε αλλάξουν και επιτευχθεί μείωση των δαπανών.

6.7 ΕΜΠΟΡΕΥΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

Ο πίνακας 6.4 μας δείχνει το ρυθμό ανάπτυξης των τεχνολογιών παραγωγής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές σε σχέση με τη τιμή των καυσίμων. Παρατηρούμε ότι καθώς αυξήθηκε η τιμή των ορυκτών καυσίμων άρχισε να αυξάνεται και ο ρυθμός ανάπτυξης των νέων τεχνολογιών. Η πρώτη αύξηση παρατηρήθηκε το 1974-1982. Αμέσως μετά την πτώση των τιμών των ορυκτών καυσίμων σταμάτησε το ενδιαφέρον για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας μέχρι το 1990. Μετά το 1990 με την επόμενη αύξηση των τιμών των ορυκτών καυσίμων ξαναστρέφεται το ενδιαφέρον στις ανανεώσιμες πηγές και έχουμε έναν αυξανόμενο ρυθμό ανάπτυξης των νέων τεχνολογιών σήμερα.



Σχήμα 6.4: διάγραμμα ρυθμού ανάπτυξης ανανεώσιμων τεχνολογιών

Παρατηρώντας τη λειτουργία των κυψελών καυσίμων που παρουσιάστηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο βλέπουμε ότι δεν υπάρχει κανένα κινούμενο μέρος. Έτσι η κυψέλη καυσίμου είναι αξιόπιστη, έχει ουσιαστικά αθόρυβη λειτουργία και πολύ χαμηλές εκπομπές.

Υπάρχουν δύο τομείς όπου η τεχνολογία αρχίζει να παρουσιάζει σημάδια εμπορευματοποίησης: κινητές και σταθερές εφαρμογές. Και οι δύο έχουν διαφορετικές απαιτήσεις. Στις σταθερές εφαρμογές απαιτείται αποδοτική σταθερή λειτουργία ενώ στις κινητές εφαρμογές απαιτούνται

υψηλές αναλογίες ισχύος/βάρους και γρήγορες αυξομειώσεις παραγωγής ενέργειας για να ικανοποιήσουν τις μεταβαλλόμενες συνθήκες οδήγησης.

Οι σταθερές εφαρμογές των κυψελών καυσίμων είναι ήδη διαθέσιμες εδώ και αρκετά έτη και η IFC έχει αναπτύξει πάνω από 220 εγκαταστάσεις των 200 KW. Αυτή η μονάδα υψηλών θερμοκρασιών που χρησιμοποιείται ως εφεδρικό σύστημα χρησιμοποιεί ως ηλεκτρολύτη φωσφορικό οξύ.

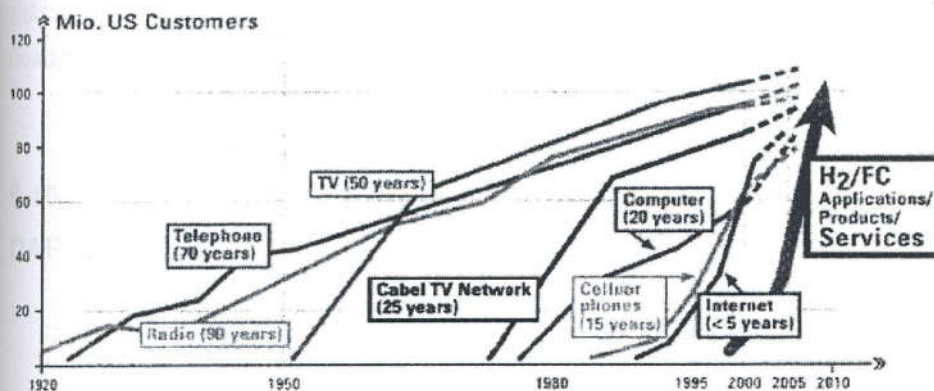
Τα πρωτότυπα οχήματα κυψελών καυσίμων έχουν έναν αυξανόμενο ρυθμό ανάπτυξης. Ένα σαφές παράδειγμα αυτής της εξέλιξης της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμων αντιπροσωπεύει η σειρά Daimler NECAR όπου το σύνολο του εξοπλισμού των μίνι-φορτηγών έχει εξελιχθεί σε ένα αυτοκίνητο με χώρο για τέσσερις επιβάτες και τις αποσκευές τους. Οι πρόοδοι που γίνονται σε αυτά τα οχήματα έχουν προκύψει από τις βελτιώσεις των κυψελών καυσίμων και των συνοδευτικών εξοπλισμών των. Οι κυψέλες καυσίμων που χρησιμοποιούνται στην αυτοκίνηση χρησιμοποιούν σχεδόν όλες μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) ως ηλεκτρολύτη. Αυτές οι κυψέλες λειτουργούν σε χαμηλή θερμοκρασία και μπορούν να ανταποκριθούν στις αλλαγές της ζήτησης ενέργειας γρηγορότερα από τους υγρούς ηλεκτρολύτες υψηλών θερμοκρασιών.

Παρά τις πρόσφατες προόδους, υπάρχουν μερικές δυσκολίες στη λειτουργία των συστημάτων κυψελών καυσίμων που εμποδίζουν τη γρήγορη εμπορευματοποίηση τους. Αυτές είναι η φύση, η αποθήκευση και η επεξεργασία των καυσίμων. Σήμερα όλα τα πρωτότυπα αυτοκίνητα και πολλές από τις σταθερές μονάδες λειτουργούν με καύσιμο το υδρογόνο που αποθηκεύεται σε δεξαμενές. Αλλά δεν υπάρχει ακόμα ικανός προμηθευτής υδρογόνου ούτε ένα άρτιο σύστημα διανομής του ώστε να υπάρχει μαζική και συνεχή είσοδο υδρογόνου στις κυψέλες καυσίμου. Μία λύση σε αυτό το πρόβλημα είναι η χρήση κάποιων καυσίμων πλούσιων σε υδρογόνο που υποβάλλονται σε επεξεργασία σε κατάλληλες εγκαταστάσεις ή στο όχημα. Έμφαση έχει δοθεί στη χρήση της βενζίνης ως καύσιμο πλούσιο σε υδρογόνο.

6.8 ΧΡΟΝΟΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΩΝ ΝΕΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

Σύμφωνα με μια έκθεση της Siemens AG, οι νέες τεχνολογίες απαιτούν διαφορετικό χρόνο η κάθε μία για να φθάσει στον τελικό καταναλωτή. Το

ραδιόφωνο, παραδείγματος χάριν, χρειάστηκε 90 έτη για να φθάσει σε 100 εκατομμύρια αμερικανικούς πελάτες, το τηλέφωνο 70 έτη, η τηλεόραση 50 έτη, το δίκτυο καλωδιακής τηλεόρασης 25 έτη, ο υπολογιστής 20 έτη, τα κινητά τηλέφωνα 15 έτη και το διαδίκτυο λιγότερο από 5 έτη (Σχ. 6.5). Η ταχύτητα της εφαρμογής συνεχίζει να αυξάνεται γρηγορότερα με κάθε νέο προϊόν που εφευρίσκεται. Η εισαγωγή των κυβελών υδρογόνου, τα προϊόντα και οι υπηρεσίες θα πάρουν ακόμα λιγότερο χρόνο, ίσως μόνο μερικά έτη.



Σχήμα 6.5: Χρόνος εφαρμογής των νέων προϊόντων

6.9 ΓΙΑΤΙ ΟΙ ΠΕΛΑΤΕΣ ΑΓΟΡΑΖΟΥΝ ΤΑ ΝΕΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ;

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την εμπορευματοποίηση της τεχνολογίας είναι δύο: η ανάγκη για τα ανεπίτευκτα χαρακτηριστικά γνωρίσματα του σήμερα και η αντίληψη της προστιθέμενης αξίας.

Είκοσι έτη πριν, καμία ζήτηση στην αγορά δεν υπήρχε για τα κινητά τηλέφωνα και τις υπηρεσίες του Διαδικτύου επειδή ακριβώς δεν υπήρχαν. Η σημαντική ανακάλυψη σε αυτές τις τεχνολογίες ήρθε όταν ο καταναλωτής αρχικά, χρησιμοποίησε τα πλεονεκτήματα αυτών των προϊόντων και αφετέρου, θα μπορούσε να τα αγοράσει σε μια προσιτή τιμή. Αρχικά, δεν υπήρχε μια κυβερνητική νομοθεσία που να ωθεί αυτές τις τεχνολογίες, και επηρεάζει τον καταναλωτή μέσω του υπολογισμού και του καθορισμού της αξίας του προϊόντος. Το κόστος παραγωγής δεν είναι ο σημαντικότερος παράγοντας

στον καθορισμό της τιμής του προϊόντος. Η τιμολόγηση θα τεθεί από τον καταναλωτή σύμφωνα με την αντιληπτή "προστιθέμενη αξία" του. Η "προστιθέμενη αξία" είναι η κατευθυντήρια δύναμη πίσω από την επιτυχία ενός προϊόντος (ή της υπηρεσίας). Λόγω αυτού, το προϊόν (ή η υπηρεσία) θα βρει τη θέση του στην αγορά σύμφωνα με τους νόμους της προσφοράς και της ζήτησης. Έτσι δεν θα χρειαστεί την κυβερνητική υποστήριξη για να πετύχει ακόμα κι αν σε μερικές περιπτώσεις, υπάρχουν κυβερνητικά κέρδη από μια νέα τεχνολογία. Παραδείγματος χάρη το 2001 έξι επιχειρήσεις τηλεπικοινωνιών πλήρωσαν στη γερμανική κυβέρνηση 45 δισεκατομμύρια δολάρια μόνο για αέρα – για τις μελλοντικές συχνότητες UMTS.

6.10 ΑΠΑΡΑΙΤΗΤΟΙ ΟΡΟΙ ΓΙΑ ΤΟ ΤΕΛΙΚΟ ΣΤΟΧΟ: ΜΑΖΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ

Για να είναι γρήγορη και επιτυχής η είσοδος μίας νέας τεχνολογίας στην αγορά είναι απαραίτητο ο καταναλωτής να νιώσει συνεπαρμένος και πρόθυμος να χρησιμοποιήσει αυτή τη τεχνολογία. Πρέπει να δοθούν στους καταναλωτές ορισμένες διαβεβαιώσεις για την αξιοπιστία και τη χρησιμότητα των προϊόντων. Έπειτα η τιμή θα διαδραματίσει έναν λιγότερο σημαντικό ρόλο. Επιπλέον, οι επιχειρηματίες πρέπει να παρακινηθούν ώστε να επενδύσουν στη νέα τεχνολογία. Στα αρχικά στάδια της εμπορευματοποίησης των κυψελών καυσίμων ένα κρίσιμο ρόλο θα κατέχει η πίστη στη νέα τεχνολογία. Επίσης σημαντικό ρόλο κατέχουν και οι προσπάθειες να πεισθούν οι πολιτικοί, τα μέσα μαζικής ενημέρωσης, και οι επιχειρήσεις ότι η κυψέλη καυσίμου είναι μία βιώσιμη λύση για την αυξανόμενη ενεργειακή ζήτηση. Οι ανησυχίες για την ενεργειακή ασφάλεια και την αύξηση της ρύπανσης θα πρέπει να συνεχιστούν. Αυτοί οι γενικοί όροι θα οδηγήσουν στην παγκόσμια μαζική παραγωγή και θα κάνουν συντομότερη την εισαγωγή των κυψελών καυσίμων στην αγορά.

6.11 ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΕΠΕΝΔΥΤΩΝ

Μία νεοσύστατη εταιρεία που έχει κατορθώσει να προσελκύσει την προσοχή ενός πιθανού επενδυτή είναι σημαντικό να γνωρίζει το κίνητρο του επενδυτή και το είδος ζητημάτων που αυτός θα εστιάσει κατά την εξέταση μιας επένδυσης. Η πρόσκληση των εξωτερικών οικονομικών επενδυτών σε οποιαδήποτε επιχείρηση φέρνει ορισμένες αλλαγές. Ίσως το σημαντικότερο όλων είναι ότι η συμμετοχή των εξωτερικών επενδυτών εξαρτάται από την τιμή της μετοχής. Αφ' ενός αυτό μπορεί να μετρηθεί από το ποσοστό που οι επενδυτές θα επιδιώξουν να κερδίσουν για κάθε 1\$ που επενδύουν. Επίσης οι οικονομικοί επενδυτές είναι πιθανό να απαιτήσουν (βάσει του νόμου) έναν βαθμό έμπρακτης συμμετοχής στην επιχείρηση, πιθανότατα μέσω της αντιπροσώπευσης τους στη διοίκηση. Θα επιθυμήσουν επίσης την ομαλή λειτουργία και τις οικονομικές πληροφορίες, συμπεριλαμβανομένων των βασικών δεικτών απόδοσης και των μηνιαίων διοικητικών απολογισμών, για να μπορούν να ελέγξουν και να επηρεάσουν τη στρατηγική της επιχείρησης, και να ασκούν έναν βαθμό ελέγχου στις δαπάνες της επιχείρησης.

6.12 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

Ενώ η βασική έννοια των κυψελών καυσίμων έχει γίνει κατανοητή από τον 19ο αιώνα, δεν υπήρξε καμία εμπορική εφαρμογή, εκτός από κάποιες συγκεκριμένες περιπτώσεις όπως στα υποβρύχια και στα διαστημικά αεροσκάφη, που και οι δύο σε έναν βαθμό, περιλαμβάνονται στο στρατιωτικό τομέα. Εντούτοις οι προσπάθειες των αυτοκινητοβιομηχανιών να αναπτύξουν ηλεκτρικά οχήματα μαζικής παραγωγής με συστήματα κυψελών καυσίμων (με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων, PEMFC) δείχνουν ότι η εμπορευματοποίησή αυτών μπορεί να επιτευχθεί. Αυτού του είδους τα αυτοκίνητα θα είναι ανταγωνιστικά στην αγορά εάν το κόστος παραγωγής ισχύος είναι σημαντικά μικρότερο από 100 Ευρώ/kW. Υπάρχει περίπτωση ένας τέτοιος στόχος να επιτευχθεί στα επόμενα 5 – 10 χρόνια. Ακόμα κι αν ο στόχος για το κόστος παραγωγής των κινητών εφαρμογών δεν επιτευχθεί, η

τεχνολογία των κυψελών καυσίμων θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για συμπαραγωγή σε κτίρια. Τα σταθερά συστήματα των κυψελών καυσίμων αν και είναι 10-15 φορές ακριβότερα ανά kW από τα συμβατικά, είναι ανταγωνιστικά με την ηλεκτρική ενέργεια που παρέχεται από το δίκτυο.

Υπάρχει εντούτοις μια συζήτηση για το εάν οι κινητές και οι σταθερές εφαρμογές κυψελών καυσίμων θα χρησιμοποιήσουν ή όχι τις ίδιες τεχνικές των κυψελών καυσίμων. Υπάρχουν ποικίλα συστήματα κυψελών καυσίμων υπό ανάπτυξη που μπορούν να διακριθούν ανάλογα με:

- τον ηλεκτρολύτη,
- τις θερμοκρασίες λειτουργίας μέσα στα κυψέλες,
- τα απαραίτητα καύσιμα (πλούσιο σε υδρογόνο ή απλά φυσικό αέριο) και
- τη τρέχουσα κατάσταση ανάπτυξής των.

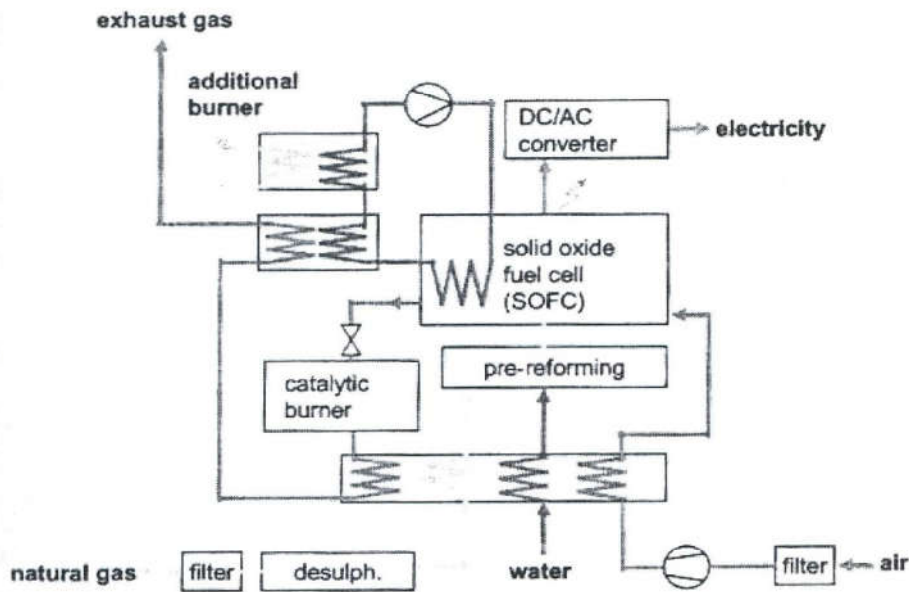
Πρέπει να επαναληφθεί ότι οι απαιτήσεις των σταθερών και κινητών εφαρμογών των κυψελών καυσίμων διαφέρουν αρκετά:

- ιδιαίτερα στον αριθμό ωρών λειτουργίας,
- στις ιδιότητες κρύας εκκίνησης,
- στην ανταπόκριση των αλλαγών των φορτίων,
- στη θερμοκρασία παραγωγής θερμότητας και
- στους περιορισμούς αποθήκευσης των καυσίμων.

Ενώ η κυψέλη καυσίμου PEMFC φαίνεται να είναι η καταλληλότερη για τις απαιτήσεις σε κινητές εφαρμογές, η κυψέλη στερεών οξειδίων (SOFC) μπορεί ενδείκνυται για οικιακές εφαρμογές, και εάν λειτουργεί σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να χρησιμοποιήσει φυσικό αέριο ή ακόμα και πετρέλαιο θέρμανσης χωρίς επεξεργασία από έναν εξωτερικό αντιδραστήρα. Κατά συνέπεια τα συστήματα SOFC θα έχουν απλούστερη σχεδίαση και λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας, υψηλότερες αποδόσεις από τα συστήματα PEMFC.

Αφ' ετέρου οι οικιακές εφαρμογές SOFC μπορούν να έχουν μερικά μειονεκτήματα. Ένα είναι η χαμηλή ικανότητα να προσαρμοστούν γρήγορα

στις αλλαγές της ζήτησης. Για τις οικιακές εφαρμογές θα μελετήσουμε τις κυψέλες SOFC γιατί οι κυψέλες PEMFC αυτή τη περίοδο βρίσκονται ακόμα σε ανάπτυξη και η ονομαστική τους ισχύ είναι πάνω από 4KW που είναι μεγαλύτερη από την απαιτούμενη ισχύ για κτίρια με 8 κατοικίες.



Σχήμα 6.6: Σχεδιάγραμμα συστήματος SOFC για οικιακές εφαρμογές

Ο πίνακας 6.6 παρουσιάζει μερικές ιδιότητες των διαφορετικών τεχνολογιών κυψελών καυσίμων. Δεν αναφέρεται ο βαθμός απόδοσης των διαφορετικών συστημάτων λόγω της παρούσας γνώσης που δεν επιτρέπει μια σωστή αξιολόγηση. Οι έρευνες για την ανάπτυξη των κυψελών καυσίμων δεν επικεντρώνονται στη βελτιστοποίηση της ενεργειακής απόδοσης, ή σε άλλα περιβαλλοντικά χαρακτηριστικά, αλλά βελτιώνουν τις ώρες λειτουργίας, την αξιοπιστία, την ασφάλεια και τις καλύψεις των νομικών απαιτήσεων για τα προϊόντα μαζικής παραγωγής.

Τα συστήματα SOFC εκτός από τις κυψέλες καυσίμων περιλαμβάνουν και:

- μονάδα αποθείωσης καυσίμων,
- φίλτρο αέρα,
- εναλλάκτη θερμότητας για τον αέρα εισαγωγής με τα καυσαέρια,

- καταλυτικός καυστήρας για τα καυσαέρια,
- σύστημα ψύξης νερού,
- μετατροπέας AC/DC,
- μονάδα ελέγχου

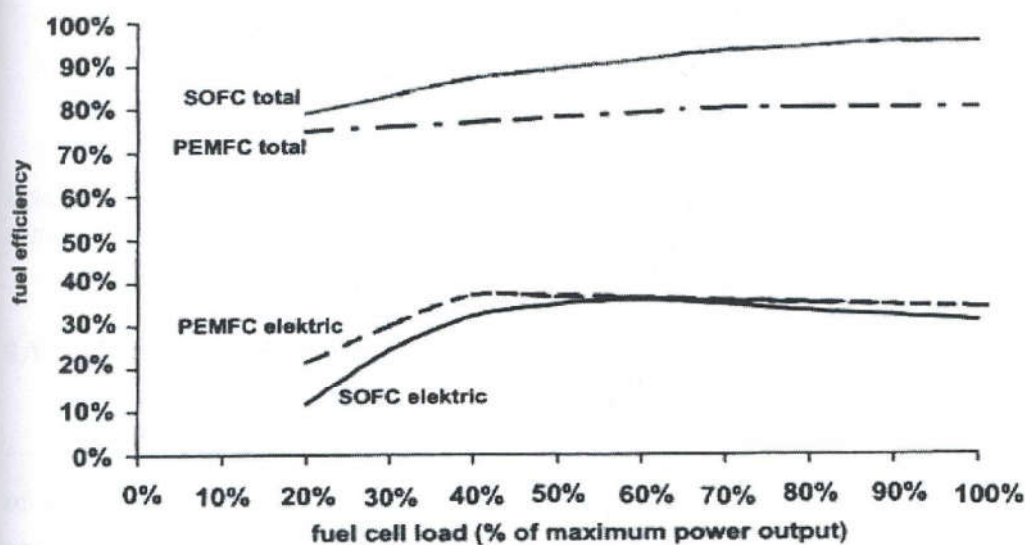
Πίνακας 6.6: Διαφορές μεταξύ τεχνολογιών κυψελών καυσίμων

	Θερμοκρασία λειτουργίας (°C)	Καύσιμο και οξειδωτικό μέσο	Τύπος του ηλεκτρολύτη	Ικανότητα συστήματος
AFC	60-90	H ₂ /O ₂	OH ⁻	20-100 kW
PAFC	60-120	Φυσικό αέριο/αέρας	H ⁺	50kW-20MW
MCFC	400	Φυσικό αέριο/αέρας	CO ₂ ⁻	300kW-3MW
SOFC	300-600	Φυσικό αέριο/αέρας	O ⁻	2kW-300MW
PEMFC	<75	H ₂ /αέρας	H ⁺	2-250 kW
DMFC	N/A	Μεθανόλη/αέρας	H ⁺	N/A

Για τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα από τη βιομηχανία. Τα στοιχεία που παρουσιάζονται στο σχήμα 6.7 δεν είναι αντιπροσωπευτικά, δεδομένου ότι η απαιτούμενη ισχύς των βοηθητικών συστημάτων και ο εναλλάκτης θερμότητας πρόκειται να βελτιστοποιηθούν περαιτέρω.

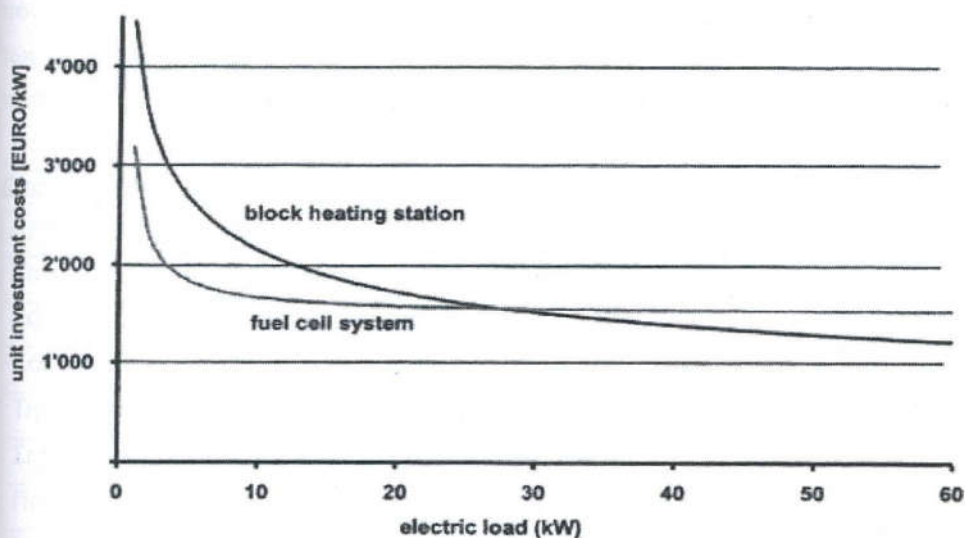
Ένα χαρακτηριστικό γνώρισμα των οικιακών εφαρμογών των συστημάτων SOFC είναι η δυνατότητα να σχεδιαστούν μικρού μεγέθους - και κατ' επέκταση φθηνά - συστήματα με ικανότητες ισχύος κάτω από 10 kW. Σε αυτήν την περίπτωση ένας πρόσθετος λέβητας θέρμανσης φυσικού αερίου θα είναι απαραίτητος, ο οποίος μπορεί επίσης να λειτουργήσει ως εφεδρική συσκευή του συστήματος κυψελών καυσίμων. Ακόμη και με την ανάγκη για αυτό το διπλό σύστημα το γενικό κόστος ενός τέτοιου σχεδίου είναι αρκετά ελκυστικό, ιδιαίτερα σε σύγκριση με τους σταθμούς Block Heating Station (που τροφοδοτούνται από μια μηχανή εσωτερικής καύσεως). Αυτό οφείλεται

στην έντονη αύξηση του κόστους επένδυσης των μονάδων, καθιστώντας τους μικρούς σταθμούς Block Heating Station παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος μάλλον αντισυνοικονομικούς. Τα συστήματα κυψελών καυσίμων έχουν διαφορετικό κόστος δεδομένου ότι το μέγεθος αυτού του κόστους είναι ανάλογο με τη συνολική επιφάνεια των κυψελών που χρησιμοποιούνται ή αντίστοιχα με την ισχύ των. Επίσης πρέπει να υπάρξει ένα μέγεθος συστημάτων κυψελών καυσίμων το κόστος επένδυσης του οποίου να είναι μικρότερο από το κόστος επένδυσης των σταθμών Block Heating Station.



Σχήμα 6.7: Βαθμός απόδοσης SOFC (1kW) και PEMFC (4.5kW) με καύσιμο φυσικό αέριο.

Τα οικονομικά και τα περιβαλλοντικά οφέλη των συνδυασμένων συστημάτων παραγωγής θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας εξαρτώνται από τη χρήση της θερμότητας των καυσαερίων. Έτσι οι όγκοι των καυσαερίων των μικρών συστημάτων είναι μικρότεροι από τα μεγαλύτερα συστήματα. Αυτό αυξάνει την θερμότητα που μπορεί να παραχθεί. Υπάρχει μια μεγαλύτερη δυνατότητα εμπορευματοποίησης μικρών συστημάτων απ' ό,τι συστημάτων με εγκατεστημένη ισχύ 20 kW και άνω.



Σχήμα 6.8: Ύψος επένδυσης συστημάτων συμπαραγωγής θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας.

6.13 ΣΤΟΧΟΣ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ ΥΨΟΥΣ ΔΑΠΑΝΩΝ

Οι σημερινές κυψέλες καυσίμων παράγονται από εργαστήρια έρευνας και όχι από εργοστάσια μαζικής παραγωγής. Αυτό είναι ένας από τους λόγους γιατί οι δαπάνες των κυψελών καυσίμων είναι τόσο υψηλές (10.000-20.000 ΕΥΡΩ/kWel) που είναι επάνω από τις τιμές που θα ήταν απαραίτητες για την είσοδο των κυψελών καυσίμων στην αγορά. Διάφοροι υπεύθυνοι για την ανάπτυξη (όπως η Vaillant και η Sulzer-Hexis) δηλώνουν ότι θα είναι σε θέση να μειώσουν το κόστος παραγωγής στα ερχόμενα έτη σε 1200-2000 ΕΥΡΩ/kW.

Ο πίνακας 6.7 παρουσιάζει βασικές εκτιμήσεις για το κόστος των κυψελών καυσίμων και τις τιμές της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας. Σχετικά με τα SOFC, οι τιμές αυτές είναι βασισμένες στη βιομηχανία της Γερμανίας. Ένα σημαντικό μερίδιο του κόστους των συστημάτων κυψελών καυσίμων είναι ανεξάρτητο από την εγκατεστημένη ισχύ. Εξαρτάται από τα καύσιμα που θα χρησιμοποιηθούν. Στην περίπτωση του πετρελαίου θέρμανσης είναι περίπου 500 Ευρώ /σύστημα παραπάνω από τα συστήματα

που χρησιμοποιούν φυσικό αέριο. Αυτό συμβαίνει γιατί η επεξεργασία αυτών των καυσίμων είναι πιο απαιτητική. Τα στοιχεία που παρουσιάζονται στον πίνακα 6.7 είναι μία προσέγγιση των τιμών στις γερμανικές πόλεις.

Πίνακας 6.7: στόχος δαπανών των κυψελών SOFC

Επένδυση σε Ευρώ	
Καύσιμο φυσικό αέριο	$I = 900 + 500 \times \text{Ισχύ}(kW)$
Καύσιμο πετρέλαιο θέρμανσης	$I = 1400 + 500 \times \text{Ισχύ}(kW)$
Κόστος συντήρησης	$oc = 100 + 100 \times \text{Ισχύ}$
Τιμές Ενέργειας	
Σημερινή τιμή ενέργειας	0.1402 Ευρώ / kWh
Πάγιο	46.26 Ευρώ / χρόνο
Με καύσιμο φυσικό αέριο	0.0389 /kWh
Πάγιο	94.90 Ευρώ/ χρόνο
Με καύσιμο πετρέλαιο	39 Ευρώ/ 100 L
Φόρος	0.025 Ευρώ/kWh
Επιχορήγηση	0.0511 Ευρώ/kWh

Το κόστος ενός σταθερού συστήματος κυψελών καυσίμων δεν εξαρτάται μόνο από το κόστος επένδυσης αλλά και από το κόστος συντήρησης. Στο σύστημα θέρμανσης, ως αναγκαία προϋπόθεση λειτουργίας, πρέπει να γίνεται συντήρηση περίπου μία φορά το χρόνο. Ένα τέτοιο χρονικό διάστημα συντήρησης πρέπει να ισχύει και για τα συστήματα κυψελών καυσίμων. Εντούτοις, σημαντικές προσπάθειες πρέπει να γίνουν ώστε να υπάρξει άρτια καταρτισμένο προσωπικό. Επομένως η συντήρηση των συστημάτων κυψελών καυσίμων μπορεί να γίνει ένας μελλοντικός βασικός επιχειρησιακός τομέας. Μία επιχείρηση μπορεί να στηριχθεί σε συμβάσεις συντήρησης των οικιακών εγκαταστάσεων κυψελών καυσίμων με τους ιδιώτες και να υπάρχει η δυνατότητα μιας υπηρεσίας έκτακτης ανάγκης όλο το εικοσιτετράωρο και αλλαγή των κυψελών καυσίμων κάθε 5 έτη, ή λιγότερο εάν είναι απαραίτητο.

6.14 ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΑΞΙΑΣ ΤΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

Το κόστος παραγωγής, συντήρησης και λειτουργίας είναι ένα ζωτικής σημασίας πρόβλημα που πρέπει να λυθεί πριν την είσοδο ενός προϊόντος στην αγορά. Για τις κυψέλες καυσίμου δεν αναπτύχθει ακόμα μία μεγάλη αγορά. Μια αγορά πρέπει να αναπτύχθει σε:

- A. πώληση του εξοπλισμού στον "πραγματικό κόσμο" των εμπορικών εφαρμογών,
- B. Κέρδος από την πώληση του εξοπλισμού,
- Γ. Συλλογή όλης της εμπειρίας που προέρχεται από τις εφαρμογές στο "πραγματικό κόσμο" .

Για την επιτυχή εισαγωγή των κυψελών καυσίμων στην αγορά πρέπει το ύψος των δαπανών να είναι το μεγαλύτερο δυνατόν διαθέσιμο. Η ικανοποίηση της ανάγκης για ανεξαρτησία, ο βελτιωμένος χειρισμός (βάρος, θόρυβος, οσμές, κ.λ.π.), ο εφοδιασμός ηλεκτρικής ενέργειας σε μη-διασυνδεδεμένες περιοχές και η σταθερή παροχή ηλεκτρικού ρεύματος θα ορίσουν ένα ελάχιστο των επιτρεπόμενων δαπανών. Επίσης η εφαρμογή τους σε κεντρικούς σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος θα απαιτήσει κυρίως την αποδοτικότητα των επενδύσεων, που θα επιτευχθεί μακροπρόθεσμα, εκτός εάν εξαιτίας των περιβαλλοντικών απαιτήσεων οδηγηθούν οι παραγωγοί ηλεκτρικής ενέργειας στην υιοθέτηση των κυψελών καυσίμου νωρίτερα.

Οι κυψέλες καυσίμων προσφέρουν περιβαλλοντικά οφέλη λόγω των χαμηλότερων εκπομπών, της υψηλότερης αποδοτικότητας και του υψηλότερου ποσοστού ηλεκτρικής ενέργειας σε σύγκριση με τα συμβατικά συστήματα. Αυτά τα χαρακτηριστικά πρέπει να αναπτύχθούν και να βελτιστοποιηθούν για την ανταγωνιστικότητα των κυψελών καυσίμου.

Μία πιθανή αγορά θα μπορούσε να είναι το αυτοκίνητο όπου ο χαρακτήρας της προώθησης τους θα είναι η διασκέδαση (τρόπος ζωής). Η συχνά διατυπωμένη άποψη από την αυτοκινητοβιομηχανία ότι ένα όχημα κυψελών καυσίμων πρέπει να είναι ίδιο με ένα συμβατικό όχημα στην εμφάνιση. Αυτή η άποψη είναι μη δελεαστική επειδή αυτό στοχεύει σε μια

"αντικατάσταση" της λειτουργίας του αυτοκινήτου που δεν κινητοποιεί το ενδιαφέρον του καταναλωτή. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα των κυψελών καυσίμων στη δημόσια ευαισθητοποίηση είναι το ζήτημα της προστασίας του περιβάλλοντος και της μείωσης των εκπομπών. Αυτό το πλεονέκτημα πρέπει να διαφημιστεί.

Όσον αφορά τις κυψέλες καυσίμων προκύπτουν μερικά ζητήματα περιβαλλοντικής κριτικής. Υπάρχει παραδείγματος χάριν η χρήση σπάνιων και ακριβών υλικών (καταλύτες) των οποίων οι φυσικοί πόροι μπορούν γρήγορα να μειωθούν. Επίσης υπάρχουν και θέματα ανακυκλωσιμότητας των σύνθετων υλικών. Το κρισιμότερο όμως ζήτημα είναι ο ανεφοδιασμός των καυσίμων. Η ανάλυση κύκλου ζωής για τις κυψέλες καυσίμων δείχνει μια υψηλή εξάρτηση από την πηγή των καυσίμων. Εάν τα ορυκτά καύσιμα χρησιμοποιούνται, είτε μέσω ενός αντιδραστήρα είτε άμεσα στις υψηλών θερμοκρασιών κυψέλες καυσίμου, το ζήτημα της μείωσης των φυσικών πόρων και η εκπομπή του διοξειδίου του άνθρακα παραμένουν ένα πρόβλημα. Οι κυψέλες καυσίμων θα διακριθούν από τα υπόλοιπα συμβατά συστήματα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας λόγω της συνολικής τους απόδοσης και της "προστιθέμενης αξίας" τους – που αυτό δεν θα συμβεί απαραίτητα με τα πρώτα παραγόμενα πρότυπα συστήματα. Λαμβάνοντας υπόψη το υψηλό κόστος επένδυσης δεν υπάρχουν περιθώρια για σοβαρά επιχειρήματα στον τομέα της προώθησης των συστημάτων (μάρκετινγκ).

Εάν οι κυψέλες καυσίμων αποτύχουν να επιδείξουν ένα συνεπές και βέβαιο περιβαλλοντικό σχέδιο, δεν θα είναι σε θέση να εισαχθούν στην αγορά που σχετίζονται με τον τρόπο ζωής των καταναλωτών γιατί θα αποτύχουν να εκπληρώσουν τα ηθικά και περιβαλλοντικά πρότυπα των καταναλωτών.

Μπορεί να υπάρχουν κανονισμοί και νόμοι για τα περιβαλλοντικά οφέλη που γίνονται δημόσια αντιληπτά και γίνονται αποδεκτά, αλλά κανένα άμεσο όφελος δεν προκύπτει για τον τελικό χρήστη, εκτός από τη "ανεξαρτησία" της ηλεκτρικής ενέργειας.

6.15 ΕΜΠΟΔΙΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΜΠΟΡΕΥΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ

Αν και τα οφέλη από τη χρήση των κυψελών καυσίμου είναι σημαντικά, πολλές προκλήσεις, τεχνικής και άλλης φύσεως, πρέπει να υπερνικηθούν πριν το υδρογόνο και οι κυψέλες καυσίμων προσφέρουν μια ανταγωνιστική εναλλακτική λύση για τους καταναλωτές.

Παραγωγή και Διάθεση του Υδρογόνου

Το κόστος είναι το μεγαλύτερο εμπόδιο για τη χρήση του υδρογόνου ευρύτερα ως καύσιμο. Το υδρογόνο είναι αυτήν την περίοδο το ακριβότερο καύσιμο για να παραχθεί σε σχέση με τα συμβατικά καύσιμα, όπως η βενζίνη. Επιπλέον, τα σημερινά συστήματα που λειτουργούν με τα συμβατικά καύσιμα δεν μπορούν να χρησιμοποιήσουν το υδρογόνο. Αυτά για να γίνουν κατάλληλα για χρήση υδρογόνου πρέπει να πραγματοποιηθούν δαπανηρές αλλαγές στην γενικότερη ενεργειακή υποδομή.

Αποθήκευση Υδρογόνου

Το υδρογόνο έχει χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα από άποψη όγκου, καθιστώντας το δύσκολο να αποθηκευθούν επαρκή ποσά για τις περισσότερες εφαρμογές σε ένα λογικό χώρο. Αυτό είναι ένα ιδιαίτερο πρόβλημα για τα υδρογόνο-ειδικότερα στα οχήματα κυψελών καυσίμων, όπου πρέπει να αποθηκευθεί το υδρογόνο σε συμπαγείς δεξαμενές. Οι δεξαμενές υψηλής αποθήκευσης αναπτύσσονται αυτήν την περίοδο, και η έρευνα προσανατολίζεται στη χρήση άλλων τεχνολογιών αποθήκευσης όπως τα υδρίδια μετάλλων και οι νανο-ίνες άνθρακα (υλικά που μπορούν να απορροφήσουν και να διατηρήσουν υψηλές συγκεντρώσεις υδρογόνου).

Κόστος και διάρκεια κυψελών καυσίμων

Το κόστος είναι το μέγιστο πρόβλημα στην ανάπτυξη και την προσαρμογή των κυψελών καυσίμων. Παραδείγματος χάριν, μερικά σχέδια κυψελών καυσίμων απαιτούν ακριβά και πολύτιμα μέταλλα για καταλύτες. Άλλα απαιτούν δαπανηρά υλικά που είναι ανθεκτικά στις εξαιρετικά υψηλές

θερμοκρασίες. Μια άλλη βασική τεχνική πρόκληση είναι η ανάγκη να αυξηθεί η διάρκεια ζωής και η αξιοπιστία τους. Ειδικότερα οι κυψέλες καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών είναι επιρρεπής στην αστοχία υλικών τους και έχουν μικρότερη διάρκεια ζωής. Τέλος, όλες οι κυψέλες καυσίμου είναι επιρρεπείς στη δηλητηρίαση των καταλυτών και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της απόδοσής τους και τη διάρκεια ζωής τους. Η έρευνα σε αυτούς τους τομείς βρίσκεται σε εξέλιξη.

Ασφάλεια και νόμοι

Το υδρογόνο, όπως η βενζίνη ή οποιαδήποτε άλλα καύσιμα, έχει τους κινδύνους του και πρέπει να αντιμετωπιστεί με την οφειλόμενη προσοχή. Ενώ εξοικειωνόμαστε αρκετά με τη βενζίνη, ο χειρισμός του υδρογόνου θα είναι νέος στους περισσότερους από μας. Επομένως, οι υπεύθυνοι για την ανάπτυξη πρέπει να βελτιστοποιήσουν τα νέα συστήματα αποθήκευσης και παράδοσης καυσίμων για την ασφαλή καθημερινή χρήση, και οι καταναλωτές πρέπει να εξοικειωθούν με τις ιδιότητες και τους κινδύνους του υδρογόνου. Οι νόμοι είναι απαραίτητοι για να εξασφαλίσουν την ασφάλεια, αλλά και για να εμπορευματοποιήσουν το υδρογόνο ως καύσιμο.

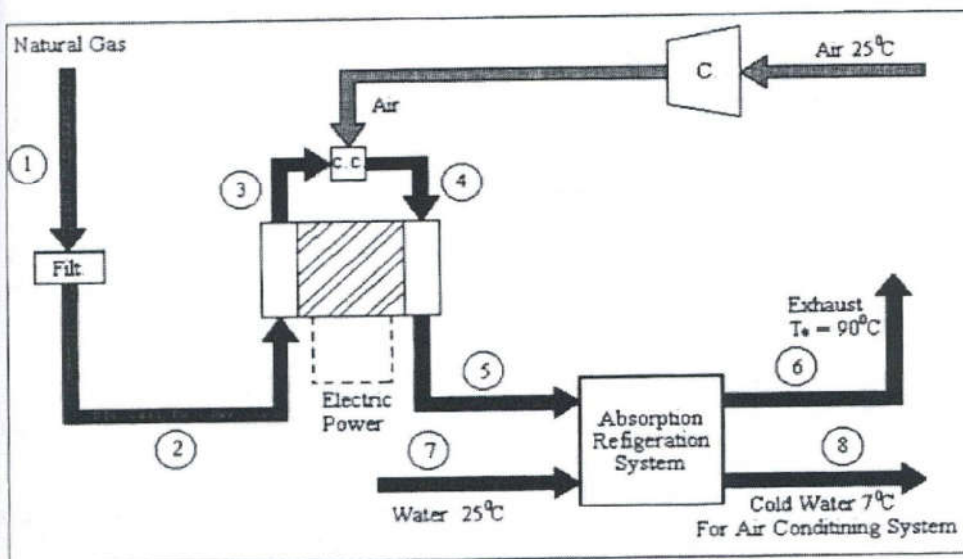
Δημόσια αποδοχή

Τέλος, οι τεχνολογίες κυψελών καυσίμων πρέπει να αποδεχθούν από τους καταναλωτές. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα για τις κινητές, τις σταθερές και τις φορητές εφαρμογές, όπου οι καταναλωτές θα αλληλεπιδράσουν με την τεχνολογία κυψελών καυσίμων άμεσα. Οι καταναλωτές μπορούν να έχουν ανησυχίες για την αξιοπιστία και την ασφάλεια του εξοπλισμού τροφοδοσίας, ακριβώς όπως είχαν για άλλες σύγχρονες συσκευές όταν εισήχθησαν.

6.16 ΤΕΧΝΟΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΝΟΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

Στην ενότητα αυτή θα αναλυθεί μία περίπτωση ενός συστήματος κυψέλης καυσίμου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και κρύου νερού στους 7°C για το σύστημα κλιματισμού, σε ένα κεντρικό κτίριο υπολογιστών.

Ένα MCFC συνδέθηκε με ένα σύστημα ψύξης, προκειμένου να επιτευχθεί η παραγωγή κρύου νερού. Σε αυτήν την περίπτωση τα καυσαέρια της κυψέλης καυσίμου χρησιμοποιούνται για να θέσουν σε κίνηση το σύστημα ψύξης στοχεύοντας στην ικανοποιητική παραγωγή κρύου νερού. Το σχήμα 6.9 παρουσιάζει το προτεινόμενο σύστημα συμπαραγωγής.



Σχήμα 6.9: Σύστημα συμπαραγωγής

Ο πίνακας 6.8 παρουσιάζει τη μαζική ροή (m), τη θερμοκρασία (T) και την ενθαλπία (h) για τα σημεία που υποδεικνύονται στο σχήμα 6.9.

Πίνακας 6.8: Τιμές για τις καταστάσεις του σχήματος 6.X

Σημεία	m (kg/s)	T (°C)	h (KJ/Kg)
1	0.005	25	298.31
2	0.005	25	298.31
3	0.005	250	526.90
4	0.198	1200	1603.31
5	0.198	650	958.80
6	0.198	90	363.69
7	1.008	25	105.00
8	1.008	7	29.43

Οι ακόλουθες εκτιμήσεις έγιναν για:

- Πυκνότητα φυσικού αερίου 0.64 kg/m³
- Συντελεστή απόδοσης συστήματος ψύξης 0.65
- Θερμικός βαθμός απόδοσης του MCFC 51.5 %
- Λόγος ηλεκτρικής προς θερμικής ενέργειας 1.30
- Κατώτερη θερμογόνος δύναμη του φυσικού αερίου 37,683 kJ/Nm³
- Θερμοκρασία των αερίων στην έξοδο 90 °C (Αυτή η τιμή ικανοποιεί την αναγκαία συνθήκη θερμοκρασίας για τη λειτουργία του συστήματος απορρόφησης ψύξης. Η τιμή αυτή κυμαίνεται από 60 έως 90 °C)

Οι παράμετροι απόδοσης του προτεινόμενου συστήματος συμπαραγωγής παρουσιάζονται στον πίνακα 6.9.

Πίνακας 6.9.: Ενεργειακές αποδόσεις

Ηλεκτρική ενέργεια	152 KW
Ανακτημένη θερμική ενέργεια	117 kW
Ικανότητα θερμικής ενέργειας κυψέλης	295 kW

Η ετήσια απόσβεση για το προτεινόμενο σύστημα εξαρτάται από το κόστος παραγωγής της ηλεκτρικής ενέργειας και του κρύου νερού. Η διεθνής εμπειρία δείχνει ότι τα υψηλά δασμολόγια ηλεκτρικής ενέργειας ενθαρρύνουν την επένδυση στο σύστημα συμπαραγωγής.

Λαμβάνοντας υπόψη

- μια τιμή 0,011 US\$/kWh για το κόστος του φυσικού αερίου,
- μια τιμή των 0,090 US\$/kWh για δασμολόγιο ηλεκτρικής ενέργειας,
- 6000 ώρες/έτος για την ισοδύναμη περίοδο χρησιμοποίησης του συστήματος
- σύμφωνα με τούς Masomoto και Kuehn, ότι η επένδυση σε FCS θα είναι περίπου 1000 US\$/kW, για παραγωγή μεγάλης ισχύος
- σύμφωνα με τη πρόβλεψη του Krumpelt το κόστος επένδυσης θα είναι γύρω από 1500 US\$/kW, επίσης, για παραγωγή μεγάλης ισχύος.

ο πίνακας 6.10. παρουσιάζει το κόστος παραγωγής της ηλεκτρικής ενέργειας και του κρύου νερού θεωρώντας το κόστος επένδυσης από 1000-4000 US\$/kW (για 100.000 και 1000 μονάδες παραγωγής, αντίστοιχα). Το κόστος επένδυσης του συστήματος ψύξης υπολογίζεται σε 200 US\$/kW και λαμβάνοντας υπόψη μία περίοδο λειτουργίας έξι ετών. Μπορεί να παρατηρηθεί ότι το κόστος παραγωγής κρύου νερού είναι το ίδιο για οποιοδήποτε κόστος επένδυσης κυψελών καυσίμων.

Πίνακας 6.10.: Κόστος παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και κρύου νερού

Ετήσιος επιτόκιο %	Επένδυση 1000 US\$/kW		Επένδυση 1000 US\$/kW	
	Ηλεκτρική ενέργεια	Κρύο νερό	Ηλεκτρική ενέργεια	Κρύο νερό
8	0.0666	0.0341	0.1729	0.0341
12	0.0699	0.0348	0.1859	0.0348
16	0.0749	0.0358	0.2054	0.0358
20	0.0799	0.0368	0.2249	0.0368

ΕΡΩΤΗΜΑΤΟΛΟΓΙΟ

- Επωνυμία επιχείρησης: _____.
- Κλάδος: _____.
- Διεύθυνση: _____.
- Όνομα αρμόδιου: _____.
- Τηλέφωνο: _____.
- Fax: _____.
- e-mail: _____.
- Ημερομηνία: _____.

ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

1. Τάση παροχής διανομέα (Volts) _____.
2. Τάση που χρησιμοποιείται από τον καταναλωτή (Volts) _____.
3. Αριθμός μετασχηματιστών στην εγκατάσταση και ικανότητα εκάστου (τεμ-KVA) _____.
4. Ζήτηση ισχύος (kW) _____.
5. Ετήσια κατανάλωση ηλ. ενέργειας τα τελευταία 3 έτη (MWh)
1^ο _____.
2^ο _____.
3^ο _____.

5. Επιμερισμός ετήσιας κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας τα τελευταία 3 έτη (%)

1^ο 2^ο 3^ο

- A. Παραγωγική διαδικασία
- B. Θερμικές αντιστάσεις
- Γ. Ψύξη-Θέρμανση
- Δ. Γραφεία-Διοικητική Υποστήριξη
- Ε. Άλλα (προσδιορίστε)

I. _____.

II. _____.

III. _____.

7. Μέσος ετήσιος συντελεστής ισχύος (συνφ) _____.

8. Είδος τιμολογίου ΔΕΗ _____.

9. Ποσοστό κάλυψης ηλεκτρικής ενέργειας από άλλες πηγές (%) _____.

A. Από ΑΠΕ (προσδιορίστε το είδος και ποσοστό %) _____.

B. Από Συμπαγωγή _____.

Γ. Άλλο (προσδιορίστε είδος και ποσοστό %) _____.

I. _____.

II. _____.

III. _____.

ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

1. Δεδομένα κατανάλωσης καυσίμων / ΑΠΕ

	Ποσότητα ανά έτος			Ετήσιο κόστος (σε Ευρώ)			Ετήσιο κόστος Συντήρησης Εξοπλισμού		
	1 ^ο	2 ^ο	3 ^ο	1 ^ο	2 ^ο	3 ^ο	1ο	2ο	3ο
Τύπος καυσίμου/ΑΠΕ									
1.									
2.									
3.									
4.									

2. Καταμερισμός θερμικών αναγκών σε ετήσια βάση -εκτίμηση- για:

- A. Παραγωγική διαδικασία % _____.
- B. Θέρμανση χώρων % _____.
- Γ. Παραγωγή θερμού νερού χρήσης (όχι για παραγωγή) % _____.
- Δ. Άλλο (προσδιορίστε) % _____.

3. Εξοπλισμός παραγωγής θερμότητας, (ατμολέβητας, ηλιακοί συλλέκτες, κ.λ.π.)

Είδος	Ηλικία	Κατασκευαστής	Καύσιμο (kg/hr)	Ονομ/κή Ισχύς (kcal/h)	Χαρακτηριστικά

4. Εξοπλισμός χρήσης θερμότητας (π.χ. fancoils, κλιματιστικές μονάδες, κ.λ.π.)

Είδος	Ηλικία	Κατασκευαστής	Η θέρμανση γίνεται με	Ισχύς (kcal/ h)	Πίεση (bar)	Θερμοκρασία διεργασίας (μέση τιμή)

5. Εξοπλισμός Εξοικονόμησης Θερμότητας -Ψύξης (π.χ. economiser)

Είδος	Ηλικία	Κατασκευαστής	Λειτουργία σε σύζευξη με	Ισχύς (kcal/ h)

6. Περιγραφή των διαδικασιών όπου χρησιμοποιείται θερμική ενέργεια

- A. _____
B. _____
Γ. _____
Δ. _____
Ε. _____

7. Θερμικά στοιχεία των παραπάνω διεργασιών

Είδος ρευστού (Περιγραφή)	Πίεση (bar)	Θερμοκρασία εισόδου στην διεργασία	Θερμοκρασία εξόδου από την διεργασία	Ποσοστό % που επαναχρησιμοποιείται

ΑΛΛΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

1. Υπάρχει προοπτική τροφοδοσίας με φυσικό αέριο; Απόσταση από το υπάρχον δίκτυο μέσης πίεσης της ΔΕΠΑ

- A. Μέχρι 2000 km
B. 2 km- 6km
Γ. 6km και άνω

2. Πίεση στην οποία λαμβάνεται το φυσικό αέριο (bar) _____

3. Πιθανή διακύμανση για τα επόμενα 3 έτη στην κατανάλωση ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας (+=αύξηση, -=μείωση)

_____ % Θερμικής.

_____ % Ηλεκτρικής.

4. Προσδιορίστε τις περιόδους του έτους κατά τις οποίες η λειτουργία της μονάδας διακόπτεται ή μειώνεται σημαντικά, δίνοντας παράλληλα και την αντίστοιχη αιτία.

Περίοδοι Διακοπών	Αιτιολόγηση

5. Περιγράψτε το τρόπο λειτουργίας της μονάδας κατά την διάρκεια της εβδομάδος δίνοντας τις ώρες λειτουργίας για κάθε μέρα της εβδομάδος. Αν η μονάδα λειτουργεί με διαφορετικό τρόπο σε διαφορετικές περιόδους του έτους, δώστε τα αντίστοιχα νούμερα για τέτοια περίοδο.

Περίοδοι	Δευτέρα	Τρίτη	Τετάρτη	Πέμπτη	Παρασκευή	Σάββατο	Κυριακή

ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΠΟΔΟΣΗ:

1. Δεδομένου ότι η απόδοση των κυψελών καυσίμου είναι περίπου 65%, πιστεύεται ότι η απόδοσή τους είναι:

Α. Πολύ υψηλή
Β. Υψηλή
Γ. Μέτρια
Δ. Χαμηλή
Ε. Πολύ χαμηλή

2. Σε σχέση με την απόδοση που έχει το υπάρχον σύστημά σας θεωρείται την απόδοση μίας κυψέλης καυσίμου:

Α. Πολύ μεγαλύτερη
Β. Μεγαλύτερη
Γ. Περίπου ίδια
Δ. Χαμηλότερη
Ε. Πολύ χαμηλότερη

3. Προσδιορίστε την διαφορά απόδοσης μεταξύ του υπάρχον συστήματος και του συστήματος κυψελών καυσίμου. (π.χ. Απόδοση υπάρχοντος συστήματος 40%, απόδοση κυψέλης καυσίμου 65%
 $40\% - 65\% = -25\%$)

4. Ποια διαφορά απόδοσης σε σχέση με το υπάρχον σύστημα θα σας κινητοποιούσε για μία ενδεχόμενη αλλαγή;

- A. 5-10%
- B. 10-15%
- Γ. 15-20%
- Δ. 20-25%
- Ε. 25% και άνω

ΦΙΛΙΚΟΤΗΤΑ ΠΡΟΣ ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ:

1. Ποια είναι τα καυσαέρια/απόβλητα που παράγει το εγκατεστημένο σύστημά σας κατά την παραγωγή ενέργειας και πόσο ανά μονάδα ισχύος;

- A. CO_x _____ gr/kW
- B. SO_x _____ gr/kW
- Γ. NO_x _____ gr/kW
- Δ. Τέφρα - στερεά _____ kgr/KW
- Ε. Υγρά απόβλητα _____ kgr/kW
- Ε. Άλλα (προσδιορίστε) _____ gr/kW
_____ gr/kW
_____ gr/kW
_____ gr/kW

2. Ποιες είναι οι οικονομικές επιπτώσεις για τη διαχείριση των καυσαερίων ως ποσοστό των ακαθαρίστων κερδών (π.χ. κόστος λειτουργίας τεχνολογιών αντιρύπανσης, κόστος συντήρησης, πρόστιμα από το κράτος λόγω της αρχής "ο ρυπαίνον πληρώνει" κ.τ.λ.);

A. 0 - 1%

B. 1 - 2%

Γ. 2 - 4%

Δ. 4 - 6%

E. Πάνω από 6% (Προσδιορίστε)_____.

3. Δεδομένου ότι τα καυσαέρια των κυψελών καυσίμων είναι μόνο H_2O (αν χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο το υδρογόνο) θα σας ενδιέφερε η αντικατάσταση του υπάρχοντος συστήματος;

A. Ναι οπωσδήποτε

B. Ίσως

Γ. Μάλλον όχι

Δ. Όχι

ΚΑΛΥΨΗ ΤΩΝ ΑΠΑΙΤΗΣΕΩΝ ΣΕ ΕΝΕΡΓΕΙΑ

1. Το νέο σύστημα κυψελών καυσίμου ποιο ποσοστό της συνολικής απαιτούμενης ενέργειας θα θέλατε να καλύπτει;

A. 0 - 20%

B. 20 - 40%

Γ. 40 - 60%

Δ. 60 - 80%

E. 80 - 100%

2. Ένα σύστημα κυψελών καυσίμου θα το εγκαθιστούσατε για:

- A. Κάλυψη όλης της ζήτησης σε ενέργεια
- B. Εφεδρικό σύστημα για κάλυψη αυξημένης ζήτησης
- Γ. Εφεδρικό σύστημα για περίπτωση διακοπής λειτουργίας του υπάρχοντος συστήματος

Πίνακας: Κόστος Fuel Cell

	10kw	100kW	1MW
Κόστος εγκατάστασης			
Κόστος λειτουργίας			
Κόστος συντήρησης			

ΚΟΣΤΟΣ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

1. Πόση εγκατεστημένη ισχύ θα προτιμούσατε;

- A. 0 - 10 kW
- B. 10 - 100 kW
- Γ. 100 - 1000 kW

2. Σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα, το κόστος εγκατάστασης ενός συστήματος κυψελών καυσίμου νομίζετε ότι είναι:

- A. Πολύ υψηλό
- B. Υψηλό
- Γ. Μέτριο
- Δ. Χαμηλό
- Ε. Πολύ χαμηλό

3. Πόσο στοίχισε η εγκατάσταση του ήδη υπάρχοντος συστήματος;

Συνολικά: _____.

I. Απαιτήθηκε η αγορά οικοπέδου;
(προσδιορίστε και τα τ.μ.) _____.

II. Πόσο κόστισε η αγορά και η εγκατάσταση του ήδη υπάρχοντος συστήματος; _____.

III. Υπήρξε μελέτη για την εγκατάστασή σας; Αν ναι πόσο ήταν το κόστος της; _____.

4. Το υπάρχον σύστημα παροχής ενέργειας το χρησιμοποιείται ως:

- A. Εφεδρικό
- B. Μόνιμο

ΚΟΣΤΟΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

1. Σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα και σε σχέση με το υπάρχον σύστημά σας πιστεύεται ότι το κόστος λειτουργίας των κυψελών καυσίμων είναι:

- A. Πολύ υψηλό
- B. Υψηλό
- Γ. Μέτριο
- Δ. Χαμηλό
- Ε. Πολύ χαμηλό

2. Ποιο το κόστος λειτουργίας του συστήματός σας;

Συνολικά: _____.

Κόστος σε πρώτες ύλες: _____.

Κόστος του απασχολούμενου προσωπικού: _____.

3. Χρειάστηκε εκπαίδευση του προσωπικού για τη λειτουργία του συστήματός σας; Αν ναι πόσο επιβαρύνθηκε οικονομικά η εταιρία;

A. Όχι

B. Ναι _____.

4. Χρειάστηκε εκπαίδευση του προσωπικού για τη λειτουργία του συστήματός σας;

A. Ναι

B. Όχι

ΚΟΣΤΟΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ

1. Σύμφωνα με το πίνακα και σε σχέση με το υπάρχον σύστημα το κόστος συντήρησης των κυψελών καυσίμου είναι:

A. Πολύ υψηλό

B. Υψηλό

Γ. Μέτριο

Δ. Χαμηλό

Ε. Πολύ χαμηλό

2. Ποιο είναι το κόστος συντήρησης του υπάρχοντος συστήματος;

Συνολικά: _____.

I. Αναλώσιμα: _____.

II. Προσωπικό: _____.

III. Τεχνική υποστήριξη: _____.

3. Το σύστημά σας για τη συντήρησή του τίθεται εκτός λειτουργίας;

A. Ναι

B. Όχι

ΧΡΗΜΑΤΟΔΟΤΗΣΗ

1. Εάν υπήρχε τρόπος χρηματοδότησης από πιο ποσοστό και άνω θα σας κινητοποιούσε για χρήση αυτής της τεχνολογίας;

A. 5 – 10 %

B. 10 – 20 %

Γ. 20 – 30 %

Δ. 30 – 40 %

E. 40 – 50 %

ΤΕΧΝΟΓΝΩΣΙΑ

1. Στο προσωπικό της εταιρίας υπάρχουν άτομα που είναι γνώστες αυτής της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου;

A. Ναι

B. Όχι

ΤΕΧΝΙΚΗ ΥΠΟΣΤΗΡΙΞΗ

1. Μετά την τυχόν εγκατάσταση των κυψελών καυσίμου η τεχνική υποστήριξη θα θέλατε να πραγματοποιείται:

A. Από εκπαιδευμένο προσωπικό της εταιρίας

B. Από την προμηθεύτρια εταιρία

Γ. Από κάποια εταιρία εξειδικευμένη σε τέτοια συστήματα.

2. Έγινε εκπαίδευση προσωπικού για τη λειτουργία του υπάρχοντος συστήματος; Αν ναι πόσο κόστισε;

A. Όχι

B. Ναι

_____.

3. Πόσο θα κοστολογούσατε την εκπαίδευση του προσωπικού για χρήση συστημάτων κυψελών καυσίμων;

_____.

ΠΩΛΗΣΗ ΕΠΙΠΛΕΟΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

1. Θα σας ενδιέφερε η πώληση της περίσσειας παραγόμενης ενέργειας στη ΔΕΗ, βάσει του νόμου απελευθέρωσης της αγοράς ηλεκτρικής ενέργειας, που θα προέκυπτε από το σύστημά σας με σκοπό την εξασφάλιση επιπλέον εσόδων;

A. Ναι
B. Όχι

2. Με το υπάρχον σύστημα υπάρχει περίσσια ενέργεια και πώλησή της στη ΔΕΗ;

A. Όχι
B. Ναι

ΕΠΙΠΕΔΑ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ

1. Ο βαθμός επικινδυνότητας της χρήσης H_2 για παραγωγή ενέργειας θεωρείται ότι είναι:

A. Πολύ Υψηλός
B. Υψηλός
Γ. Μέτριος
Δ. Χαμηλός
E. Πολύ χαμηλός

2. Προσδιορίστε την επικινδυνότητα του υπάρχον συστήματος.

I. _____
II. _____
III. _____

3. Για ποιους λόγους θεωρείται το H_2 επικύνδινο;

I. _____.

II. _____.

III. _____.

IV. _____.

ΛΟΓΟΙ

1. Ποιοι λόγοι θα σας κινητοποιούσαν για χρήση της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμων (μπορείτε να επιλέξετε παραπάνω από ένα λόγους, με σειρά προτεραιότητας);

A. Οικονομικοί λόγοι

B. Ενεργειακή ανεξαρτησία

Γ. Εφεδρικό σύστημα

Δ. Μείωση των εκπομπών βλαβερών αερίων και αποβλήτων

Ε. Μειωμένος θόρυβος

ΣΤ. Άλλοι λόγοι

I. _____.

II. _____.

III. _____.

ΑΝΤΙΠΑΡΑΘΕΣΗ ΚΑΙΝΟΥΡΙΑΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

1. Εκτός από τις κυψέλες καυσίμου υπάρχουν και άλλες νέες τεχνολογίες για παραγωγή ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές, όπως τα φωτοβολταϊκά στοιχεία και οι ανεμογεννήτριες, κ.α. Τι πιστεύεται ότι θα ταίριαζε καλύτερα στην εταιρία σας;

- A. Χρήση φωτοβολταϊκών
- B. Χρήση ανεμογεννητριών
- Γ. Χρήση κυψελών καυσίμου
- Δ. Χρήση συνδυασμού κυψελών καυσίμου με ανεμογεννήτριες ή φωτοβολταϊκά
- Ε. Άλλος συνδυασμοί (προσδιορίστε):

ΠΡΟΣΙΤΟΤΗΤΑ ΣΤΗΝ ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ

1. Δεδομένου ότι το κύριο καύσιμο των κυψελών καυσίμου είναι το H_2 θα σας ενδιέφερε:
 - A. Να το προμηθεύσετε από εταιρία παραγωγής H_2
 - B. Να γίνεται η παραγωγή στο χώρο των εγκαταστάσεων σας (π.χ. τεχνολογία καταλυτικής αναμόρφωσης φυσικού αερίου)

2. Ποιος τρόπος αποθήκευσης του H_2 νομίζετε ότι αρμόζει καλύτερα στην εταιρία σας;
 - A. Δοχείο πεπιεσμένου αέρα
 - B. Σε υγρή μορφή σε ντεπόζιτα "dewars"
 - Γ. Υδρίδιο κραμάτων μετάλλων
 - Δ. Προσρόφηση σε ίνες άνθρακα

3. Ποιος τρόπος μεταφοράς H_2 πιστεύετε ότι είναι ο καταλληλότερος για τις εγκαταστάσεις σας;
 - A. Δίκτυο σωληνώσεων
 - B. Βυτιοφόρα

Γ. Δεξαμενόπλοια

4. Σε περίπτωση παραγωγής H_2 στις εγκαταστάσεις σας, ποιος τρόπος θεωρείται ότι είναι καταλληλότερος για την εταιρίας σας;

A. Ηλεκτρόλυση H_2O

B. Αναμόρφωση – θερμική διάσπαση υδρογονανθράκων

Γ. Οξειδωση – αεριοποίηση υδρογονανθράκων

5. Είναι γνωστό ότι η χρήση κυψελών καυσίμου στην Ελλάδα για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας δεν είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη. Ποιος θεωρείται ότι είναι ο λόγος;

A. Μεγάλο κόστος

B. Άγνοια τεχνολογίας από πλευράς επιχειρήσεων

Γ. Έλλειψη περιβαλλοντικής συνείδησης

Δ. Μη επαρκής πληροφόρηση

Ε. Έλλειψη διορατικότητας

ΣΤ. Άλλο (προσδιορίστε):

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Κεφάλαιο 1,5:

- Handbook of fuel cells ,Wolf Vielstich , Arnild Lamm,
- Hubert .GasteigerΑτμοσφαιρική Ρύπανση, Γεντεκάκης
- www.isecorp.com
- www.hydrogennow.org
- www.h2cars.de
- www.iesvic.uvic.ca
- www.lbst.de
- www.ise.fhg.de
- www.fuelcell.prg
- www.fuelcelltoday.com
- www.h2fc.com
- fuelcell.si.edu
- www.ballard.com
- fuelcells.sae.org
- www.h2fuelcell.org
- www.hydrogen.org
- www.eera.energy.com
- www.fuelcellonline.com
- www.fuelsafe.com
- www.physics4u.gr
- www.americanhistory.org
- www.daimlerchrysler.com
- www.fuelcells.org

Κεφάλαιο 2:

- Stoukides M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 1745 (1988)
- Vayenas C.G., Jaksic M.M., Bebelis S.I. and Neophytides S.G., in "Modern Aspects in Electrochemistry", (Bockris, Conway and White, eds), Plenum, 29, 57 (1996)
- Stoukides M., *J. Appl. Electrochem.*, 25 899 (1995)
- Tsotsis T.T., Minet R.G., Champagnie A.M. and Liu P.T.K., Catalytic Membrane Reactors, in *Computer Aided Design of Catalysts* (Becker and Pereira, eds), Dekker, New York, (1993), Chapter 12, pp. 471-551
- Vayenas, C.G., *Solid State Ionics*, 28-30, 1521(1988)
- Gellings P.J., Koopmans H.J.A. and Burggraaf A.J., *Appl. Catal.*, 39, 1 (1988)
- Vayenas C.G., Bebelis S.I., Yentekakis I.V. and Lintz H.-G., *Catalysis Today*, 11 303 (1992)
- Vayenas C.G., Bebelis S.I., Yentekakis I.V. and Neophytides S.N., Electrocatalysis and Electrochemical Reactors, in "The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry", (Gellings and Bouwmeester eds), CRC Press, (1997), Chapter 13, pp. 445-480
- Metcalfe I., *Catalysis Today*, 20, 283 (1994)
- Eng D. and Stoukides M., *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 33, 3759 (1991)
- Amenomiya Y., Birss V.I., Golezdzinowski M., Galuszka J. and Sanger A., *Cat. Rev. - Sci. Eng.*, 32 (3), 163 (1990)
- Gellings P.J. and Bouwmeester H.J.M., "The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry", CRC Press, (1997)
- Tubandt C., *Electrochem.*, 29, 313 (1923)
- Μάηεϋδϊδϋϊδ Ë.Í., «ÍáδáδϊñÛ ÌÛæáð», University Studio Press, Ëáóáäëïíßêç (1992)
- Tsiakaras P., PhD Thesis, Patra (1993)
- Riess I., Electrochemistry of Mixed Ionic-Electronic Conductors, in "The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry", (Gellings and Bouwmeester eds.), CRC Press, (1997), Chapter 7, pp. 223-269

- Kudo T., Survey of Types of Solid Electrolytes, in *"The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry"*, (Gellings and Bouwmeester eds.), CRC Press, (1997), Chapter 6, pp.195- 222
- Julien C., Solid State Batteries, in *"The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry"*, (Gellings and Bouwmeester eds.), CRC Press, (1997), Chapter 11, pp. 371-406
- Fabry P. and Siebert E., Electrochemical Sensors, in *"The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry"*, (Gellings and Bouwmeester eds.), CRC Press, (1997), Chapter 11, pp. 371-406
- Subbarao E.C., and Maiti H.S., *Solid State Ionics*, 11, 317 (1984)
- Hammou A., *"Advances in Electrochemical Science and Engineering"*, Vol. 2, H. Gerischer and C.W. Tobias Eds, VCH Publishers, Weinheim, (1992)
- Kordesch K. and Simader G., *"Fuel Cells and their Applications"*, VCH, Weinheim, (1996)
- Bouwmeester H.J.M. and Burggraaf A.J., Dense Ceramic Membranes for Oxygen Separation, in *"The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry"*, (Gellings and Bouwmeester eds), CRC Press, (1997), Chapter 14, pp. 481-554
- Wagner C., *Adv. Catal.*, 21, 323 (1970)
- Sandler Y.L., *J. Electrochem. Soc.*, 118, 1378 (1971)
- Vayenas, C.G. and Saltsburg H.M., *J. Catal.*, 57, 296 (1979)

Κεφάλαιο 4:

- Yentekakis I.V., Neophytides S.V. and Vayenas C.G., *J. Catal.*, 111, 152 (1988)
- Vayenas C.G., Georgakis C., Michaels J.N. and Tormo J., *J. Catal.*, 67, 348 (1981)
- Vayenas C.G. and Michaels J.N., *Surf. Sci.*, 120, L405 (1982)
- Vayenas C.G., Lee B. and Michaels J.N., *J. Catal.*, 66, 36 (1980)
- Stoukides M. and Vayenas C.G., *J. Catal.*, 74, 266 (1982)

- Stoukides M., Seimanides S. and Vayenas C.G., *ACS Symp. Ser.*, 196, 165 (1982)
- Saranteas C. and Stoukides M., *J. Catal.*, 93, 417, (1985)
- Arif H. and Stoukides M., *Chem. Eng. Sci.*, 41, 945, (1986)
- Eng D., Stoukides M. and McNally T., *J. Catal.*, 106, 342 (1987)
- Pancharatman S., Huggins R.A. and Mason D.M., *J. Electrochem. Soc.*, 122, 869 (1975)
- Gur T.M. and Huggins R.A., *J. Electrochem. Soc.*, 126, 1067 (1979)
- Gur T.M. and Huggins R.A., *J. Catal.*, 102, 443 (1986)
- Stoukides M. and Vayenas C.G., *J. Catal.*, 70, 137 (1981)
- Vayenas C.G., Bebelis S.I. and Neophytides S.N., *J. Phys. Chem.*, 92, 5083 (1988)
- Metcalfe I.S., Middleton P.H., Petrolekas P. and Steele B.C.H., *Sol. St. Ionics*, 57, 259 (1992)
- Yi J., Kaloyiannis A. and Vayenas C.G., *Electroch. Act.*, 38, 2533 (1993)
- Vayenas C.G., Ioannides A. and Bebelis S.I., *J. Catal.*, 129, 67 (1991)
- Bebelis S.I. and Vayenas C.G., *J. Catal.*, 118, 125 (1989)
- Pliangos C., Yentekakis I.V., Ladas S. and Vayenas C.G., *J. Catal.*, 159, 189 (1996)
- Prasad R., Kennedy L.A. and Ruckenstein E., *Combust. Sci. Tech.*, 22, 271 (1980)
- Yao H.C. and Shelef M., *J. Catal.*, 31, 377 (1973)
- Gallagher P.K., Johnson Jr. D.W. and Schrey F., *Mater. Res. Bull.*, 9, 1345 (1974)
- ten Elshof J.E., PhD Thesis, University of Twente, The Netherlands, 1997
- Stoukides M. and Vayenas C.G., *J. Catal.*, 69, 18, (1981)
- Stoukides M. and Vayenas C.G., *Journal of Catalysis*, 64, 18, (1980)
- Hazbun E.A., *U.S. Patent*, 4,827,071 (1989)
- Stoukides M. and Vayenas C.G., *ACS Symposium Series*, 178, 181, (1982)
- Stoukides M. and Vayenas C.G., *U.S. Patent*, 4,329,208, (1982)

- Stoukides M. and Vayenas C.G., *8th Int'l Congr. on Catalysis*, 4, 827 (1984)
- Bebelis S.I. and Vayenas C.G., *J. Catal.*, 138, 570 (1992)
- Vayenas C.G., Ladas S., Bebelis S.I., Yentekakis I.V., Neophytides S., Jiang Y., Karavasilis C. and Pliangos C., *Electrochim. Ac.*, 39, 1849 (1994)
- Karavasilis C., Bebelis S.I. and Vayenas C.G., *J. Catal.*, 160, 190 (1996)
- Karavasilis C., Bebelis S.I. and Vayenas C.G., *J. Catal.*, 160, 205 (1996)
- Vayenas C.G., Bebelis S.I. and Despotopoulou M., *J. Catal.* 128, 415 (1991)
- Pliangos C., Yentekakis I.V., Verykios X.E. and Vayenas C.G., *J. Catal.* 154, 124 (1995)
- Varkaraki E., Nicole J., Plattner E., Comninellis C. and Vayenas C.G., *J. Applied Electrochem.*, 25 978 (1995)
- Nicole J. and Comninellis C., *J. Appl. Electrochem.*, 28, 223 (1998)
- Makri M., Buekenhoudt A., Luyten J. and Vayenas C.G., *Ionics.*, 2, 282 (1996)
- Karavasilis C., Bebelis S.I. and Vayenas C.G., *Ionics.*, 1, 85 (1995)
- Kaloyiannis A.C., Pliangos C.A., Tsiplakides D.T., Yentekakis I.V., Neophytides S.G., Bebelis S.I. and Vayenas C.G., *Ionics.*, 1, 414 (1995)
- ten Elshof J.E., Bouwmeester H.J.M. and Verweij H., *Appl. Catal.*, 130, 195 (1995)
- Tsiakaras P., Marnellos G., Athanassiou C., Stoukides M., ten Elshof J.E., Bouwmeester H.J.M. and Verweij H., *Sol. St. Ionics*, 86-88 1451 (1996)
- Tsiakaras P., Athanassiou C., Marnellos G., Stoukides M., ten Elshof J.E. and Bouwmeester H.J.M., *Appl. Catal. A: General*, 169, 249 (1998)
- Cant N.W. and Hall K.W., *J. Catal.*, 16, 220 (1970)

- Athanassiou C., Marnellos G., ten Elshof J.E., Tsiakaras P. and Stoukides M., *Ionics*, 3, 128 (1997)

Κεφάλαιο 6:

- Go where the market is! Challenges and opportunities to bring fuel cells to the international market. Arno A. Evers
- Fuel cells for mobile and stationary applications – cost analysis for combined heat and power stations on the basis of fuel cell. Ahmet Lokurlu, Tomas Grude, Berd Hohlein, Detlef Stolten.
- Fuel cell for distributed the generation, A technology and marketing summary. Energy Center of Wisconsin
- Technology portfolio alignment as an indicator of commercialization: an investigation of fuel cell patenting. A. Pilkington
- Not cost minimization but added value maximization. Robert Steinderger- Wilckens
- Finance and the fuel cell industry: a review of the current financing climate. Phil Doran, Simoa Robeson, David Wright, James Craven
- Future conomics of the fuel cell housing market. Georg Erdmann
- Fuel cell cogeneration system: a case of techoeconomic analysis. J.L. Silveria, L.A. Gomes