

ΤΡΙΟΔΙΚΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ ΑΛΚΟΟΛΗΣ**Π.Α. Δόικα¹, Ε. Μαρτίνο¹, Μ. Χάσα¹, Α. Κατσαούνης, Κ. Βαγενάς^{1,2,*}**¹Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 26504, Πάτρα, Ελλάδα²Ακαδημία Αθηνών, Πανεπιστημίου 28, 10679, Αθήνα, Ελλάδα(*cqvayenas@upatras.gr)**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Εδώ και αρκετές δεκαετίες η αύξηση της απόδοσης των κυψελών καυσίμου μέσω της ελάττωσης των ανοδικών και καθοδικών υπερτάσεων βρίσκεται στο επίκεντρο του επιστημονικού ενδιαφέροντος. Πέρα από τη συμβατική λειτουργία κυψελών καυσίμου έχει αναπτυχθεί η τριοδική, που συνίσταται στην προσθήκη, ενός τρίτου βοηθητικού ηλεκτροδίου από τη μεριά της ανόδου ή της καθόδου^[1,2,3,4]. Στην περίπτωση που το τελευταίο δε διαρρέεται από ρεύμα, η κυψέλη καυσίμου λειτουργεί συμβατικά, ενώ σε αντίθετη περίπτωση λαμβάνει χώρα η τριοδική λειτουργία. Στόχος της παρούσας μελέτης είναι η διερεύνηση της απόδοσης της λειτουργίας κυψέλης καυσίμου τύπου PEM (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells) με τροφοδοσία μεθανόλης κατά την επιβολή ενός σταθερού ηλεκτρολυτικού δυναμικού στο βοηθητικό κύκλωμα. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας συστοιχία μεμβράνης-ηλεκτροδίων (Membrane Electrode Assembly, MEA) με εμπορικά ηλεκτρόδια (Pt-Ru/C/carbon cloth//Nafion®117//Pt/C/carbon cloth). Ως καύσιμο στην άνοδο χρησιμοποιήθηκε μεθανόλη συγκέντρωσης 1 M και ως οξειδωτικό μέσο στην κάθοδο αέρας, ενώ οι θερμοκρασίες λειτουργίας της κυψέλης ήταν 25°C και 60°C. Διαπιστώθηκε ότι με την επιβολή σταθερού ηλεκτρολυτικού δυναμικού 1.2 V στο βοηθητικό κύκλωμα επιτυγχάνεται αύξηση της απόδοσης της κυψέλης καυσίμου και ανάκτηση σημαντικού μέρους της δαπανώμενης ισχύος.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η τριοδική λειτουργία εφαρμόστηκε για πρώτη φορά επιτυχώς σε κυψέλες καυσίμου τύπου SOFC (Solid Oxide Fuel Cells) στο Εργαστήριο Χημικών Διεργασιών και Ηλεκτροχημείας το 2004^[4]. Το 2015 ολοκληρώθηκε η πρώτη συστοιχία τριοδικών κυψελών καυσίμου τύπου SOFC στα πλαίσια του ευρωπαϊκού ερευνητικού προγράμματος T-CELL. Η τριοδική λειτουργία έχει εφαρμοστεί με επιτυχία και σε κυψέλες καυσίμου τύπου PEM με τροφοδοσία υδρογόνου, στις οποίες η απόδοση βελτιώθηκε σε συνθήκες δηλητηρίασης παρουσία CO στην τροφοδοσία της ανόδου^[2,3]. Η τριοδική λειτουργία ενισχύει την απόδοση της κυψέλης καυσίμου επειδή το βοηθητικό κύκλωμα αναγκάζει την άνοδο (ή την κάθοδο) να λειτουργεί σε τιμές δυναμικού (μέσω του επιβαλλόμενου ρεύματος ή δυναμικού) σημαντικά υψηλότερες συγκρινόμενες με εκείνες της συμβατικής λειτουργίας. Επίσης έχει επίδραση τόσο στην ανοδική (ή καθοδική) υπέρταση όσο και στη ισχύ των δεσμών των ροφημένων ειδών στην άνοδο (ή κάθοδο)^[1,2,3,4].

Για την ποσοτικοποίηση της βελτίωσης της επίδρασης της τριοδικής λειτουργίας χρησιμοποιούνται δυο παράμετροι:

ο λόγος ενίσχυσης της ισχύος, ρ :

$$\rho = \frac{P_{fc}}{P_{fc}^o} \quad (1)$$

ο οποίος προσδιορίζει την ποσοτική αύξηση της παραγόμενης ισχύος, και

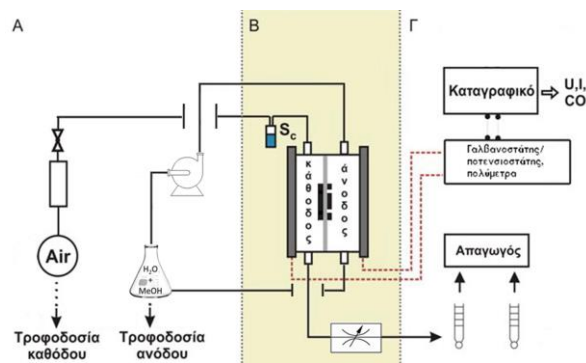
ο συντελεστής αποδοτικότητας, Λ :

$$\Lambda = \frac{P_{fc} - P_{fc}^o}{P_{aux}} \quad (2)$$

ο οποίος ορίζεται ως ο ρυθμός αύξησης της παραγόμενης ισχύος της κυψέλης προς τη θυσιαζόμενη ισχύ στο βοηθητικό κύκλωμα. Η τελευταία, P_{aux} , ισούται με το γινόμενο του επιβαλλόμενου δυναμικού, $U_o + \Delta U_{aux}$, στο βοηθητικό κύκλωμα επί το αντίστοιχο ρεύμα, I_{aux} . Όταν $\Lambda > 1$, τότε η κερδισμένη ποσότητα ισχύος είναι μεγαλύτερη από αυτή που προσφέρεται μέσω του βοηθητικού κυκλώματος.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

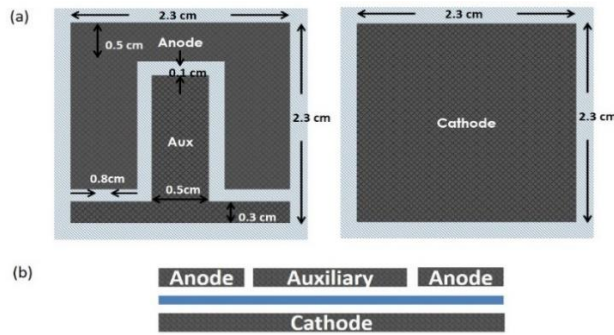
Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία περιλαμβάνει τρεις κυρίως μονάδες: τη μονάδα τροφοδοσίας (ανόδου/καθόδου-μονάδα Α), τον αντιδραστήρα (μονάδα Β) και τη μονάδα ανάλυσης (μονάδα Γ) (Σχήμα 1). Στην κάθοδο, ως οξειδωτικό μέσο χρησιμοποιείται οξυγόνο το οποίο τροφοδοτείται μέσω κατάλληλων βαλβίδων και ροομέτρων στον αντιδραστήρα (κυψέλη καυσίμου-μονάδα Β), ενώ στην άνοδο με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας τροφοδοτείται διάλυμα μεθανόλης συγκέντρωσης 1 M και ροής 1 cc min⁻¹. Η πίεση που επιβάλλεται στην κάθοδο επιλέχθηκε να είναι $P_{cath}=3$ bar προκειμένου να ελαχιστοποιούνται φαινόμενα διάχυσης της μεθανόλης από την άνοδο στην κάθοδο μέσω της πολυμερικής μεμβράνης. Το επιβαλλόμενο δυναμικό στο βοηθητικό ηλεκτρόδιο κατά την τριοδική λειτουργία ήταν $U_o + \Delta U_{aux} = 1.2$ V. Τα δυναμικά και ρεύματα που προκύπτουν από τα δύο κυκλώματα της τριοδικής κυψέλης μετρούνται και καταγράφονται μέσω πολυμέτρων, ενός γαλβανοστάτη/ποτενσιοστάτη και ενός καταγραφικού (μονάδα Γ).



Σχήμα 1. Σχηματικό διάγραμμα πειραματικής διάταξης.

Η παρασκευή της συστοιχίας ανόδου/ηλεκτρολύτη/καθόδου (Membrane Electro Assembly, MEA) απαιτεί την προετοιμασία των ηλεκτροδίων, τον καθαρισμό της πολυμερικής ηλεκτρολυτικής μεμβράνης και τη συγκόλλησή τους.

Το ηλεκτρόδιο της καθόδου ήταν εμπορικό ηλεκτρόδιο Pt/carbon cloth (E-TEK) με φόρτιση 0.5 mg_{Pt} cm⁻² και γεωμετρική επιφάνεια 5.29 cm². Το ηλεκτρόδιο της ανόδου αποτελούνταν από Pt-Ru (30%-15%)/carbon cloth (E-TEK) με φόρτιση 0.5 mg cm⁻² και γεωμετρική επιφάνεια 3.4 cm². Ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε Pt-Ru(30%-15%)/carbon cloth (E-TEK) με επιφάνεια 1.4 cm². Η γεωμετρία των τριών ηλεκτροδίων φαίνεται στο Σχήμα 2.

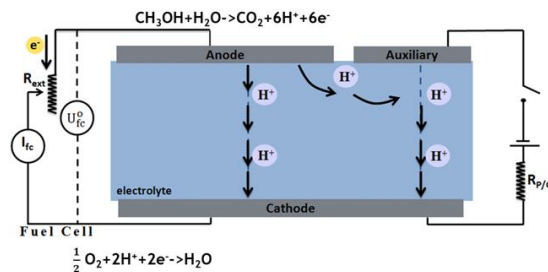


Σχήμα 2. Απεικόνιση της γεωμετρίας των ηλεκτροδίων που χρησιμοποιήθηκαν (άνοδος, κάθοδος και βοηθητικό) για τα πειράματα συμβατικής και τριοδικής λειτουργίας σε κάτοψη (a) και πλάγια όψη (b).

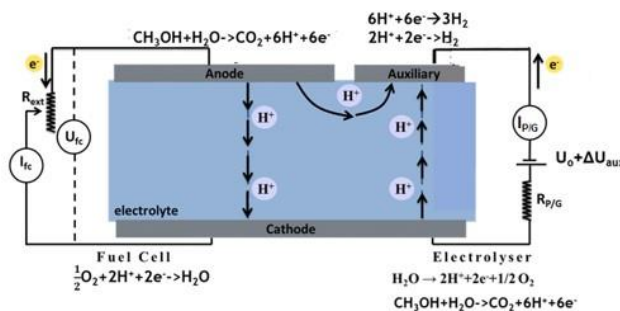
Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε πολυμερική πρωτονιακή μεμβράνη, Nafion®117, της εταιρείας Alfa Aesar πάχους 185 μm. Πριν τη χρήση της στη συστοιχία, η πολυμερική μεμβράνη καθαρίστηκε βάσει συγκεκριμένου πρωτοκόλλου [5].

Η συγκόλληση των ηλεκτροδίων με τη μεμβράνη προκειμένου να παρασκευαστεί η συστοιχία MEA πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια θερμαινόμενης υδραυλικής πρέσας, της εταιρείας Carver. Αρχικά, τα δύο ηλεκτρόδια (ανόδου και καθόδου), τοποθετήθηκαν εκατέρωθεν της πολυμερικής ηλεκτρολυτικής μεμβράνης, αφού είχαν επαλειφθεί με διάλυμα ιονομερούς Nafion. Η συγκόλληση της συστοιχίας έγινε με αργό ρυθμό αυξανόμενης θέρμανσης. Στην τελική θερμοκρασία των 120°C εφαρμόστηκε πίεση 1 μετρικού τόνου για 3 λεπτά.

Παρακάτω φαίνεται το συμβατικό και το τριοδικό κύκλωμα (σχήματα 3 και 4) μαζί με τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε κάθε ηλεκτρόδιο στην περίπτωση που ως καύσιμο στην άνοδο χρησιμοποιείται μεθανόλη.



Σχήμα 3. Απεικόνιση του ηλεκτρικού κυκλώματος και ηλεκτροχημικές αντιδράσεις κατά τη συμβατική λειτουργία μιας τριοδικής κυψέλης καυσίμου τύπου PEM, με καύσιμο μεθανόλη.



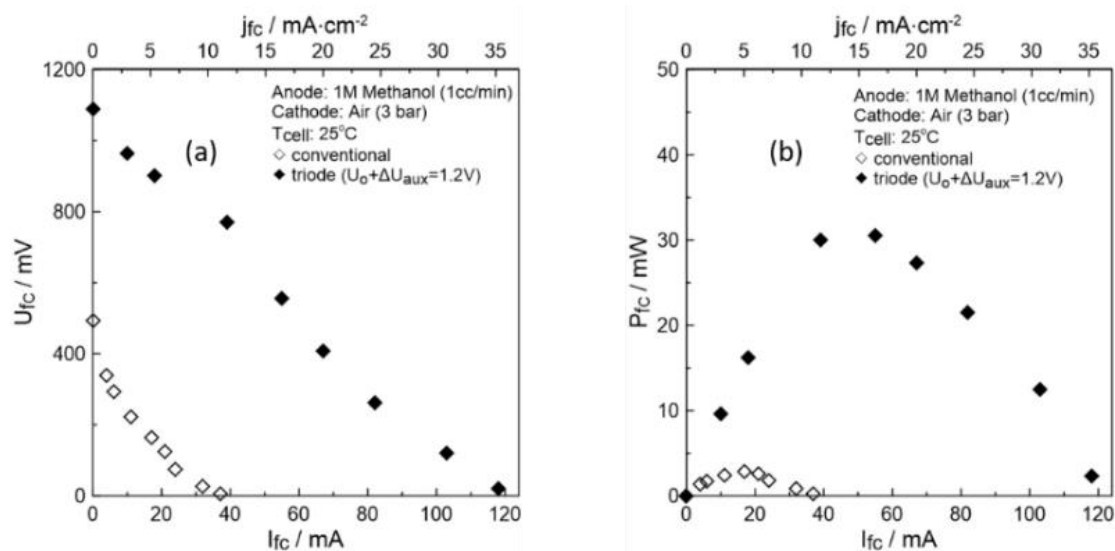
Σχήμα 4. Απεικόνιση του ηλεκτρικού κυκλώματος και ηλεκτροχημικές αντιδράσεις κατά την τριοδική λειτουργία μιας τριοδικής κυψέλης καυσίμου τύπου PEM, με καύσιμο μεθανόλη.

Κατά τη συμβατική λειτουργία της κυψέλης (Σχήμα 3), στην άνοδο οξειδώνεται η μεθανόλη παράγοντας διοξείδιο του άνθρακα, πρωτόνια και ηλεκτρόνια. Τα πρωτόνια που παράγονται στην άνοδο περνούν διαμέσου της ηλεκτρολυτικής μεμβράνης απευθείας στην κάθοδο ή χρησιμοποιούν ως σκαλοπάτι το βοηθητικό ηλεκτρόδιο ανάγοντας ανάγοντας το οξειδωτικό μέσο (οξυγόνο), ενώ τα ηλεκτρόνια ρέουν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος στην κάθοδο.

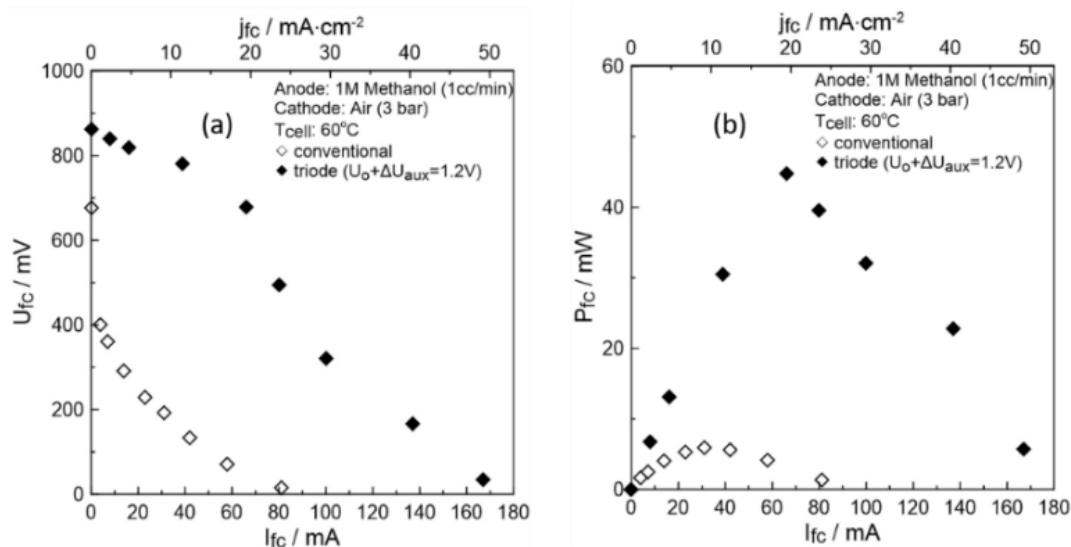
Κατά την τριοδική λειτουργία, λαμβάνει χώρα ηλεκτρόλυση του νερού σε μέρος της καθόδου καθώς και ηλεκτρόλυση της μεθανόλης οποία έχει διαχυθεί από την άνοδο στην κάθοδο διαμέσου της πολυμερικής μεμβράνης (methanol crossover). Τα παραγόμενα πρωτόνια στη μεριά της καθόδου κατευθύνονται στο βοηθητικό ηλεκτρόδιο, το οποίο λειτουργεί ως αντλία πρωτονίων (Σχήμα 4). Ως αποτέλεσμα παρατηρείται αύξηση του δυναμικού λειτουργίας του συμβατικού κυκλώματος της κυψέλης καθώς και αύξηση του παραγόμενου ρεύματος.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με τροφοδοσία μεθανόλης σε συνθήκες $C=1\text{ M}$ και θερμοκρασία 25°C και 60°C και έγινε σύγκριση της απόδοσης της κυψέλης υπό συμβατική και τριοδική λειτουργία. Στο Σχήμα 5 παρουσιάζεται το διάγραμμα τάσης-έντασης, $U_{fc}-I_{fc}$ (αριστερά) και ισχύος-έντασης, $P_{fc}-I_{fc}$ (δεξιά) για θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης, $T_{cell}=25^{\circ}\text{C}$. Τα αντίστοιχα διαγράμματα για θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης $T_{cell}=60^{\circ}\text{C}$ παρουσιάζονται στο Σχήμα 6. Η περίπτωση της συμβατικής λειτουργίας παρουσιάζεται με ανοιχτούς ρόμβους, ενώ της τριοδικής με γεμάτους ρόμβους. Από τα διαγράμματα αυτά παρατηρείται σημαντική ενίσχυση της απόδοσης της κυψέλης κατά την επιβολή ενός σταθερού ηλεκτρολυτικού δυναμικού στο βοηθητικό κύκλωμα, $U_o+\Delta U_{aux}=1.2\text{ V}$.

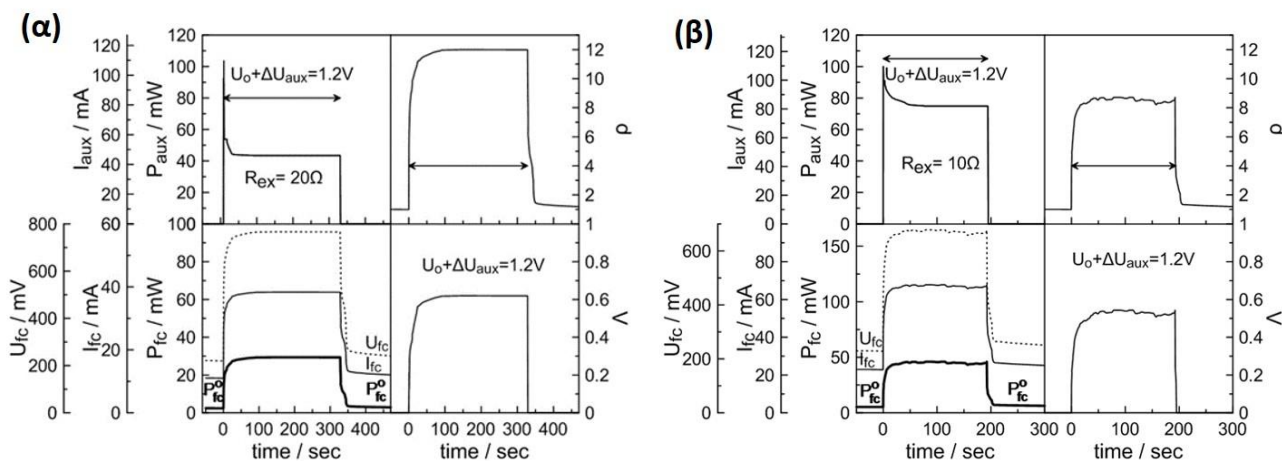


Σχήμα 5. Επίδραση του δυναμικού της κυψέλης, U_{fc} (a), και της ισχύος της κυψέλης, P_{fc} (b), συναρτήσει του παραγόμενου ρεύματος, I_{fc} σε θερμοκρασία $T=25^{\circ}\text{C}$.



Σχήμα 6. Επίδραση του δυναμικού της κυψέλης, U_{fc} (a), και της ισχύος της κυψέλης, P_{fc} (b), συναρτήσει του παραγόμενου ρεύματος, I_{fc} σε θερμοκρασία $T=60^{\circ}\text{C}$.

Η δυναμική απόκριση της ισχύος της κυψέλης, P_{fc} , και του βοηθητικού κυκλώματος, P_{aux} , του ρεύματος στο βοηθητικό κύκλωμα, I_{aux} , και στην κυψέλη, I_{fc} , του δυναμικού της κυψέλης, U_{fc} , αλλά και των δύο συντελεστών ρ και λ για θερμοκρασία 25°C και 60°C παρουσιάζονται στο σχήμα 7.



Σχήμα 7. Δυναμική απόκριση των συντελεστών ρ και λ καθώς επίσης και της ισχύος, ρεύματος και δυναμικού του βοηθητικού και του συμβατικού κυκλώματος συναρτήσει του λόγου ενίσχυσης ρ και του συντελεστή αποδοτικότητας λ σε θερμοκρασίες 25°C (α) και 60°C (β).

Για την περίπτωση της χαμηλής θερμοκρασίας ($T_{cell}=25^{\circ}\text{C}$), η επιβολή ενός σταθερού ηλεκτρολυτικού δυναμικού $U_o+\Delta U_{aux}=1.2\text{ V}$ επιφέρει σημαντική αύξηση της ισχύος έναντι της συμβατικής ($\rho=12$) με ταυτόχρονη ανάκτηση του 60% της δαπανώμενης στο βοηθητικό κύκλωμα ισχύος ($\lambda=0.6$). Στην περίπτωση της μεγαλύτερης θερμοκρασίας ($T_{cell}=60^{\circ}\text{C}$), η ενίσχυση, παρόλο που φαίνεται να μειώνεται σε σχέση με αυτή που λαμβάνει χώρα κατά τη λειτουργία της κυψέλης στους 25°C , παραμένει εξίσου σημαντική ($\rho=8$). Ταυτόχρονα, ο συντελεστής αποδοτικότητας παίρνει την τιμή 0.5 που σημαίνει ότι κατά την τριοδική λειτουργία γίνεται επανάκτηση του 50% της δαπανώμενης στο βοηθητικό κύκλωμα ισχύος.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μελετήθηκε για πρώτη φορά η τριοδική λειτουργία κυψέλης καυσίμου με τροφοδοσία μεθανόλης. Βρέθηκε ότι τόσο σε χαμηλή όσο και σε υψηλότερη θερμοκρασία είναι δυνατή η αύξηση της ισχύος της κυψέλης καυσίμου έως και 12 φορές ενώ η ανάκτηση της δαπανώμενης ισχύος φτάνει έως και το 60%.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Martino E., Koilias G., Athanasiou M., Katsaounis A., Dimakopoulos Y., Tsamopoulos J., Vayenas C.G. (2017). *Electrochimica Acta*, 248: 518-533
- [2] Tsampas M.N., Sapountzi F.M., Divane S., Papaioannou E.I., Vayenas C.G. (2012). *Solid State Ionics*, 225: 272-276
- [3] Balomenou S.P., Sapountzi F., Presvytes D., Tsampas M., Vayenas C.G. (2006). *Solid State Ionics*, 177: 2023-2027
- [4] Balomenou S.P., Vayenas C.G. (2004). *J. Electrochem. Soc.*, 151: A1874-A1877
- [5] Grot W. (2011), *Fluorinated Ionomers (Second Edition)*, 239-242