



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ4**  
**ΤΟΜΕΑΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ**

*ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ*

---

**«ΑΠΟΔΟΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ  
ΤΗΓΜΕΝΩΝ ΚΑΡΒΙΔΙΩΝ»**

---

ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΑΝ. ΓΑΛΑΝΗΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : Ε. ΡΟΓΔΑΚΗΣ

ΑΠΡΙΛΙΟΣ 2014

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη των κυψελών καυσίμου και πιο συγκεκριμένα η αποδοτικότητα των κυψελών καυσίμου τηγμένων καρβιδίων. Η κυψέλη καυσίμου αποτελεί ένα μηχανισμό για την ηλεκτροχημική μετατροπή της ενέργειας, μετατρέποντας υδρογόνο και οξυγόνο σε νερό, παράγοντας ταυτόχρονα με τη διαδικασία αυτή, ηλεκτρισμό και θερμότητα. Αποτελεί μία από τις καθαρότερες και πιο αποδοτικές τεχνολογίες για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, με μια δυννητικά μεγάλη ποικιλία εφαρμογών.

Αρχικά αναλύεται το θεωρητικό υπόβαθρο της τεχνολογίας αυτής, παρουσιάζεται η βασική δομή μιας κυψέλης καυσίμου και η αρχή λειτουργίας της, εξετάζονται τα βασικά στοιχεία του συστήματος, οι τύποι κυψελών καυσίμου με βάση τον ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν καθώς και τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματά τους. Στη συνέχεια περιγράφονται οι χημικές και θερμοδυναμικές σχέσεις που διέπουν τις κυψέλες καυσίμου και η ιδανική λειτουργία τους. Ορίζεται ο ιδανικός και ο πραγματικός βαθμός απόδοσης της κυψέλης και εξετάζονται οι σημαντικότερες παράμετροι λειτουργίας που καθορίζουν την απόδοσή της.

Ιδιαίτερη έμφαση στη διπλωματική εργασία δίνεται στη δομή και στην αρχή λειτουργίας των κυψελών καυσίμου τηγμένων καρβιδίων. Οι κυψέλες καυσίμου αυτού του είδους παρουσιάζουν σχετικά υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας, επιτρέποντας τη χρήση χαμηλού κόστους μετάλλων στα δομικά στοιχεία της και δεν απαιτούν καταλύτες ευγενών μετάλλων. Αρχικά αναλύονται τα συστατικά της κυψέλης καυσίμου τηγμένων καρβιδίων και στη συνέχεια εξετάζονται οι παράγοντες που επιδρούν στην επίδοσή της. Επιπλέον εξετάζεται η επίδραση της σύνθεσης των αέριων αντιδρώντων και του συντελεστή αξιοποίησης και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα δοκιμών και πειραματικών μετρήσεων βασισμένα στην βιβλιογραφία. Έπειτα εξετάζεται με αναλυτικό τρόπο η εξάρτηση της συνάρτησης τάσης-βαθμού αξιοποίησης καυσίμου από την σύνθεση του καυσίμου, βάσει της λύσης που αναπτύχθηκε από τον Stephen T. McClain, Ph.D., P.E και ακολουθεί η αναλυτική λύση σε περιβάλλον Mathcad για τέσσερις διαφορετικές συνθέσεις καυσίμου.

Στην τελευταία ενότητα θα αναγνωστεί η τρέχουσα κατάσταση ανάπτυξης μέσα από την παρουσίαση εγκατεστημένων και εν λειτουργία συστημάτων.

# ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	2
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ.....	3
ΛΙΣΤΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ.....	5
ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	7
ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	8
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	9
1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	9
1.2. ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	10
1.2.1. ΒΑΣΙΚΗ ΔΟΜΗ.....	10
1.2.2. ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΗΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	11
1.3. ΣΥΣΤΟΙΧΙΑ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	13
1.3.1. ΕΠΙΠΕΔΗ-ΔΙΠΟΛΙΚΗ ΣΥΣΤΟΙΧΙΑ.....	14
1.3.2. ΣΥΣΤΟΙΧΙΑ ΣΩΛΗΝΩΕΙΔΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ.....	15
1.4. ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	16
1.5. ΤΥΠΟΙ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	18
1.5.1. ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ (POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE FUEL CELL-PEM/PEFC).....	21
1.5.2. ΑΛΚΑΛΙΚΗ ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ (ALKALINE FUEL CELL-AFC).....	23
1.5.3. ΦΩΣΦΟΡΙΚΗ ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ (PHOSPHORIC ACID FUEL CELL-PAFC).....	24
1.5.4. ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΤΗΓΜΕΝΩΝ ΚΑΡΒΙΔΙΩΝ (MOLTEN CARBONATE FUEL CELL-MCFC).....	26
1.5.5. ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ (SOLID OXIDE FUEL CELL-SOFC).....	28
1.6. ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ, ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΩΝ & ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	30
1.7. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ.....	31
2. ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ.....	33
2.1 Η ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΤΟΥ GIBBS.....	33
2.2 ΙΔΑΝΙΚΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ.....	36
2.3 ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	41

2.4	ΒΑΘΜΟΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ .....	42
2.5	ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΟΣ ΒΑΘΜΟΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ .....	45
2.6	ΜΕΤΑΒΛΗΤΕΣ ΠΟΥ ΚΑΘΟΡΙΖΟΥΝ ΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ .....	55
3.	ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΤΗΓΜΕΝΩΝ ΚΑΡΒΙΔΙΩΝ (MOLTEN CARBONATE FUEL CELL) .....	64
3.1.	ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΗΣ ΚΥΨΕΛΗΣ.....	68
3.1.1.	ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ STATE-OF-THE-ART.....	68
3.1.2.	ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΕΞΑΤΗΜΑΤΩΝ.....	75
3.2.	ΕΠΙΔΡΑΣΗ.....	81
3.2.1.	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΙΕΣΗΣ .....	83
3.2.2.	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ .....	87
3.2.3.	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΩΝ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ .....	90
3.2.3.1.	ΒΑΣΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ.....	95
3.2.3.2.	ΕΠΙΛΥΣΗ ΓΙΑ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΕΣΕΙΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ .....	102
3.2.4.	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΠΡΟΣΜΙΞΕΩΝ .....	119
3.2.5.	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ .....	125
3.2.6.	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΡΚΕΙΑΣ ΖΩΗΣ.....	126
3.2.7.	ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ .....	126
4.	ΤΡΕΧΟΥΣΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ - ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ– ΑΝΑΠΤΥΞΗ .....	131
	ΑΝΑΦΟΡΕΣ .....	138

## ΛΙΣΤΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1 - $H_2/O_2$ Ιδανικό δυναμικό συναρτήσει θερμοκρασίας λειτουργίας.....	38
Διάγραμμα 2- Επίδραση του συντελεστή χρήσης καυσίμων στο βαθμό απόδοσης τάσης και στο συνολικό βαθμό απόδοσης για SOFC σε τυπικές συνθήκες λειτουργίας ( $800^\circ C$ , 50% της αρχικής συγκέντρωσης του υδρογόνου).....	44
Διάγραμμα 3 - Ιδανική και πραγματική τάση κυψελών καυσίμου .....	46
Διάγραμμα 4 - Παράδειγμα διαγράμματος Tafel.....	48
Διάγραμμα 5 - Παράδειγμα φασματικής ανάλυσης αντίστασης στην άνοδο μιας SOFC που λειτουργεί σε $850^\circ C$ . [8] $R_s$ είναι η ωμική αντίσταση. Δύο μετρήσεις ήταν με υδρογόνο / νερό, μείγμα ατμού, και το άλλο με αραιωμένο υδρογόνο. ....	50
Διάγραμμα 6 - Συμβολή στην πόλωση της ανόδου και της καθόδου .....	54
Διάγραμμα 7 - Σχέση μεταξύ τάσης και ισχύος .....	56
Διάγραμμα 8 - Η μεταβλητότητα της αναστρέψιμης τάσης της κυψέλης ως συναρτήσει του βαθμού αξιοποίησης του αντιδρώντος.....	61
Διάγραμμα 9 - Πρόοδος στην απόδοση των MCFCs για αναμορφωμένο φυσικό αέριο και αέρα[21][22].....	70
Διάγραμμα 10 - Επίδραση της σύνθεσης του αερίου οξειδωτικών στην απόδοση της καθόδου μιας MCFC στους $650^\circ C$ , (καμπύλη 1, 12,6% $O_2$ / 18,4% $CO_2$ / 69% $N_2$ , καμπύλη 2, 33% $O_2$ / 67% $CO_2$ ).....	82
Διάγραμμα 11 - Τάση και ισχύς εξόδου μιας συστοιχίας $1,0/m^2$ 19 κυττάρων MCFC μετά από 960hς λειτουργίας στους $650^\circ C$ και 1atm, με βαθμό αξιοποίησης καυσίμου 75% [59] .....	83
Διάγραμμα 12 - Επίδραση της πίεσης και της σύνθεσης του οξειδωτικού (3,2% $CO_2$ / 23.2% $O_2$ / 66.3% $N_2$ / 7,3% $H_2O$ και 18,2% $CO_2$ / 9,2% $O_2$ / 65,3% $N_2$ / 7,3% $H_2O$ ) στην απόδοση μιας MCFC επιφάνειας $70,5cm^2$ στους $650^\circ C$ (83).....	86
Διάγραμμα 13 - Επίδραση της πίεσης στο κέρδος τάσης [64].....	87
Διάγραμμα 14 - Επίδραση της αναλογίας $[CO_2]$ / $[O_2]$ στην απόδοση της καθόδου μιας MCFC, πίεση οξυγόνου 0,1atm. [31] .....	91
Διάγραμμα 15 - Επίδραση του συντελεστή αξιοποίησης των αέριων αντιδρώντων στην μέση τάση του κυττάρου μιας συστοιχίας MCFC [76].....	92
Διάγραμμα 16 - Εξάρτηση της τάσης από τον συντελεστή αξιοποίησης των καυσίμων [78] .....	94

*Διάγραμμα 17 - Επίδραση του H<sub>2</sub>S συγκέντρωσης 5ppm στην απόδοση μιας MCFC κλίμακας Bench..... 123*

*Διάγραμμα 18 - Μετατροπή του CH<sub>4</sub> σε συνάρτηση με το συντελεστή αξιοποίησης των καυσίμων σε μια DIR Κυψελών Καυσίμου (MCFC στους 650°C και 1atm, αναλογία ατμού/άνθρακα = 2,0, >99% μετατροπή μεθανίου επιτυγχάνεται με συντελεστή αξιοποίησης καυσίμων > 65% [102] .. 129*

*Διάγραμμα 19 - Χαρακτηριστικά Τάσης Ρεύματος μιας συστοιχίας 3kW, DIR με 5 κελιά επιφάνειας 5,016cm<sup>2</sup> λειτουργώντας με 80/% H<sub>2</sub>/ 20% CO<sub>2</sub> και μεθάνιο [94] ..... 129*

*Διάγραμμα 20 - Δεδομένα απόδοσης μιας συστοιχίας MCFC επιφάνειας 0.37m<sup>2</sup>, 2kW, Εσωτερικής Αναμόρφωσης στους 650°C και 1atm [22] ..... 130*

## ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

<i>Σχήμα 1 - Σχηματική αναπαράσταση μιας μοναδιαίας κυψέλης καυσίμου.....</i>	<i>10</i>
<i>Σχήμα 2 - Ανάπτυγμα μιας βασικής μοναδιαίας κυψέλης καυσίμου σε μια συστοιχία.....</i>	<i>14</i>
<i>Σχήμα 3 - Κύριες διεργασίες που πραγματοποιούνται σε μια εγκατάσταση ισχύος συστήματος κυψέλης καυσίμου.....</i>	<i>18</i>
<i>Σχήμα 4 - Κυψέλη καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης - PEM, 'Hydrogen &amp; Fuel Technology' 2007.....</i>	<i>23</i>
<i>Σχήμα 5 - Φωσφορική κυψέλη καυσίμου και τρόπος λειτουργίας της - PAFC, 'Hydrogen &amp; Fuel Technology' 2007.....</i>	<i>26</i>
<i>Σχήμα 6 - Δομή και χαρακτηριστικά κυψέλης καυσίμου τηγμένων καρβιδίων - MCFC, 'Hydrogen &amp; Fuel Technology' 2007.....</i>	<i>28</i>
<i>Σχήμα 7 - Δομή και χαρακτηριστικά κυψέλης καυσίμου στερεών οξειδίων - SOFC, 'Hydrogen &amp; Fuel Technology' 2007.....</i>	<i>30</i>
<i>Σχήμα 8 - Αρχή Λειτουργίας της MCFC.....</i>	<i>65</i>
<i>Σχήμα 9 - Δυναμική ισορροπία σε πορώδη στοιχεία μιας MCFC (Τα πορώδη ηλεκτρόδια απεικονίζονται με πόρους που καλύπτονται από ένα λεπτό φιλμ ηλεκτρολύτη) .....</i>	<i>67</i>
<i>Σχήμα 10 - IIR / DIR σενάριο λειτουργίας [38].....</i>	<i>127</i>

## ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

<i>Πίνακας 1 - Βασικά χαρακτηριστικά των κύριων τύπων κυψελών καυσίμου.....</i>	<i>20</i>
<i>Πίνακας 2 - Μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα κυψελών καυσίμου (Φούντη, 2004) .....</i>	<i>31</i>
<i>Πίνακας 3 - Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις σε κυψέλες καυσίμου.....</i>	<i>36</i>
<i>Πίνακας 4 - Αντιδράσεις στις Κυψέλες Καυσίμου και οι αντίστοιχες εξισώσεις Nernst.....</i>	<i>37</i>
<i>Πίνακας 5 - Ιδανική τάση ως συνάρτηση της θερμοκρασίας λειτουργίας.....</i>	<i>39</i>
<i>Πίνακας 6 - Σύνθεση του αερίου στην έξοδο ως συνάρτηση του βαθμού αξιοποίησης σε MCFC στους 650°C .....</i>	<i>63</i>
<i>Πίνακας 7 - Εξέλιξη των συστατικών μιας κυψέλης της τεχνολογίας MCFC.....</i>	<i>69</i>
<i>Πίνακας 8 - Ποσότητα σε ποσοστό Mol των πρόσθετων για να παρέχουν την καλύτερη δυνατή απόδοση [48].....</i>	<i>77</i>
<i>Πίνακας 9 - Ποιοτικά επίπεδα ανοχής για ρυπογόνες ουσίες σε ισοθεμικά Bench-Scale στοιχεία ανθρακικού καυσίμου [55][56][57] .....</i>	<i>81</i>
<i>Πίνακας 10 - Σύνθεση ισορροπίας του αερίου καυσίμου και το αναστρέψιμο δυναμικό της κυψέλης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.....</i>	<i>88</i>
<i>Πίνακας 11 - Επίδραση της σύνθεσης του αερίου καυσίμου στο αναστρέψιμο δυναμικό ανόδου στους 650°C [77].....</i>	<i>93</i>
<i>Πίνακας 12 - Ρύποι του άνθρακα που προέρχονται από το αέριο καυσίμο και οι δυνητικές επιπτώσεις τους [79].....</i>	<i>120</i>
<i>Πίνακας 13 - Η σύνθεση του αερίου και οι μολυσματικοί παράγοντες που εισέρχονται από τον φυσητήρα του αεριοποιητή ύστερα από θερμό καθαρισμό του αερίου, και τα Όριο Ανοχής των MCFC στις προσμείξεις .....</i>	<i>121</i>



# 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου. Αρχικά εξετάζονται οι βασικές λειτουργίες τους και τα βασικά εξαρτήματα του συστήματος. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι κύριοι τύποι κυψελών καυσίμου και τα χαρακτηριστικά τους.

## 1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι κυψέλες καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές συσκευές που μετατρέπουν απευθείας την χημική ενέργεια των καυσίμων σε ηλεκτρική ενέργεια, με υψηλή αποδοτικότητα και χαμηλό περιβαλλοντικό αντίκτυπο. Επειδή τα ενδιάμεσα στάδια παραγωγής θερμότητας και μηχανικού έργου - χαρακτηριστικά των συμβατικών μεθόδων παραγωγής ενέργειας - αποφεύγονται, οι κυψέλες καυσίμου δεν υπόκεινται στους θερμοδυναμικούς περιορισμούς των θερμικών μηχανών, όπως ο βαθμός απόδοσης Carnot. Επιπλέον επειδή αποφεύγεται η καύση, οι κυψέλες καυσίμου παράγουν ενέργεια με ελάχιστους ρύπους. Ωστόσο σε αντίθεση με τις μπαταρίες, το αντιδρών και το οξειδωτικό πρέπει να ανανεώνονται συνέχεια, έτσι ώστε να επιτρέπεται η συνεχής λειτουργία.

Αν και οι κυψέλες καυσίμου μπορούν να επεξεργαστούν ένα μεγάλο εύρος καυσίμων και οξειδωτικών μέσων, το μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρατηρείται σε εκείνες που χρησιμοποιούν κοινά καύσιμα (ή παράγωγα αυτών) όπως υδρογόνο ως αντιδρών και ατμοσφαιρικό αέρα ως οξειδωτικό.

Τα περισσότερα συστήματα ισχύος κυψελών καυσίμου αποτελούνται από:

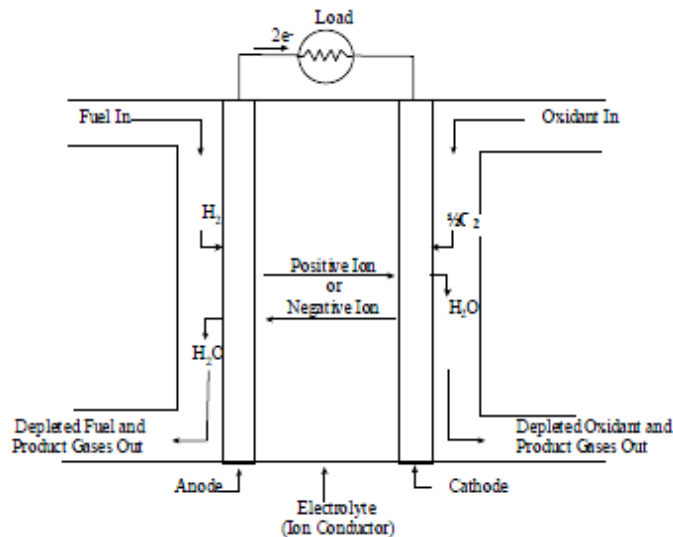
- Κυτταρικές μονάδες, στις οποίες οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα.
- Συστοιχίες, στις οποίες τα μεμονωμένα κύτταρα συνδέονται ηλεκτρικά μεταξύ τους για τον σχηματισμό μονάδων με την επιθυμητή τάση εξόδου.
- Βοηθητικά υποσυστήματα, τα οποία περιλαμβάνουν τις συσκευές που είναι υπεύθυνες για την τροφοδοσία (συμπεριλαμβανομένου ενός επεξεργαστή καυσίμου

εάν απαιτείται), τη διαχείριση θερμότητας και τη διαχείριση της ηλεκτρικής ενέργειας μεταξύ άλλων βοηθητικών λειτουργιών.

## 1.2. ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

### 1.2.1. ΒΑΣΙΚΗ ΔΟΜΗ

Οι κυτταρικές μονάδες αποτελούν τον πυρήνα της κυψέλης καυσίμου. Αυτές οι συσκευές μετατρέπουν τη χημική ενέργεια που περιέχεται σε ένα καύσιμο σε ηλεκτρική ενέργεια, ηλεκτροχημικά. Η βασική δομή ή δομικό στοιχείο μιας κυψέλης καυσίμου αποτελείται από μια στρώση ηλεκτρολύτη που βρίσκεται σε επαφή με μία άνοδο και μια κάθοδο σε κάθε πλευρά. Στο Σχήμα 1 φαίνεται η σχηματική αναπαράσταση μιας μοναδιαίας κυψέλης με τα αέρια αντιδρώντα/προϊόντα και η ροή κατεύθυνσης των ιόντων μέσω του κυττάρου.



Σχήμα 1 - Σχηματική αναπαράσταση μιας μοναδιαίας κυψέλης καυσίμου

Σε μία τυπική κυψέλη καυσίμου, το καύσιμο τροφοδοτείται συνεχώς στην άνοδο (αρνητικό ηλεκτρόδιο) και το οξειδωτικό μέσο (συνήν το οξυγόνο από τον αέρα) τροφοδοτείται συνεχώς στην κάθοδο (θετικό ηλεκτρόδιο). Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια για να παραχθεί ηλεκτρικό ρεύμα μέσω του ηλεκτρολύτη. Αν και μια κυψέλη

καυσίμου είναι παρόμοια με μια τυπική μπαταρία διαφέρει από πολλές απόψεις. Η μπαταρία είναι μια συσκευή αποθήκευσης ενέργειας στην οποία όλη η διαθέσιμη ενέργεια είναι αποθηκευμένη εντός της μπαταρίας (τουλάχιστον το αναγωγικό μέσο). Η μπαταρία θα σταματήσει να παράγει ηλεκτρική ενέργεια όταν τα χημικά αντιδρώντα θα καταναλωθούν (π.χ. εκφόρτιση). Μια κυψέλη καυσίμου, από την άλλη πλευρά, είναι μια συσκευή μετατροπής ενέργειας στην οποία το καύσιμο και το οξειδωτικό παρέχονται συνεχώς. Αλλωστε, η κυψέλη καυσίμου παράγει ενέργεια για όσο διάστημα τροφοδοτείται με καύσιμο.

Οι κυψέλες καυσίμου κατατάσσονται ανάλογα με την επιλογή του ηλεκτρολύτη και του καυσίμου, τα οποία με τη σειρά τους καθορίζουν τις αντιδράσεις στο ηλεκτρόδιο, το είδος των ιόντων που φέρουν και το ρεύμα που παράγεται διαμέσου του ηλεκτρολύτη. Οι Appleby και Foulkes [1] έχουν σημειώσει ότι, θεωρητικά, κάθε ουσία ικανή για χημική οξείδωση η οποία μπορεί να παρέχεται συνεχώς (ως ρευστό) μπορεί να αντιδρά γαλβανικά ως καύσιμο στην άνοδο μιας κυψέλης καυσίμου. Ομοίως, το οξειδωτικό μέσο μπορεί να είναι οποιοδήποτε ρευστό που μπορεί να αντιδράσει σε επαρκή βαθμό. Αν και η άμεση χρήση των συμβατικών καυσίμων σε κυψέλες καυσίμου θα ήταν επιθυμητή, οι υπό ανάπτυξη κυψέλες καυσίμου σήμερα χρησιμοποιούν αέριο υδρογόνο, ή ένα τεχνητό αέριο πλούσιο σε υδρογόνο. Το υδρογόνο έχει υψηλό ρυθμό αντίδρασης, που απαιτείται για τις αντιδράσεις στην άνοδο και μπορεί να παραχθεί χημικά από ένα ευρύ φάσμα ορυκτών και ανανεώσιμων καυσίμων, καθώς και μέσω ηλεκτρόλυσης. Για παρόμοιους πρακτικούς λόγους, το πιο κοινό οξειδωτικό μέσο είναι το αέριο οξυγόνο, το οποίο είναι εύκολα διαθέσιμο από τον αέρα. Σε διαστημικές εφαρμογές τόσο το υδρογόνο όσο και το οξυγόνο μπορούν να αποθηκευτούν συμπαγώς σε κρυογενική μορφή, καθώς το προϊόν αντίδρασης τους είναι μόνο το νερό.

### 1.2.2. ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΗΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Ως πιο σημαντικό τμήμα των περισσοτέρων μοναδιαίων κυττάρων (κελί) αναφέρεται συχνά η τριφασική διεπαφή. Αυτές οι μικροσκοπικές περιοχές, στις οποίες λαμβάνουν χώρα οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, εντοπίζονται εκεί που το ηλεκτρόδιο συναντά τον ηλεκτρολύτη. Για να είναι μια τοποθεσία ή περιοχή ενεργή, θα πρέπει να είναι εκτεθειμένη στο αντιδρών, να

είναι σε ηλεκτρική επαφή με το ηλεκτρόδιο, να βρίσκεται σε ιοντική επαφή με τον ηλεκτρολύτη και να περιέχει σε επαρκή ποσότητα ηλεκτρο-καταλύτη για να προχωρήσει η αντίδραση με τον επιθυμητό ρυθμό. Η πυκνότητα αυτών των περιοχών και η φύση αυτών των διασυνδέσεων διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στην ηλεκτροχημική απόδοση των δύο ρευστών και του στερεού ηλεκτρολύτη της κυψέλης καυσίμου:

- Σε κυψέλες καυσίμου με υγρό ηλεκτρολύτη, τα αντιδρώντα αέρια διαχέονται μέσω ενός λεπτού φιλμ ηλεκτρολύτη που διαβρέχει τμήματα του πορώδους ηλεκτροδίου και αντιδρούν ηλεκτροχημικά στην αντίστοιχη επιφάνεια του. Εάν το πορώδες ηλεκτρόδιο περιέχει υπερβολική ποσότητα ηλεκτρολύτη, το ηλεκτρόδιο μπορεί να «πλημμυρίσει» και να περιορίσει τη μεταφορά αερίων στις θέσεις αντίδρασης του ηλεκτρολύτη, με συνέπεια τη μείωση της ηλεκτροχημικής απόδοσης του πορώδους ηλεκτροδίου. Για αυτό το λόγο, πρέπει να διατηρηθεί μια λεπτή ισορροπία μεταξύ του ηλεκτροδίου, του ηλεκτρολύτη και των αερίων ρευμάτων εντός της πορώδους δομής του ηλεκτροδίου.
- Σε κυψέλες καυσίμου με στερεό ηλεκτρολύτη, η πρόκληση είναι να κατασκευαστεί ένας μεγάλος αριθμός θέσεων καταλύτη εντός της διεπαφής που είναι ηλεκτρικά και ιοντικά συνδεδεμένη με το ηλεκτρόδιο και τον ηλεκτρολύτη αντίστοιχα, και που είναι αποτελεσματικά εκτεθειμένη στα αντιδρώντα αέρια. Στις πιο επιτυχημένες κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, μια υψηλής απόδοσης διεπαφή απαιτεί τη χρήση ενός ηλεκτροδίου, το οποίο έχει μικτή αγωγιμότητα στη ζώνη κοντά στον καταλύτη

Τα τελευταία είκοσι χρόνια, η απόδοση της μοναδιαίας κυψέλης, τουλάχιστον κάποιων τύπων κυψελών καυσίμου, έχει βελτιωθεί σημαντικά. Οι εξελίξεις αυτές προέκυψαν από τη βελτίωση του τριφασικού συνόρου, μειώνοντας το πάχος του ηλεκτρολύτη και αναπτύσσοντας βελτιωμένα υλικά ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη, τα οποία διευρύνουν το φάσμα της θερμοκρασίας πάνω από την οποία μπορεί να λειτουργεί η κυψέλη καυσίμου.

Επιπλέον για να διευκολυνθούν οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, καθένα από τα συστατικά μιας μοναδιαίας κυψέλης εκτελεί καθοριστικές λειτουργίες. Ο ηλεκτρολύτης όχι μόνον μεταφέρει τα διαλυμένα αντιδρώντα στο ηλεκτρόδιο, αλλά επίσης φορτίζει ιοντικά τα ηλεκτρόδια, και έτσι

συμπληρώνει το ηλεκτρικό κύκλωμα της κυψέλης, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 1. Παρέχει επίσης ένα φυσικό εμπόδιο στην απ'ευθείας ανάμειξη των ρευμάτων του αέριου καυσίμου και του οξειδωτικού μέσου. Οι λειτουργίες των πορώδων ηλεκτροδίων, εκτός από την παροχή μιας επιφάνειας για να λαμβάνουν χώρα οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, είναι να:

- οδηγούν τα ηλεκτρόνια μακριά από ή μέσα στη τριφασική διεπαφή μόλις σχηματίζονται (έτσι ένα ηλεκτρόδιο πρέπει να κατασκευάζεται από υλικά που έχουν καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα)
- εξασφαλίζουν ότι τα αντιδρώντα αέρια είναι ισομερώς κατανεμημένα πάνω από τη κυψέλη
- διασφαλίζουν ότι τα προϊόντα της αντίδρασης θα οδηγηθούν αποτελεσματικά μακριά από την αέρια φάση.

Κατά συνέπεια, τα ηλεκτρόδια είναι τυπικά πορώδη και κατασκευάζονται από ένα ηλεκτρικά αγωγίμο υλικό. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, μόνο λίγα, σχετικά σπάνια και ακριβά υλικά παρέχουν επαρκή ηλεκτρο-καταλυτική δραστηριότητα, και έτσι οι εν λόγω καταλύτες αποτίθενται σε μικρές ποσότητες στη διεπαφή, μόνο όπου χρειάζονται. Σε υψηλής θερμοκρασίας κυψέλες καυσίμου, η ηλεκτρο-καταλυτική δραστηριότητα του υλικού του ηλεκτροδίου είναι συχνά επαρκής.

Αν και ένα ευρύ φάσμα γεωμετριών έχει μελετηθεί, οι περισσότερες υπό ανάπτυξη κυψέλες καυσίμου σήμερα είναι είτε επίπεδες (ορθογώνιες ή κυκλικές) ή σωληνοειδείς (μονής ή διπλής, κυλινδρικές ή πεπλατυσμένες).

### **1.3. ΣΥΣΤΟΙΧΙΑ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ**

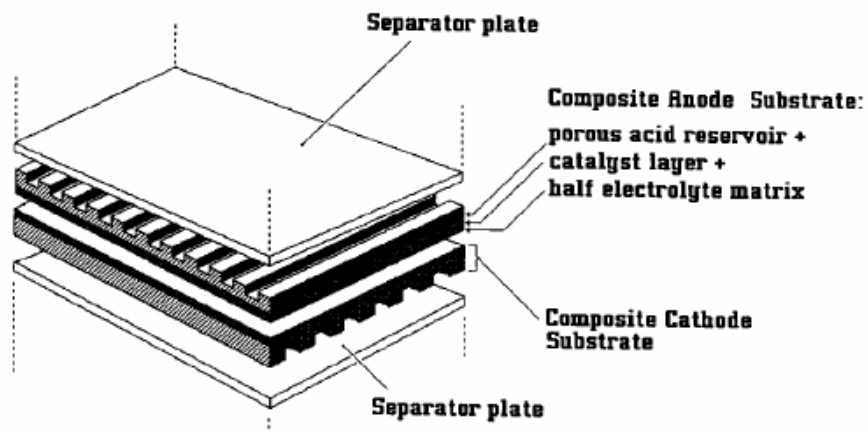
Για τις περισσότερες πρακτικές εφαρμογές κυψελών καυσίμου, οι μοναδιαίες κυψέλες θα πρέπει να συνδυάζονται με ένα αρθρωτό τρόπο σε μια συστοιχία, ώστε να επιτευχθεί το απαιτούμενο επίπεδο τάσης εξόδου και ισχύος για την εφαρμογή. Γενικότερα, το «στοιβάγμα» περιλαμβάνει τη σύνδεση πολλαπλών μοναδιαίων κυψελών, συνδεδεμένων με ηλεκτρικά αγωγίμο τρόπο. Οι διάφοροι τρόποι «στοιβάγματος» που έχουν αναπτυχθεί, περιγράφονται στη συνέχεια.

### 1.3.1. ΕΠΙΠΕΔΗ-ΔΙΠΟΛΙΚΗ ΣΥΣΤΟΙΧΙΑ

Η πιο κοινή σχεδίαση συστοιχίας κυψελών καυσίμου είναι η λεγόμενη επίπεδη-διπολική διάταξη (Σχήμα 2). Οι μεμονωμένες μοναδιαίες κυψέλες συνδέονται ηλεκτρικά μεταξύ τους και λόγω της διαμόρφωσης της επίπεδης πλάκας της κυψέλης, η αλληλοσύνδεση γίνεται με μια διαχωριστική πλάκα με δύο λειτουργίες:

- παρέχει ηλεκτρική σύνδεση σε σειρά μεταξύ γειτονικών κυψελών, ειδικά για κυψέλες επίπεδης πλάκας, και
- παρέχει ένα φράγμα αερίου που χωρίζει το καύσιμο και το οξειδωτικό μέσο των γειτονικών κυψελών.

Σε πολλά σχέδια επίπεδης-διπολικής συστοιχίας, η διασύνδεση περιλαμβάνει επίσης τα κανάλια που διανέμουν τη ροή του αερίου πάνω από την κυψέλη. Ο σχεδιασμός επίπεδης- διπολικής συστοιχίας είναι ηλεκτρικά απλός και ελαχιστοποιεί την διαδρομή του ηλεκτρικού ρεύματος (το οποίο βοηθά στην ελαχιστοποίηση της αντίστασης της κυψέλης).



Σχήμα 2 - Ανάπτυγμα μιας βασικής μοναδιαίας κυψέλης καυσίμου σε μια συστοιχία

Οι επίπεδες-διπολικές συστοιχίες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν περαιτέρω σύμφωνα με τη ροή των αερίων:

- Cross-flow: η ροή αέρα και καυσίμου είναι κάθετες η μία στην άλλη.

- Co-flow: η ροή αέρα και καυσίμου είναι παράλληλες μεταξύ τους και προς την ίδια κατεύθυνση. Στην περίπτωση της κυκλικής κυψέλης, η ροή είναι ακτινικά προς τα έξω.
- Counter flow: η ροή αέρα και καυσίμου είναι παράλληλες μεταξύ τους, αλλά σε αντίθετες κατευθύνσεις. Στην περίπτωση της κυκλικής κυψέλης, η ροή είναι ακτινικά προς τα έξω.
- Serpentine flow: η ροή αέρα ή καυσίμου ακολουθεί διαδρομή ζιγκ-ζαγκ.
- Spiral flow: ισχύει για κυκλικές κυψέλες.

Η επιλογή του τρόπου ροής του αερίου εξαρτάται από τον τύπο της κυψέλης καυσίμου, την εφαρμογή για την οποία προορίζεται καθώς και από άλλες παραμέτρους. Τέλος, η συλλογή των αερίων ρευμάτων στις διπολικές συστοιχίες μπορεί να επιτευχθεί με διάφορους τρόπους:

- Εσωτερικά: οι συλλέκτες βρίσκονται μέσα στις μοναδιαίες κυψέλες
- Ολοκληρωμένα: οι συλλέκτες ενσωματώνονται στην διασύνδεση.
- Εξωτερικά: οι συλλέκτες βρίσκονται στο εξωτερικό της κυψέλης.

### 1.3.2. ΣΥΣΤΟΙΧΙΑ ΣΩΛΗΝΩΕΙΔΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ

Οι συστοιχίες σωληνωειδών κυψελών έχουν σχεδιαστεί ειδικά για υψηλής θερμοκρασίας κυψέλες καυσίμου. Η σωληνωειδής διάταξη έχει σημαντικά πλεονεκτήματα όσον αφορά την στεγανότητα και την δομική ακεραιότητα των κυψελών. Ωστόσο, αυτές αποτελούν μία ειδική γεωμετρική πρόκληση για τον σχεδιαστή της συστοιχίας, όταν πρόκειται για την επίτευξη ρεύματος υψηλής πυκνότητας. Σε ένα από τα πρώτα σχέδια σωληνωειδούς κυψέλης, το ρεύμα άγεται εφαπτομενικά γύρω από το σωλήνα. Οι διασυνδέσεις μεταξύ των σωλήνων γίνονται με τέτοιο τρόπο ώστε να σχηματίζονται ορθογώνιες συστοιχίες σωλήνων. Εναλλακτικά, το ρεύμα μπορεί να περάσει κατά μήκος του άξονα του σωλήνα, που στην συγκεκριμένη περίπτωση διασύνδεσης γίνεται στο άκρο των σωλήνων. Για να ελαχιστοποιηθεί το μήκος της διαδρομής του ρεύματος στις μοναδιαίες κυψέλες, έχει αναπτυχθεί η διαδοχική διασύνδεση των κυψελών, οι οποίες μπορούν να συνδεθούν σε σειρά ή παράλληλα.

## 1.4. ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Εκτός από την συστοιχία, τα συστήματα κυψελών καυσίμου απαιτούν αρκετά άλλα υποσυστήματα και εξαρτήματα: τα βοηθητικά υποσυστήματα (balance of plant - BoP). Μαζί με τη συστοιχία, το BoP αποτελούν το σύστημα κυψέλης καυσίμου. Η ακριβής διάταξη του BoP εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον τύπο της κυψέλης καυσίμου, την επιλογή των καυσίμων, καθώς και την εφαρμογή για την οποία προορίζεται. Επιπλέον, οι ειδικές συνθήκες λειτουργίας, οι απαιτήσεις των μεμονωμένων κυψελών και ο σχεδιασμός της συστοιχίας προσδιορίζουν τα χαρακτηριστικά του BoP. Έτσι, οι περισσότεροι τύποι συστημάτων κυψελών καυσίμου περιλαμβάνουν:

- Υποσύστημα προετοιμασίας του καυσίμου. Εκτός από την περίπτωση όπου χρησιμοποιούνται καθαρά καύσιμα (όπως καθαρό υδρογόνο), κάποια καύσιμα απαιτούν προετοιμασία, που αυτή συνήθως περιλαμβάνει την αφαίρεση των ακαθαρσιών, την θερμική επεξεργασία τους ή/και την αναμόρφωση, στην οποία το καύσιμο αντιδρά με κάποιο οξειδωτικό μέσο (συνήθως ατμό ή αέρα) για να σχηματιστεί ένα πλούσιο σε υδρογόνο μίγμα τροφοδοσίας στην άνοδο.
- Υποσύστημα παροχής αέρα. Στις περισσότερες εφαρμογές συστημάτων κυψελών καυσίμου, αυτό περιλαμβάνει συμπιεστές αέρος ή φουσητήρες καθώς και φίλτρα αέρα.
- Υποσύστημα διαχείρισης θερμότητας. Όλα τα συστήματα κυψελών καυσίμου απαιτούν προσεκτική διαχείριση της θερμοκρασίας της συστοιχίας. Πρέπει με κάποιο τρόπο να γίνεται απαγωγή της θερμότητας που παράγεται. Η θερμότητα αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε για συμπαραγωγή θερμότητας σε κάποιο υβριδικό σύστημα με ατμοστρόβιλο, είτε στη μονάδα επεξεργασίας καυσίμου, ή ακόμα και να γίνει απαγωγή της στο περιβάλλον.
- Υποσύστημα διαχείρισης των υδάτων. Το νερό απαιτείται σε ορισμένα τμήματα της κυψέλης καυσίμου, ενώ η συνολική ποσότητα του νερού είναι προϊόν αντίδρασης. Ανάλογα με το είδος της κυψέλης καυσίμου ο ηλεκτρολύτης μπορεί να χρειάζεται νερό για να λειτουργήσει πιο αποδοτικά. Για να μην χρειάζεται να τροφοδοτείται και με νερό εκτός από καύσιμα, καθώς και για να εξασφαλιστεί η ομαλή λειτουργία, τα

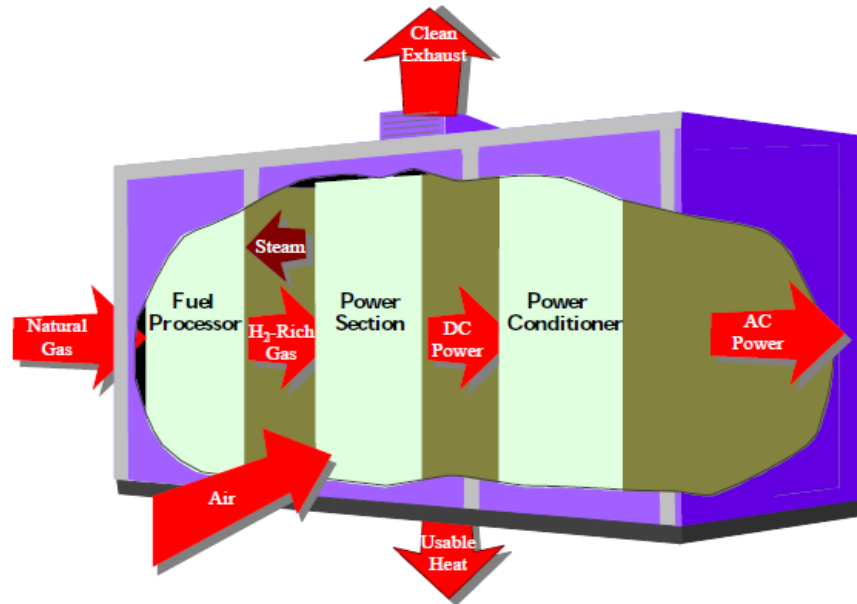


συστήματα διαχείρισης νερού απαιτούνται στα περισσότερα συστήματα κυψελών καυσίμου.

- Υποσύστημα διαχείρισης ηλεκτρικής ενέργειας. Δεδομένου ότι οι συστοιχίες κυψελών καυσίμου παρέχουν μεταβλητή τάση dc (συνεχούς ρεύματος) εξόδου, που τυπικά δεν είναι άμεσα χρησιμοποιήσιμη για το φορτίο, η χρήση ηλεκτρονικών συστημάτων ισχύος είναι επιβεβλημένη.

Το BoP αντιπροσωπεύει ένα σημαντικό τμήμα του βάρους, του όγκου, και του κόστους των περισσότερων συστημάτων κυψελών καυσίμου αν και δεν είναι το επίκεντρο της αναπτυξιακής προσπάθειας.

Το Σχήμα 3 δείχνει μια απλή απόδοση μιας εγκατάστασης ισχύος κυψέλης καυσίμου. Αρχίζοντας με την επεξεργασία των καυσίμων, ένα συμβατικό καύσιμο (φυσικό αέριο, άλλοι αέριοι υδρογονάνθρακες, μεθανόλη, νάφθα ή άνθρακας) καθαρίζεται και στη συνέχεια μετατρέπεται σε αέριο που περιέχει υδρογόνο. Η μετατροπή της ενέργειας συμβαίνει καθώς η ηλεκτρική ενέργεια dc παράγεται με τη βοήθεια των μεμονωμένων κυψελίδων καυσίμου ή των συστοιχιών. Ένας ποικίλος αριθμός κυψελών ή συστοιχιών μπορεί να ταιριάζει σε μια συγκεκριμένη εφαρμογή ισχύος. Τέλος, η διάταξη ηλεκτρονικών ισχύος μετατρέπει την ηλεκτρική ενέργεια από dc σε σταθερή DC ή AC (εναλασσόμενου ρεύματος) για χρήση από τους καταναλωτές.



Σχήμα 3 - Κύριες διεργασίες που πραγματοποιούνται σε μια εγκατάσταση ισχύος συστήματος κυψέλης καυσίμου

## 1.5. ΤΥΠΟΙ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Η πιο κοινή ταξινόμηση των κυψελών καυσίμου γίνεται βάσει του τύπου του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται στην κυψέλη:

- Κυψέλη καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell - PEM/PEFC)
- Αλκαλική κυψέλη καυσίμου (Alkaline Fuel Cell - AFC)
- Φωσφορική κυψέλη καυσίμου (Phosphoric Acid Fuel Cell - PAFC)
- Κυψέλη καυσίμου τηγμένων καρβιδίων (Molten Carbonate Fuel Cell - MCFC)
- Κυψέλη καυσίμου στερεών οξειδίων (Solid Oxide Fuel Cell - SOFC)

Συνήθως, η επιλογή του ηλεκτρολύτη υπαγορεύει το εύρος της θερμοκρασίας λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου. Η θερμοκρασία λειτουργίας και η διάρκεια ζωής υπαγορεύουν τις φυσικοχημικές και θερμομηχανικές ιδιότητες των υλικών, που χρησιμοποιούνται στα δομικά στοιχεία της κυψέλης καυσίμου (δηλ. ηλεκτρόδια, ηλεκτρολύτης, αλληλοσύνδεση, συλλέκτης

ρεύματος, κλπ). Οι υδατικοί ηλεκτρολύτες περιορίζονται σε θερμοκρασίες περίπου 200°C ή χαμηλότερα, λόγω της υψηλής πίεσης ατμών τους και της ταχείας αποικοδόμησης σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η θερμοκρασία λειτουργίας παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στον καθορισμό του βαθμού επεξεργασίας που απαιτείται στα καύσιμα. Σε χαμηλής θερμοκρασίας κυψέλες καυσίμου, όλο το καύσιμο θα πρέπει να μετατραπεί σε υδρογόνο πριν από την είσοδο στην κυψέλη καυσίμου. Επιπλέον, σε χαμηλής θερμοκρασίας κυψέλες καυσίμου, ο καταλύτης (κυρίως πλατίνα) στην άνοδο «δηλητηριάζεται» έντονα από το CO. Σε υψηλής θερμοκρασίας κυψέλες καυσίμου το CO και το CH<sub>4</sub>, μπορούν να μετατραπούν εσωτερικά σε υδρογόνο ή ακόμη να οξειδωθούν άμεσα ηλεκτροχημικά. Ακολουθεί ο Πίνακας 1 που δείχνει τα βασικά χαρακτηριστικά των κύριων τύπων κυψελών καυσίμου :

Πίνακας 1 - Βασικά χαρακτηριστικά των κύριων τύπων κυψελών καυσίμου

	PEFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Ηλεκτρολύτης	Ευδατωμένη μεμβράνη από πολυμερές που επιτρέπει την ανταλλαγή ιόντων	KOH σε πίνακα από αμίαντο	Υγρό φωσφορικό οξύ μέσα σε SiC	Υγρό λειωμένο ανθρακικό άλας σε LiAlO <sub>2</sub>	Κεραμικός
Ηλεκτρόδια	Από άνθρακα	Από στοιχεία μετάπτωσης*	Άνθρακας	Νικέλιο + οξειδία του νικελίου	Κεραμικά (μείγμα με μέταλλο)
Καταλύτης	Λευκόχρυσος	Λευκόχρυσος	Λευκόχρυσος	Όμοια με ηλεκτρόδια	Όμοια με ηλεκτρόδια
Εσωτερικοί σύνδεσμοι (interconnects)	Από άνθρακα ή μεταλλικοί	Μεταλλικοί	Γραφίτης	Ανοξειδωτο ς Χάλυβας ή νικέλιο	Νικέλιο, κεραμικοί ή χαλύβδινοι
Θερμοκρασία λειτουργίας	40-80°C	65-220°C	205°C	650°C	600-1000°C
Ιόντα	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
Εξωτερικός reformer	Ναι	Ναι	Ναι	Όχι. Μόνο σε μερικά καύσιμα	Όχι. Μόνο σε μερικά καύσιμα
Εξωτερική μετατροπή CO σε υδρογόνο (Water Gas Shift Reaction)	Ναι + καθαρισμός για απομάκρυνση του CO	Ναι + καθαρισμός για απομάκρυνση του CO και CO <sub>2</sub>	Ναι	Όχι	Όχι
Κύρια μέρη κυψέλης	Με βάση άνθρακα	Με βάση άνθρακα	Με βάση γραφίτη	Από ανοξειδωτα υλικά	κεραμικά
Διαχείριση Νερού	Εξατμιζόμενο	Εξατμιζόμενο	Εξατμιζόμενο	αέριο	αέριο
Διαχείριση θερμότητας	Επεξεργασία καυσίμου + αποβολή σε υγρό ψυκτικό	Επεξεργασία καυσίμου + βοήθεια στην κυκλοφορία του ηλεκτρολύτη	Επεξεργασία καυσίμου + αποβολή σε υγρό ψυκτικό ή παραγωγή ατμού	Επεξεργασί α καυσίμου + εσωτερική διαμόρφωση	Επεξεργασία καυσίμου + εσωτερική διαμόρφωση

Παράλληλα με την ταξινόμηση βάσει ηλεκτρολύτη, ορισμένες κυψέλες καυσίμου κατατάσσονται βάσει του τύπου του καυσίμου:

- Direct Methanol Fuel Cell -DMFC. Αυτός ο τύπος συναντάται κυρίως σε κυψέλες καυσίμου τύπου PEFC, στις οποίες χρησιμοποιείται απ'ευθείας η μεθανόλη ή όποια άλλη αλκοόλη, και κυρίως σε φορητές εφαρμογές.
- Direct Carbon Fuel Cells -DCFC. Σε κυψέλες τύπου DCFC, τα στερεά καρβίδια (πιθανώς ένα καύσιμο προερχόμενο από τον άνθρακα, pet-coke ή βιομάζα) χρησιμοποιείται απ' ευθείας στην άνοδο, χωρίς ενδιάμεσο στάδιο αεριοποίησης. Εφαρμογές με στερεά οξείδια, τηγμένο ανθρακικό άλας και αλκαλικούς ηλεκτρολύτες βρίσκονται όλες υπό ανάπτυξη. Η θερμοδυναμική των αντιδράσεων σε μια κυψέλη καυσίμου τύπου DCFC επιτρέπει πολύ υψηλή αποδοτικότητα. Επομένως, εάν η τεχνολογία μπορεί να αναπτυχθεί σε συστήματα πρακτικών εφαρμογών, θα μπορούσε να έχει τελικά σημαντικό αντίκτυπο στα συστήματα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που χρησιμοποιούν άνθρακα.

Ακολουθεί μία σύντομη περιγραφή κυψελών με διάφορους ηλεκτρολύτες που παρουσιάζουν ενδιαφέρον. Λεπτομερείς περιγραφές αυτών των κυψελών καυσίμου μπορούν να βρεθούν σε βιβλιογραφικές αναφορές [1] και [2].

### 1.5.1. ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ (POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE FUEL CELL-PEM/PEFC)

Ο ηλεκτρολύτης σε αυτό το τύπο κυψέλης καυσίμου είναι μία μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων (φθοριωμένο πολυμερές σουλφονικό οξύ ή άλλο παρόμοιο πολυμερές), που είναι ένας άριστος αγωγός πρωτονίων. Το μόνο υγρό σε αυτή την κυψέλη καυσίμου είναι το νερό, έτσι ελαχιστοποιούνται τα προβλήματα διάβρωσης. Τυπικά χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια από άνθρακα με ηλεκτροκαταλύτη από λευκόχρυσο (Pt), τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο, και οι διασυνδέσεις είναι είτε από άνθρακα ή από μέταλλο.

Η διαχείριση του νερού στην μεμβράνη είναι σημαντικής σημασίας για την απόδοση της κυψέλης. Η κυψέλη καυσίμου πρέπει να λειτουργεί υπό την συνθήκη ότι το παραγόμενο νερό δεν θα εξατμίζεται ταχύτερα από ότι παράγεται, επειδή η μεμβράνη πρέπει να διατηρείται

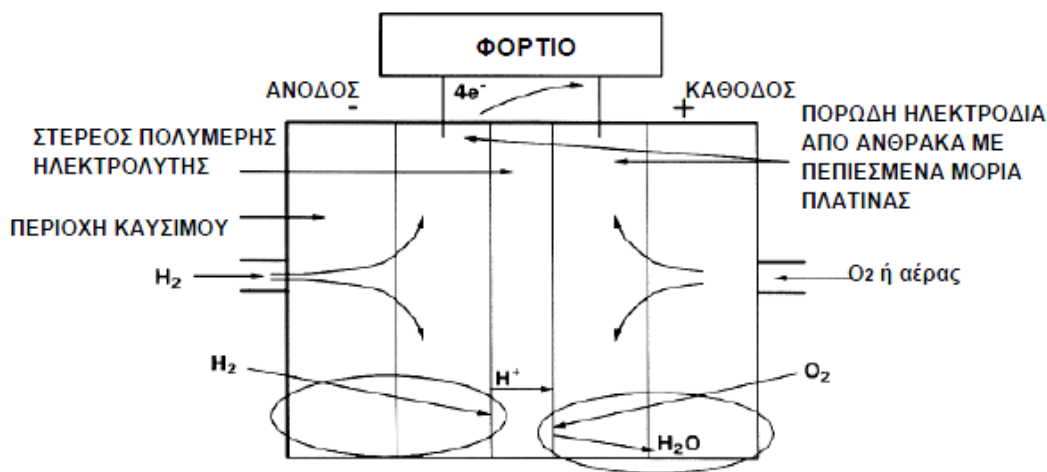
ενυδατωμένη. Λόγω του περιορισμού στην θερμοκρασία λειτουργίας που επιβάλλεται από το πολυμερές, συνήθως λιγότερο από 100°C αλλά πιο τυπικά περίπου 60°-80°C, και λόγω των προβλημάτων με την ισορροπία του νερού, χρησιμοποιείται αέριο πλούσιο σε H<sub>2</sub> με ελάχιστο ή καθόλου CO (το οποίο αποτελεί δηλητήριο σε χαμηλή θερμοκρασία). Επίσης απαιτείται εκτεταμένη επεξεργασία των καυσίμων, καθώς η άνοδος μπορεί εύκολα να «δηλητηριαστεί» από CO, ενώσεις θείου και αλογόνα, ακόμα και αν αυτά βρίσκονται σε πολύ χαμηλή συγκέντρωση.

Οι κυψέλες καυσίμου τύπου PEM χρησιμοποιούνται σε μεγάλο εύρος εφαρμογών, ειδικά όμως για την κύρια ηλεκτροδότηση στα οχήματα κυψελών καυσίμου (FCVs). Ως συνέπεια του υψηλού ενδιαφέροντος σε FCVs και υδρογόνο, οι επενδύσεις που έχουν γίνει κατά την τελευταία δεκαετία σε κυψέλες καυσίμου τύπου PEM ξεπερνούν κατά πολύ αυτές που άλλων τύπων. Αν και έχει γίνει σημαντική έρευνα και ανάπτυξη στις κυψέλες καυσίμου τύπου PEM για σταθερές εφαρμογές, πολλοί επιστήμονες τώρα τείνουν να επικεντρωθούν στην αυτοκινητοβιομηχανία και στις φορητές εφαρμογές.

Πλεονεκτήματα: Οι κυψέλες καυσίμου τύπου PEM χρησιμοποιούν στερεό ηλεκτρολύτη που παρέχει εξαιρετική αντίσταση στην crossover-flow του αερίου. Η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου τύπου PEM επιτρέπει την ταχεία εκκίνηση. Επιπλέον, λόγω της μη διάβρωσης των δομικών στοιχείων της κυψέλης, δεν απαιτείται η χρήση υλικών ανθεκτικών στην διάβρωση (αυξημένο κόστος) που απαιτείται σε άλλους τύπους κυψελών καυσίμου, τόσο στην κατασκευή της συστοιχίας όσο και στα βοηθητικά υποσυστήματα. Αποτελέσματα δοκιμών αποδεικνύουν ότι οι κυψέλες καυσίμου τύπου PEM μπορούν να παράγουν υψηλής πυκνότητας ρεύμα άνω των 2W/cm<sup>2</sup> και προσφέρονται ιδιαίτερα σε περιπτώσεις όπου καθαρό υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο.

Μειονεκτήματα: Το μικρό εύρος και η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας κάνει την διαχείριση της θερμότητας δύσκολη, ειδικά σε πολύ υψηλές πυκνότητες ρεύματος, και καθιστά δύσκολη την χρήση της απορριπτόμενης θερμότητας. Η διαχείριση του νερού είναι μια άλλη σημαντική πρόκληση στον σχεδιασμό κυψελών καυσίμου τύπου PEM, καθώς πρέπει εξασφαλιστεί η επαρκής ενυδάτωση του ηλεκτρολύτη χωρίς όμως να «πλημμυρίσει». Επιπλέον, οι κυψέλες καυσίμου τύπου PEM είναι αρκετά ευαίσθητες σε δηλητηρίαση ακόμα και σε επίπεδα ιχνών προσμείξεων που περιλαμβάνουν CO, ενώσεις θείου και αμμωνία. Σε κάποιο βαθμό, ορισμένα

από αυτά τα μειονεκτήματα μπορούν να εξουδετερωθούν, μειώνοντας την πυκνότητα του ρεύματος λειτουργίας και αυξάνοντας την φόρτιση του καταλύτη του ηλεκτροδίου, αλλά παράλληλα αυξάνεται και το κόστος του συστήματος. Εάν χρησιμοποιούνται ως καύσιμα υδρογονάνθρακες, η εκτεταμένη επεξεργασία των καυσίμων που απαιτείται επιδρά αρνητικά στο μέγεθος του συστήματος, στην πολυπλοκότητα, στην αποτελεσματικότητα και στο κόστος. Τέλος, για κυψέλες καυσίμου τύπου PEM υδρογόνου, η ανάγκη υποδομών υδρογόνου αποτελεί εμπόδιο για την εμπορευματοποίηση τους.



Σχήμα 4 - Κυψέλη καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης - PEM, "Hydrogen & Fuel Technology" 2007

### 1.5.2. ΑΛΚΑΛΙΚΗ ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ (ALKALINE FUEL CELL-AFC)

Ο ηλεκτρολύτης σε αυτόν το τύπο κυψέλης καυσίμου είναι συμπυκνωμένο αλκαλικό υδροξείδιο του καλίου -KOH (85%κ.β) για υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας (~250°C), ή λιγότερο συμπυκνωμένο KOH (35%-50%κ.β.) για χαμηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας (<120°C). Ο ηλεκτρολύτης συγκρατείται σε μία μήτρα (συνήθως αμίαντος) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ένα ευρύ φάσμα ηλεκτρο-καταλυτών (π.χ. Νί, Ag, οξείδια μετάλλου και ευγενή μέταλλα). Το καύσιμο περιορίζεται σε μη-αντιδραστικά συστατικά εκτός από υδρογόνο. Το CO είναι δηλητήριο και το CO<sub>2</sub> όταν αντιδράσει με το KOH θα σχηματιστεί K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, αλλοιώνοντας έτσι τον ηλεκτρολύτη. Ακόμη και η μικρή ποσότητα του CO<sub>2</sub> που υπάρχει στον αέρα, θεωρείται ως

δυναμικό δηλητήριο για την κυψέλη καυσίμου τύπου AFC. Γενικώς, το υδρογόνο θεωρείται ως το προτιμώμενο καύσιμο για τις AFC, αν και ορισμένες κυψέλες καυσίμου τύπου DCFC χρησιμοποιούν διαφορετικούς αλκαλικούς ηλεκτρολύτες.

Οι κυψέλες καυσίμου τύπου AFC ήταν από τις πρώτες σύγχρονες κυψέλες καυσίμου που αναπτύχθηκαν, αρχής γενομένης από το 1960. Η εφαρμογή εκείνη τη στιγμή ήταν να παρέχει επί του σκάφους ηλεκτρική ισχύ για το διαστημικό όχημα Apollo. Οι κυψέλες καυσίμου τύπου AFC έχουν γνωρίσει μεγάλη επιτυχία σε διαστημικές εφαρμογές, αλλά οι επίγειες εφαρμογές τους «πάσχουν» λόγω της ευαισθησίας τους στο CO<sub>2</sub>. Παρόλα αυτά, ορισμένοι ερευνητές σε ΗΠΑ και Ευρώπη συνεχίζουν την έρευνα για φορητά και κλειστά συστήματα εφαρμογών.

Πλεονεκτήματα: Στα επιθυμητά χαρακτηριστικά των κυψελών καυσίμου τύπου AFC περιλαμβάνονται οι εξαιρετικές επιδόσεις τους στο υδρογόνο (H<sub>2</sub>) και στο οξυγόνο (O<sub>2</sub>) σε σύγκριση με τους άλλους τύπους κύψελών καυσίμου και αυτό οφείλεται στην κινητικότητα του O<sub>2</sub> στο ενεργό ηλεκτρόδιο και στην ευελιξία στο να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα ευρύ φάσμα ηλεκτρο-καταλυτών.

Μειονεκτήματα: Η ευαισθησία του ηλεκτρολύτη σε CO<sub>2</sub> απαιτεί τη χρήση πολύ υψηλής καθαρότητας H<sub>2</sub> ως καύσιμο. Κατά συνέπεια, η χρήση ενός αναμορφωτή θα απαιτούσε ένα εξαιρετικά αποτελεσματικό σύστημα απομάκρυνσης CO και CO<sub>2</sub>. Επιπλέον, εάν χρησιμοποιείται ως οξειδωτικό μέσο ο ατμοσφαιρικός αέρας, θα πρέπει να απομακρυνθεί το CO<sub>2</sub> από αυτόν. Ενώ αυτό δεν είναι τεχνικά δύσκολο, έχει σημαντική επίδραση στο μέγεθος και το κόστος του συστήματος.

### 1.5.3. ΦΩΣΦΟΡΙΚΗ ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ (PHOSPHORIC ACID FUEL CELL-PAFC)

Το φωσφορικό οξύ, συμπυκνωμένο 100%, χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης σε αυτόν τον τύπο κυψέλης καυσίμου, η οποία τυπικά λειτουργεί στους 150°-220°C. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, το φωσφορικό οξύ είναι ένας φτωχός ιοντικός αγωγός και δηλητηριάζεται ο Pt ηλεκτρο-καταλύτης στην άνοδο από το CO. Η σχετική σταθερότητα του συμπυκνωμένου φωσφορικού οξέος είναι υψηλότερη σε σύγκριση με άλλα κοινά οξέα - κατά συνέπεια, η κυψέλη καυσίμου

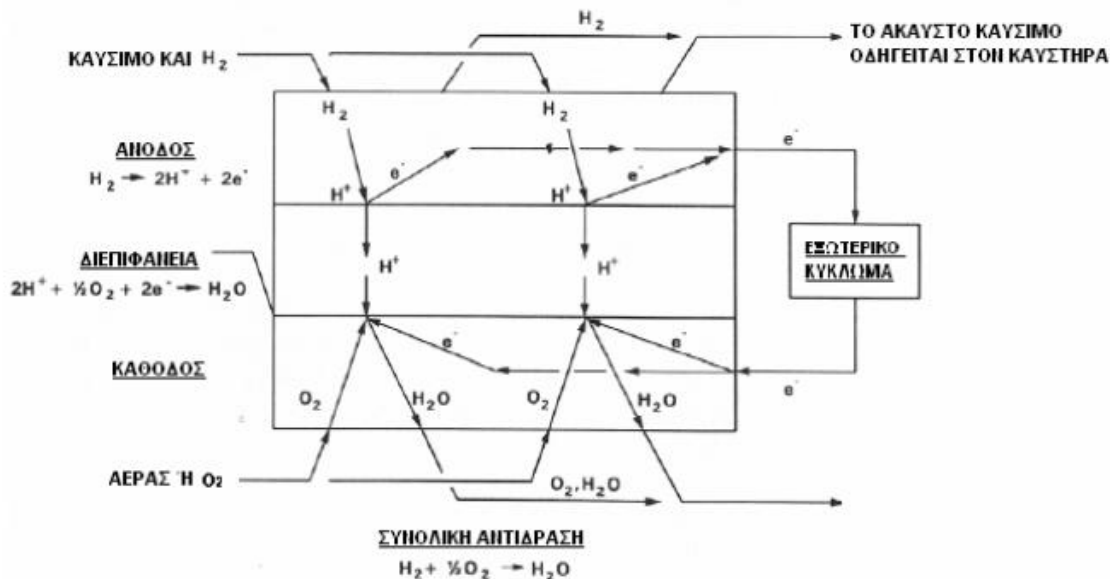


τύπου PAFC μπορεί να λειτουργήσει στο άνω άκρο της περιοχής θερμοκρασιών οξέος (100°-220°C). Επιπλέον, η χρήση του συμπυκνωμένου οξέος (100%) ελαχιστοποιεί την πίεση των υδρατμών και έτσι η διαχείριση του νερού στην κυψέλη καυσίμου δεν είναι δύσκολη. Η μήτρα που χρησιμοποιείται πιο συχνά για να διατηρηθεί το οξύ είναι από καρβίδιο του πυριτίου [1] και ο ηλεκτρο-καταλύτης τόσο της ανόδου όσο και της καθόδου είναι από Pt.

Οι κυψέλες καυσίμου τύπου PAFC αναπτύσσονται κατά κύριο λόγο για σταθερές εφαρμογές. Τόσο σε ΗΠΑ και Ιαπωνία, εκατοντάδες συστήματα PAFC παράγονται, πωλούνται και χρησιμοποιούνται σε διάφορες εφαρμογές. Η έρευνα και η ανάπτυξη της PAFC είχε επιβραδυνθεί κατά την τελευταία δεκαετία, υπέρ των PEFC που πιστεύεται ότι έχουν δυνητικά χαμηλότερο κόστος.

Πλεονεκτήματα: Οι κυψέλες καυσίμου τύπου PAFC είναι πολύ λιγότερο ευαίσθητες σε CO, από ότι οι PEFC και οι AFC, καθώς ανέχονται περίπου 1% του CO ως αραιωτικό. Η θερμοκρασία λειτουργίας είναι επίσης αρκετά χαμηλή έτσι ώστε να επιτρέπεται η χρήση κοινών κατασκευαστικών υλικών, τουλάχιστον στα δομικά στοιχεία των βοηθητικών υποσυστημάτων. Η θερμοκρασία λειτουργίας παρέχει επίσης σημαντική ευελιξία στον σχεδιασμό σε σχέση με την διαχείριση της θερμότητας. Τα συστήματα κυψελών καυσίμου PAFC έχουν αποδεδειγμένα βαθμό απόδοσης συστήματος από 37% έως 42% (με βάση τη κατώτερη θερμογόνο δύναμη του φυσικού αερίου καυσίμου), ο οποίος είναι υψηλότερος από ό,τι τα περισσότερα συστήματα κυψελών καυσίμου PEFC θα μπορούσαν να επιτύχουν, αλλά μικρότερος από ό,τι πολλά από τα SOFC και MCFC συστήματα. Επιπλέον, η θερμότητα που αποβάλλεται μπορεί εύκολα να χρησιμοποιηθεί σε πολλές εμπορικές και βιομηχανικές εφαρμογές συμπαραγωγής.

Μειονεκτήματα: Η μείωση του οξυγόνου στην πλευρά της καθόδου είναι βραδύτερη απ' ό,τι στα συστήματα τύπου AFC, και απαιτεί τη χρήση καταλύτη από πλατίνα. Αν και λιγότερης πολυπλοκότητας από ότι στα συστήματα τύπου PEFC, τα συστήματα τύπου PAFC εξακολουθούν να απαιτούν εκτεταμένη επεξεργασία των καυσίμων, συμπεριλαμβανομένου συνήθως ενός αντιδραστήρα διάσπασης του νερού για να επιτευχθεί καλή απόδοση. Τέλος, λόγω της εξαιρετικά διαβρωτικής φύσης του φωσφορικού οξέος απαιτείται η χρήση ακριβών υλικών στην συστοιχία (ιδιαίτερα οι διαχωριστικές πλάκες από γραφίτη).



Σχήμα 5 - Φωσφορική κυψέλη καυσίμου και τρόπος λειτουργίας της - PAFC, "Hydrogen & Fuel Technology" 2007

#### 1.5.4. ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΤΗΓΜΕΝΩΝ ΚΑΡΒΙΔΙΩΝ (MOLTEN CARBONATE FUEL CELL-MCFC)

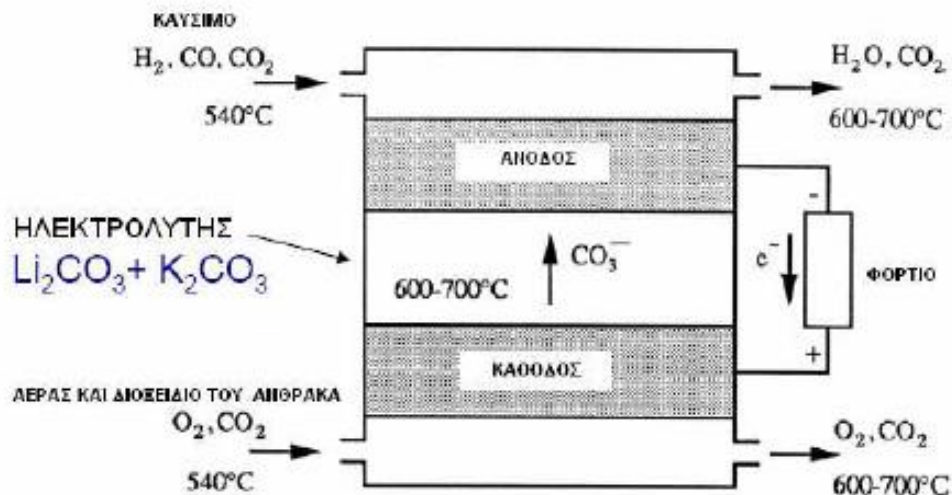
Ο ηλεκτρολύτης σε αυτή τη κυψέλη καυσίμου είναι συνήθως ένα μείγμα ενώσεων αλκαλικών-μεταλλικών καρβιδίων το οποίο συγκρατείται σε μια κεραμική μήτρα από LiAlO<sub>2</sub>. Η κυψέλη καυσίμου λειτουργεί στους 600°-700°C, όπου τα αλκαλικά καρβίδια σχηματίζουν ένα εξαιρετικά αγωγίμο τηγμένο άλας, με τα ανθρακικά ιόντα να παρέχουν ιοντική αγωγιμότητα. Στις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας των MCFCs, το νικέλιο στην άνοδο και το οξείδιο του νικελίου στην κάθοδο είναι επαρκή για να προκαλέσουν αντίδραση. Δεν απαιτούνται ευγενή μέταλλα για τη λειτουργία και πολλά κοινά είδη καυσίμων υδρογονανθράκων μπορούν να μετασχηματιστούν εσωτερικά.

Το επίκεντρο της ανάπτυξης των MCFC εστιάζεται σε μεγάλες σταθερές και θαλάσσιες εφαρμογές, όπου το σχετικά μεγάλο μέγεθος και βάρος των MCFC καθώς και η αργή εκκίνηση τους δεν αποτελούν ιδιαίτερο πρόβλημα. Η κύρια έρευνα στις MCFC εστιάζεται στη χρήση ενός μεγάλου εύρους συμβατικών και ανανεώσιμων καυσίμων. Μετά τις PAFC, οι MCFC έχουν

αποδειχθεί οι πιο δημοφιλείς σε στατικές εφαρμογές, με δεκάδες εγκαταστάσεις, είτε υπό κατασκευή είτε σε λειτουργία. Ενώ ο αριθμός των ερευνητών στις MCFC και το επίπεδο των επενδύσεων έχει μειωθεί σε σύγκριση με πριν από μια δεκαετία, η ανάπτυξη και η έρευνα συνεχίζονται.

Πλεονεκτήματα: Η σχετικά υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας του MCFC (650°C) παρέχει αρκετά οφέλη. Δεν απαιτούνται ακριβοί ηλεκτρο-καταλύτες καθώς τα ηλεκτρόδια από νικέλιο παρέχουν επαρκή δραστηριότητα, αμφότερα το CO και ορισμένοι υδρογονάνθρακες χρησιμοποιούνται ως καύσιμα για την MCFC, καθώς αυτά μετατρέπονται σε υδρογόνο μέσα στη συστοιχία (σε ειδικές πλάκες μετασχηματισμού), απλουστεύεται το BoP του και αυξάνεται ο βαθμός απόδοσης του συστήματος. Η απορριπτόμενη θερμότητα ανακτάται για συμπαραγωγικές εφαρμογές ενώ λόγω της υψηλής θερμοκρασίας των απερίων της αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε θερμοδυναμικούς κύκλους ηλεκτροπαραγωγής με αεριοστρόβιλο και ατμοστρόβιλο. Χρησιμοποιούνται σε συστήματα συμπαραγωγής σε κτίρια γραφείων, νοσοκομεία, ξενοδοχεία κ.α. και σε μεγάλους σταθμούς ισχύος.

Μειονεκτήματα: Το κύριο μειονέκτημα των MCFC είναι ότι επειδή ο ηλεκτρολύτης προκαλεί διάβρωση, απαιτείται η χρήση νικελίου και υψηλής ποιότητας ανοξείδωτου χάλυβα για το «κύτταρο» της κυψέλης (φθηνότερα από γραφίτη, αλλά πιο ακριβά από ό,τι οι φερριτικοί χάλυβες). Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας προκαλεί προβλήματα στα δομικά στοιχεία και επηρεάζεται η μηχανική σταθερότητα και η διάρκεια ζωής της συστοιχίας. Επίσης, στην κάθοδο απαιτείται παροχή CO<sub>2</sub> (που συνήθως ανακυκλώνεται από την εξάτμιση της ανόδου) για να σχηματιστούν τα ανθρακικά ιόντα, άρα απαιτούνται παραπάνω υποσυστήματα λειτουργίας. Οι μεγάλες αντιστάσεις επαφής και η καθοδική αντίσταση περιορίζουν την πυκνότητα ισχύος στα 100-200mW/cm<sup>2</sup> σε πρακτικές τάσεις λειτουργίας.



Σχήμα 6 - Δομή και χαρακτηριστικά κυψέλης καυσίμου τηγμένων καρβιδίων - MCFC, 'Hydrogen & Fuel Technology'' 2007

### 1.5.5. ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ (SOLID OXIDE FUEL CELL-SOFC)

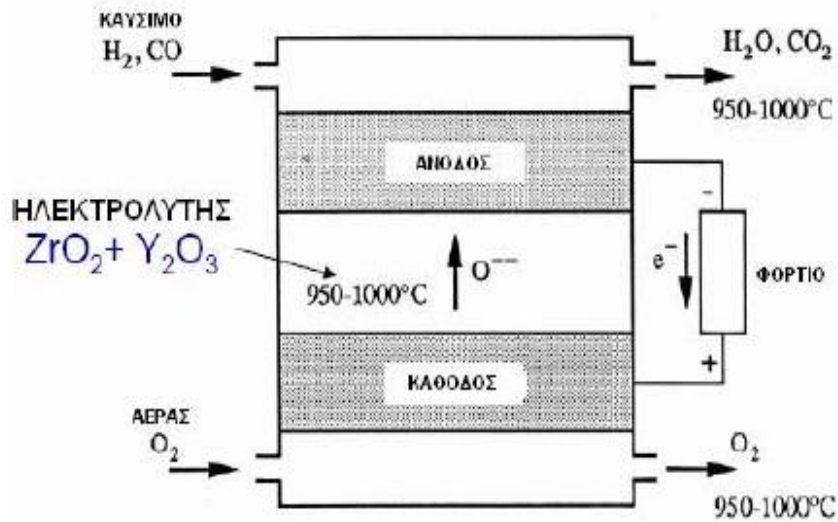
Ο ηλεκτρολύτης σε αυτή τη κυψέλη καυσίμου είναι ένα στερεό, μη πορώδες οξείδιο μετάλλου, συνήθως  $Y_2O_3$ -σταθεροποιημένο  $ZrO_2$ . Η κυψέλη λειτουργεί στους  $600^{\circ}$ - $1000^{\circ}C$  όπου ιοντική αγωγιμότητα από τα ιόντα οξυγόνου λαμβάνει χώρα. Τυπικά, η άνοδος είναι από  $Co-ZrO_2$  ή από  $Ni-ZrO_2$ , και η κάθοδος από Sr-ενισχυμένα  $LaMnO_3$ . Η περιορισμένη αγωγιμότητα των στερεών ηλεκτρολυτών που απαιτούνται για τη λειτουργία της κυψέλης στους περίπου  $1000^{\circ}C$ , η χρήση πιο λεπτού ηλεκτρολύτη και η βελτιωμένη κάθοδος έχουν επιτρέψει τη μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας στους  $650^{\circ}$ - $850^{\circ}C$ . Η έρευνα εστιάζεται στο να μειωθεί και άλλο η θερμοκρασία λειτουργίας. Κατά την τελευταία δεκαετία, αυτό επέτρεψε την ανάπτυξη συμπαγών και υψηλής απόδοσης SOFC χρησιμοποιώντας σχετικά χαμηλού κόστους υλικά κατασκευής.

Οι συντονισμένες προσπάθειες για την ανάπτυξη των SOFC, ιδίως μέσω του προγράμματος SECA των ΗΠΑ έχουν προχωρήσει σημαντικά την μελέτη και την ανάπτυξη των λεπτών επιπέδων ηλεκτρολυτών των SOFC. Ως συνέπεια της βελτίωσης της απόδοσης, οι SOFC χρησιμοποιούνται τώρα για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, συμπεριλαμβανομένων σταθερών

συστημάτων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, συστημάτων παροχής κινητικής ενέργειας, βοηθητικής ενέργειας σε οχήματα καθώς και σε ειδικές εφαρμογές.

Πλεονεκτήματα: Η SOFC είναι η κυψέλη καυσίμου με τη μεγαλύτερη συνεχόμενη περίοδο ανάπτυξης, ξεκινώντας στα τέλη της δεκαετίας του 1950, πολλά χρόνια πριν από την AFC. Επειδή ο ηλεκτρολύτης είναι στερεό, η κυψέλη μπορεί να χυτεύεται σε διάφορα σχήματα, όπως σε σωληνοειδή ή επίπεδη μορφή. Λόγω της στερεής κεραμικής κατασκευής της μοναδιαίας κυψέλης, αποφεύγονται τυχόν προβλήματα διαβρώσεων. Η στερεά φύση του ηλεκτρολύτη επιτρέπει επίσης την ακριβή μηχανική του τριφασικού συνόρου και αποτρέπει την κίνηση του ηλεκτρολύτη ή τις «πλημμύρες» στα ηλεκτρόδια. Το CO είναι άμεσα χρησιμοποιήσιμο ως καύσιμο, όπως και στην MCFC και δεν υπάρχει απαίτηση για παροχή CO<sub>2</sub> στην κάθοδο, όπως με την MCFC. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στις SOFC είναι μέτρια σε κόστος. Οι επίπεδες μονάδες λεπτών ηλεκτρολυτών SOFC έχουν αποδειχθεί ότι είναι ικανές να παρέχουν πυκνότητες ισχύος κοντά σε αυτές που επιτυγχάνονται με τις PEFC. Όπως και με την MCFC, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας, η απορριπτόμενη θερμότητα ανακτάται για συμπαραγωγικές εφαρμογές, ενώ λόγω της υψηλής θερμοκρασίας των απαερίων της αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε θερμοδυναμικούς κύκλους ηλεκτροπαραγωγής με αεριοστρόβιλο και ατμοστρόβιλο. Ο βαθμός απόδοσης που αποδεδειγμένα κυμαίνεται από περίπου 40% (απλός κύκλος σε μικρά συστήματα) έως πάνω από 50% (υβριδικά συστήματα) μπορεί να φτάσει και πάνω από 60% όπως και στην MCFC.

Μειονεκτήματα: Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας της SOFC παρέχει και κάποια μειονεκτήματά. Η αναντιστοιχία στην θερμική διαστολή των υλικών, και το «σφράγισμα» των κυττάρων κάνουν δύσκολη την διαμόρφωση της επίπεδης πλάκας. Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας τοποθετεί σοβαρούς περιορισμούς σχετικά με την επιλογή των υλικών και απαιτούνται δύσκολες διαδικασίες κατασκευής. Η διάβρωση των μεταλλικών δομικών στοιχείων της συστοιχίας (όπως οι διασυνδέσεις σε ορισμένα σχέδια) είναι μια πρόκληση. Αυτοί οι παράγοντες περιορίζουν τα επίπεδα πυκνότητας ισχύος (αν και είναι σημαντικά υψηλότερα από ότι σε PAFC και MCFC), τον θερμικό κύκλο και την διάρκεια ζωής της συστοιχίας (αν και αυτή είναι μεγαλύτερη απ' ότι για MCFC και PEFC).



Σχήμα 7 - Δομή και χαρακτηριστικά κυψέλης καυσίμου στερεών οξειδίων - SOFC, "Hydrogen & Fuel Technology" 2007

## 1.6. ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ, ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΩΝ & ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Οι κυψέλες καυσίμου όπως ήδη αναφέραμε είναι μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία, η οποία παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα αλλά και μειονεκτήματα που έχουν εμποδίσει την ευρεία εξάπλωση και χρήση τους. Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα αυτής της τεχνολογίας:

Πίνακας 2 - Μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα κυψελών καυσίμου (Φούντη, 2004)

<u>ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ</u>	<u>ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ</u>
Υψηλός ηλεκτρικός βαθμός απόδοσης	Ο χρόνος ζωής τους παραμένει άγνωστος, εκτιμάται ωστόσο ακόμη περιορισμένος
Υψηλή απόδοση σε μερικό φορτίο	Υψηλό κόστος κτήσεως των συστημάτων
Χαμηλές εκπομπές ρυπαντών και θορύβου	Σταθερή υποβάθμιση της απόδοσης αυξανόμενου του χρόνου λειτουργίας
Απουσία κινούμενων μερών-απλή συντήρηση	Λίγοι κατασκευαστές, περιορισμένο δίκτυο υποστήριξης
Εύκολη επέκταση της ονομαστικής ισχύος του συστήματος	Μικρή εμπειρία εφαρμογών
Ποικιλία εφαρμογών	Πολύπλοκα συστήματα

## 1.7. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Η αρχή της κυψέλης καυσίμου ανακαλύφθηκε από τον Γερμανό επιστήμονα Christian Friedrich Schonbein το 1838 και εκδόθηκε τον Ιανουάριο του 1839 στο Philosophical Magazine (Johnson Matthey, 2007). Το ηλεκτρικό ρεύμα παραγόταν από τη χημική αντίδραση του υδρογόνου με το οξυγόνο ή το χλώριο στα ηλεκτρόδια λευκόχρυσου. Βασιζόμενος σε αυτή την δουλειά ο Ουαλός επιστήμονας Sir William Robert Grove ανέπτυξε την πρώτη κυψέλη καυσίμου το 1843. Για αυτήν την κυψέλη καυσίμου  $H_2-O_2$  με πυκνό διάλυμα θειικού οξέως και ηλεκτρόδια από φύλλο λευκόχρυσου χρησιμοποίησε υλικά παρόμοια με τα σημερινά των φωσφορικών κυψελών καυσίμου.

Το 1889 οι Ludwig Mondand και Charles Langer δίνουν το όνομα «κυψέλη καυσίμου» (fuel cell). Το 1955 ο χημικός W.Thomas Grubb που εργαζόταν στην General Electric Company (GE) τροποποίησε περαιτέρω το αρχικό σχέδιο κυψελών καυσίμου με τη χρησιμοποίηση μεμβράνης

ανταλλαγής ιόντων από σουλφατωμένη πολυστερίνη. Τρία χρόνια αργότερα ένας άλλος χημικός της General Electric Company ο Leonard Niedrach επινόησε έναν τρόπο να τοποθετήσει λευκόχρυσο πάνω στην μεμβράνη, ο οποίος θα χρησίμευε ως καταλύτης για τις απαραίτητες αντιδράσεις οξειδωσης του υδρογόνου και αναγωγής του οξυγόνου. Η GE συνέχισε την ανάπτυξη αυτής της τεχνολογίας με την NASA και την McDonnell Aircraft, έχοντας σαν αποτέλεσμα την χρήση των κυψελών καυσίμου στο διαστημικό πρόγραμμα Gemini. Αυτή ήταν η πρώτη εμπορική χρήση των κυψελών καυσίμου.

Το 1959 ο Άγγλος μηχανικός Francis Thomas Bacon κατασκεύασε επιτυχώς μια σταθερή κυψέλη καυσίμου 5kW. Την ίδια χρονιά ο Francis Thomas Bacon και οι συνεργάτες του δημιούργησαν μια μονάδα 5kW ικανή να παρέχει ενέργεια σε μια μηχανή ηλεκτροσυγκόλλησης. Την δεκαετία του '60 οι Pratt και Whitney χρησιμοποίησαν τις πατέντες του Bacon για χρήση σε διαστημικά προγράμματα στην Αμερική για εφοδιασμό ηλεκτρικής ενέργειας και πόσιμου νερού.

Η United Technology Corp.'s UTC Power ήταν η πρώτη εταιρεία που κατασκεύασε και εμπορευματοποίησε ένα μεγάλο αριθμό σταθερών κυψελών καυσίμου για χρήση ως συμπαραγωγή ισχύος σε νοσοκομεία, πανεπιστήμια και μεγάλες εταιρίες και κτίρια. Η UTC Power συνεχίζει να εμπορεύεται αυτό το σύστημα κυψέλης καυσίμου με το όνομα PureCell 200, με ισχύ 200kW (UTC Power, 2007). Ακόμα είναι ο μοναδικός προμηθευτής της NASA για χρήση σε διαστημικά οχήματα, έχει προμηθεύσει τις αποστολές του Apollo (Apollo Space Program Hydrogen Fuel Cells). Τώρα αναπτύσσει κυψέλες καυσίμου και για αυτοκίνητα, λεωφορεία και κινητά τηλέφωνα. Ήταν η εταιρεία που έχει επιδείξει την πρώτη κυψέλη καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων για αυτοκινούμενες εφαρμογές ικανή να ξεκινά την λειτουργία της κάτω από συνθήκες ψύξης.



## 2. ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

Σκοπός αυτής της ενότητας είναι να περιγράψει τις χημικές και θερμοδυναμικές σχέσεις που διέπουν τις κυψέλες καυσίμου και το πώς οι συνθήκες λειτουργίας επηρεάζουν την απόδοσή τους. Η κατανόηση των επιπτώσεων των διάφορων μεταβλητών στην απόδοση, όπως η θερμοκρασία, η πίεση και τα συστατικά του φυσικού αερίου, επιτρέπει την βελτιστοποίηση του σχεδιασμού των εγκαταστάσεων και την μεγιστοποίηση της απόδοσης των συστημάτων και εφαρμογών.

Πρώτο βήμα στην κατανόηση της λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου είναι ο καθορισμός της ιδανικής απόδοσης της. Μόλις η ιδανική απόδοση προσδιοριστεί, οι απώλειες που προκύπτουν από τη μη ιδανική συμπεριφορά μπορούν να υπολογιστούν και στη συνέχεια αφαιρούνται από την ιδανική απόδοση για να μπορέσουμε να περιγράψουμε την πραγματική λειτουργία της.

### 2.1 Η ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΤΟΥ GIBBS

Το μέγιστο ηλεκτρικό έργο ( $W_{el}$ ) μιας κυψέλης καυσίμου που λειτουργεί σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση, δίνονται από την μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας σχηματισμού του Gibbs ( $\Delta G$ ) της ηλεκτροχημικής αντίδρασης:

$$W_{el} = \Delta G = - nF E \quad (2.1)$$

Όπου:  $n$  είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση,  $F$  είναι η σταθερά του Faraday (96,487 coulombs / g-mole ηλεκτρονίων), και  $E$  είναι το ιδανικό δυναμικό της κυψέλης.

Η ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού του Gibbs δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.2)$$

Όπου:  $\Delta H$  είναι η μεταβολή της ενθαλπίας και  $\Delta S$  είναι η μεταβολή της εντροπίας. Η συνολική διαθέσιμη θερμική ενέργεια είναι  $\Delta H$ . Η διαθέσιμη ελεύθερη ενέργεια ισούται με την μεταβολή

της ενθαλπίας μείον τη διαθέσιμη ενέργεια που προκύπτει από την μεταβολή της εντροπίας εντός του συστήματος (TΔS).

Ως TΔS ορίζεται η ποσότητα της θερμότητας που παράγεται από μια κυψέλη καυσίμου που λειτουργεί αναστρέψιμα. Αντιδράσεις στα καύσιμα που έχουν αρνητική μεταβολή εντροπίας παράγουν θερμότητα (όπως η οξείδωση του υδρογόνου), ενώ εκείνα με θετική αλλαγή εντροπίας (όπως η άμεση οξείδωση του στερεού άνθρακα) εξάγουν θερμότητα στο περιβάλλον τους, εάν η μη αναστρέψιμη παραγωγή θερμότητας είναι μικρότερη από την αναστρέψιμη απορρόφηση θερμότητας.

Γενική αντίδραση μέσα στην κυψέλη:



Η ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού του Gibbs δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta G^\circ = \gamma \underline{G}_C^\circ + \delta \underline{G}_D^\circ - \beta \underline{G}_B^\circ - \alpha \underline{G}_A^\circ \quad (2.4)$$

Όπου  $\underline{G}_i^\circ$  είναι η μερική μοριακή ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού του Gibbs για το είδος  $i$  σε θερμοκρασία  $T$ . Αυτή η τιμή μπορεί να υπολογιστεί από την ειδική θερμοχωρητικότητα ( $C_p$ ) των ειδών που συμμετέχουν στην αντίδραση ως συνάρτηση του  $T$  και για τιμές των  $\Delta S^\circ$  και  $\Delta H^\circ$  σε θερμοκρασία αναφοράς, συνήθως 298K. Εμπειρικά, η ειδική θερμοχωρητικότητα ενός είδους, ως συνάρτηση του  $T$ , μπορεί να εκφραστεί ως

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (2.5)$$

όπου  $a$ ,  $b$ , και  $c$  είναι σταθερές. Η ακριβής ενθαλπία για όλα τα είδη που παρουσιάζεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης δίνεται από τη σχέση:

$$H_i = H_i^0 + \int_{298}^T C_{p_i} dT \quad (2.6)$$

Και σε σταθερή πίεση η ακριβής εντροπία για θερμοκρασία  $T$  δίνεται από:

$$S_i = S_i^0 + \int_{298}^T \frac{Cp_i}{T} dT \quad (2.7)$$

Και άρα

$$\Delta H = \sum_i n_i H_i \Big|_{out} - \sum_i n_i H_i \Big|_{in} \quad (2.8)$$

Και

$$\Delta S = \sum_i n_i S_i \Big|_{out} - \sum_i n_i S_i \Big|_{in} \quad (2.9)$$

Οι συντελεστές a, b, και c, καθώς και οι  $H^\circ$  και  $S^\circ$  είναι διαθέσιμοι από τυποποιημένους πίνακες αναφοράς και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό των  $\Delta H$  και  $\Delta S$ . Από τις τιμές αυτές είναι τότε δυνατόν να υπολογιστεί το  $\Delta G$  και το E σε θερμοκρασία T.

Αντί της χρησιμοποίησης των συντελεστών a, b, και c, είναι σύγχρονη πρακτική οι τιμές των  $C_p$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  να παίρνονται από θερμοδυναμικούς πίνακες πχ JANAF [3] που παρέχουν αυτά τα δεδομένα πάνω από ένα εύρος θερμοκρασιών για όλα τα είδη που παίρνουν μέρος στην αντίδραση.

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας σχηματισμού του Gibbs δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{f_C^\gamma f_D^\delta}{f_A^\alpha f_B^\beta} \quad (2.10)$$

Όπου  $\Delta G^0$  είναι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας σχηματισμού του Gibbs σε σταθερή στατική πίεση (1atm) και σε θερμοκρασία T, και  $f_i$  είναι ο βαθμός πτητικότητας των ειδών i. Αντικαθιστώντας την εξίσωση (2.1) στην εξίσωση (2.10) έχουμε την παρακάτω σχέση:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_C^\gamma f_D^\delta}{f_A^\alpha f_B^\beta} \quad (2.11)$$

Ή πιο γενικά

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod \alpha_{\text{αντιδραση}}}{\prod \alpha_{\text{προιον}}} \quad (2.12)$$

η οποία είναι η γενική μορφή της εξίσωσης Nernst. Το αναστρέψιμο δυναμικό μιας κυψέλης καυσίμου σε θερμοκρασία  $T$ ,  $E^0$ , υπολογίζεται από το  $\Delta G^0$  της αντίδρασης σε εκείνη την θερμοκρασία.

Οι κυψέλες καυσίμου λειτουργούν γενικά σε πιέσεις αρκετά χαμηλές έτσι ώστε η πιητικότητα να μπορεί να προσεγγιστεί από τη μερική πίεση.

## 2.2 ΙΔΑΝΙΚΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ

Το δυναμικό Nernst,  $E$ , δίνει το ιδανικό δυναμικό ενός ανοιχτού κυκλώματος. Το δυναμικό αυτό ορίζει το ανώτερο όριο ή την μέγιστη απόδοση που μπορεί να επιτευχθεί από μια κυψέλη καυσίμου.

Οι συνολικές αντιδράσεις για διάφορους τύπους κυψελών καυσίμου παρουσιάζονται στον Πίνακα 3. Οι αντίστοιχες Nernst εξισώσεις για τις αντιδράσεις αυτές παρέχονται στον Πίνακα 4.

*Πίνακας 3 - Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις σε κυψέλες καυσίμου*

Fuel Cell	Anode Reaction	Cathode Reaction
Polymer Electrolyte and Phosphoric Acid	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
Alkaline	$H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$
Molten Carbonate	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $CO + CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
Solid Oxide	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$ $CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$

(CO : μονοξείδιο του άνθρακα, e<sup>-</sup> : ηλεκτρόνιο, H<sub>2</sub>O : νερό, CO<sub>2</sub> : διοξείδιο του άνθρακα, H<sup>+</sup> : ιόν υδρογόνου, O<sub>2</sub> : οξυγόνο, CO<sub>3</sub><sup>=</sup>: ανθρακικό ιόν, H<sub>2</sub> : υδρογόνο, OH<sup>-</sup> : ιόν υδροξυλίου)

Η εξίσωση Nernst παρέχει μια σχέση μεταξύ του ιδανικού προτύπου δυναμικού (E°) της αντίδρασης και του ιδανικού δυναμικού (E) στις μερικές πιέσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων. Για τη συνολική αντίδραση, το δυναμικό αυξάνεται με την αύξηση της μερικής πίεσης (συγκέντρωσης) των αντιδρώντων σωμάτων και τη μείωση της μερικής πίεσης των προϊόντων.

Για παράδειγμα, στην αντίδραση του υδρογόνου, το ιδανικό δυναμικό σε μια δεδομένη θερμοκρασία μπορεί να αυξηθεί λειτουργώντας σε υψηλότερες πιέσεις αντιδρώντων και η βελτίωση στην απόδοση των στοιχείων καυσίμου έχει, στην πραγματικότητα, παρατηρηθεί σε υψηλότερες πιέσεις.

Η αντίδραση μεταξύ H<sub>2</sub> και O<sub>2</sub> παράγει H<sub>2</sub>O. Όταν ένα καύσιμο που περιέχει άνθρακα εμπλέκεται στην αντίδραση της ανόδου, παράγεται επίσης CO<sub>2</sub>. Στις MCFC, το CO<sub>2</sub> απαιτείται στην αντίδραση της καθόδου για να διατηρείται αμετάβλητη η συγκέντρωση ανθρακικού στον ηλεκτρολύτη. Επειδή το CO<sub>2</sub> παράγεται στην άνοδο και καταναλώνεται στην κάθοδο στην MCFC, και επειδή οι συγκεντρώσεις στα ρεύματα ανόδου και καθόδου δεν είναι αναγκαστικά ίσες, στον Πίνακα 4 φαίνονται οι μερικές πιέσεις CO<sub>2</sub> και για τις δύο αντιδράσεις των ηλεκτροδίων που παρουσιάζονται στη δεύτερη εξίσωση Nernst.

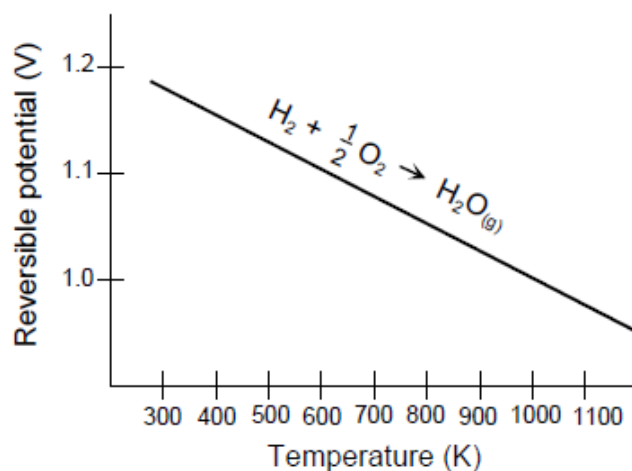
*Πίνακας 4 - Αντιδράσεις στις Κυψέλες Καυσίμου και οι αντίστοιχες εξισώσεις Nernst*

Cell Reactions <sup>*</sup>	Nernst Equation
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	$E = E^\circ + (RT/2F) \ln [P_{H_2} / P_{H_2O}] + (RT/2F) \ln [P_{O_2}^{1/2}]$
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 + CO_{2(a)} \rightarrow H_2O + CO_{2(c)}$	$E = E^\circ + (RT/2F) \ln [P_{H_2} / P_{H_2O}(P_{CO_2})_{(a)}] + (RT/2F) \ln [P_{O_2}^{1/2} (P_{CO_2})_{(c)}]$
$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	$E = E^\circ + (RT/2F) \ln [P_{CO} / P_{CO_2}] + (RT/2F) \ln [P_{O_2}^{1/2}]$
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2$	$E = E^\circ + (RT/8F) \ln [P_{CH_4} / P_{H_2O}^2 P_{CO_2}] + (RT/8F) \ln [P_{O_2}^2]$

((a) : άνοδος, P : πίεση αέριου, (c) : κάθοδος, R : παγκόσμια σταθερά αερίων, E : δυναμικό ισορροπίας, T : θερμοκρασία (απόλυτη), F : σταθερά Faraday's, \* : Η στήλη «cell reactions» έχει συμπληρωθεί από τις αντιδράσεις της ανόδου και της καθόδου του Πίνακα 3)

Το ιδανικό πρότυπο δυναμικό ( $E^{\circ}$ ) σε 298K για μια κυψέλη καυσίμου όπου  $H_2$  και  $O_2$  αντιδρούν είναι 1,229volts με προϊόν υγρό νερό, ή 1,18volts με προϊόν αεριοποιημένο νερό. Αυτή η τιμή ορίζεται σε πολυάριθμα κείμενα χημείας [4] ως το δυναμικό οξείδωσης του  $H_2$ . Το δυναμικό εκφράζει την μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας σχηματισμού του Gibbs που προκύπτει από την αντίδραση μεταξύ υδρογόνου και οξυγόνου. Η διαφορά μεταξύ 1,229volts και 1,18volts αντιπροσωπεύει την μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας σχηματισμού του Gibbs της εξάτμισης του νερού σε συνθήκες αναφοράς.

Το Διάγραμμα 1 δείχνει τη σχέση του E προς τη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης. Επειδή το σχήμα δείχνει το δυναμικό των ανώτερων θερμοκρασιών, το ιδανικό δυναμικό αντιστοιχεί σε μία αντίδραση, όπου το προϊόν είναι νερό σε αέρια κατάσταση (δηλ.,  $E^{\circ}$  είναι 1,18 volts)



Διάγραμμα 1 -  $H_2/O_2$  Ιδανικό δυναμικό συναρτήσεως θερμοκρασίας λειτουργίας

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην ιδανική τάση, E, για την οξείδωση του υδρογόνου φαίνεται επίσης στο Πίνακα 5 για τους διάφορους τύπους των κυψελών καυσίμου.

Πίνακας 5 - Ιδανική τάση ως συνάρτηση της θερμοκρασίας λειτουργίας

Temperature	25°C (298K)	80°C (353K)	100°C (373K)	205°C (478K)	650°C (923K)	800°C (1073K)	1100°C (1373K)
Cell Type		PEFC	AFC	PAFC	MCFC	ITSOFC	TSOFC
Ideal Voltage	1.18	1.17	1.16	1.14	1.03	0.99	0.91

Η τάση ανοικτοκυκλώματος μιας κυψέλης καυσίμου επηρεάζεται επίσης έντονα από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων. Η μέγιστη ιδανική διαφορά δυναμικού παρατηρείται όταν τα αντιδρώντα σώματα στην άνοδο και την κάθοδο είναι καθαρά. Σε ένα σύστημα που τροφοδοτείται με αέρα ή εάν η τροφοδοσία στην άνοδο είναι οτιδήποτε άλλο εκτός από καθαρό και ξηρό υδρογόνο, η διαφορά δυναμικού της κυψέλης θα μειωθεί. Ομοίως, η συγκέντρωση των αντιδρώντων στην έξοδο της κυψέλης θα είναι χαμηλότερη από ό, τι στην είσοδο. Αυτή η μείωση της μερικής πίεσης οδηγεί σε μια διόρθωση της εξίσωσης του Nernst που μειώνει την τάση ανοικτοκυκλώματος τοπικά, συχνά μέχρι και 250mV σε κυψέλες με υψηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας. Επειδή το ηλεκτρόδιο θα πρέπει να είναι εξαιρετικά αγωγίμο, κατά συνέπεια, δεν έχει ομοιόμορφη τάση, και η πτώση τάσης του ανοικτοκυκλώματος επηρεάζει τη λειτουργία ολόκληρης της κυψέλης. Αυτό επηρεάζει σημαντικά την επιτεύξιμη τάση λειτουργίας της κυψέλης και κατά συνέπεια την αποτελεσματικότητα του συστήματος ειδικά κυψελών καυσίμου που λειτουργούν σε υψηλή θερμοκρασία.

Η ιδανική απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου εξαρτάται από τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν μεταξύ των διάφορων καυσίμων και του οξυγόνου όπως συνοψίζονται στους Πίνακες 3 και 4. Σε χαμηλής θερμοκρασίας κυψέλες καυσίμου (PEFC, AFC, και PAFC) απαιτούνται ηλεκτρο-καταλύτες από ευγενές μέταλλο για την επιτύχουμε ικανοποιητικό ρυθμό αντίδρασης στην άνοδο και στην κάθοδο και το μόνο αποδεκτό καύσιμο είναι το H<sub>2</sub>. Σε υψηλής θερμοκρασίας κυψέλες καυσίμου (MCFC, ITSOFC, και TSOFC), δεν υπάρχουν ιδιαίτερες απαιτήσεις για την κατάλυση και ο αριθμός των πιθανών καυσίμων επεκτείνεται. Ενώ στις κυψέλες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας το μονοξείδιο του άνθρακα «δηλητηριάζει» τους καταλύτες από ευγενή μέταλλο της ανόδου (όπως λευκόχρυσος (Pt)), στις κυψέλες καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας (θερμοκρασίες λειτουργίας 300°C και άνω), όπου μπορούν να χρησιμοποιηθούν καταλύτες από μη ευγενή μέταλλα όπως νικέλιο (Ni), το μονοξείδιο του άνθρακα χρησιμοποιείται ως αντιδρών.

Να σημειώσουμε ότι το  $H_2$ , το  $CO$  και το  $CH_4$  όπως φαίνεται στον Πίνακα 3 μπορούν δυνητικά να οξειδωθούν άμεσα στην άνοδο. Στην πραγματικότητα όμως αυτό που οξειδώνεται είναι το  $H_2$  (που αποτελεί καύσιμο που οξειδώνεται πιο εύκολα) που παράγεται από την αντίδραση του  $CO$  και του  $CH_4$  με το  $H_2O$ . Στις περισσότερες συνθήκες λειτουργίας των κυψελών καυσίμου η άμεση οξείδωση σπάνια αποτελεί την κύρια οδό για μια σειρά από λόγους:

- Η τάση ανοιχτοκυκλώματος κατά την οξείδωση στην άνοδο του υδρογόνου είναι μεγαλύτερη από ότι κατά την οξείδωση του  $CO$  και του  $CH_4$ .
- Η οξείδωση του υδρογόνου πραγματοποιείται σημαντικά ταχύτερα από ότι αυτή του  $CO$  και του  $CH_4$ .
- Υπάρχει πολύ μεγαλύτερη επιφάνεια για την καταλυτική αναμόρφωση και την πραγματοποίηση της ηλεκτροχημικής οξείδωσης στην άνοδο μίας κυψέλης καυσίμου από ότι στην περιοχή του τριφασικού συνόρου.
- Η μεταφορά του  $CO$  και του  $CH_4$ , και ακόμη περισσότερο για τους υψηλότερης περιεκτικότητας υδρογονάνθρακες, στο τριφασικό σύνορο και διαμέσου της πορώδους ανόδου είναι περισσότερο από δέκα φορές πιο αργή από αυτή του υδρογόνου, επιδρώντας σημαντικά στην πόλωση λόγω συγκέντρωσης.

Ωστόσο, η άμεση οξείδωση μπορεί να είναι σημαντική κάτω από ορισμένες συνθήκες, όπως στην είσοδο της κυψέλης. Ο βαθμός στον οποίο μία άνοδος υποστηρίζει απευθείας οξείδωση επηρεάζει τον βαθμό απόδοσης του καυσίμου που απαιτείται, ο οποίος με τη σειρά του επηρεάζει της πολυπλοκότητα των βοηθητικών υποσυστημάτων που απαιτούνται και το κόστος. Αυτός είναι και ο λόγος που εξακολουθεί να υπάρχει έντονο ενδιαφέρον για την ανάπτυξη μεθόδων άμεσης οξείδωσης στην άνοδο.

Το  $H_2$  που μπορεί παράγεται από το  $CO$  και το  $CH_4$ , και το  $H_2$  που υπάρχει στο ρεύμα τροφοδοσίας καυσίμου, θα αναφέρονται ως ισοδύναμα  $H_2$ . Η θερμοκρασία και ο καταλύτης στις SOFC και MCFC παρέχουν το κατάλληλο περιβάλλον για την αντίδραση του νερού με το  $CO$  για την παραγωγή  $H_2$  και  $CO_2$ . Εάν μόνο  $H_2$  και  $CO$  τροφοδοτούνται στην κυψέλη καυσίμου, τότε αυτή ονομάζεται εξωτερικής αναμόρφωσης (ER). Σε μια εσωτερικής αναμόρφωσης κυψέλη καυσίμου (IR), η αντίδραση αναμόρφωσης για την παραγωγή  $H_2$  και  $CO_2$  από  $CH_4$  και  $H_2O$  συμβαίνει μέσα στη συστοιχία. Σε ορισμένες κυψέλες καυσίμου IR, η αναμόρφωση λαμβάνει



χώρα στην άνοδο ενώ σε άλλες ένας καταλύτης αναμόρφωσης τοποθετείται κοντά στην άνοδο για την προώθηση της αντίδρασης.

## 2.3 ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Για να μπορέσουμε να υπολογίσουμε την ηλεκτρική απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου πρέπει πρώτα να διαμορφώσουμε το ισοζύγιο μάζας και ενέργειας. Η ενεργειακή ισορροπία της κυψέλης καυσίμου βασίζεται στις διεργασίες απορρόφησης/απελευθέρωσης ενέργειας (π.χ. ενέργεια που παράγεται στις αντιδράσεις, απώλεια θερμότητας) που συμβαίνουν στην κυψέλη. Ως αποτέλεσμα, η ενεργειακή ισορροπία διαφέρει για τους διάφορους τύπους των κυψελών, λόγω των διαφορών στις αντιδράσεις που συμβαίνουν ανάλογα με τον τύπο της κυψέλης.

Σε γενικές γραμμές, η ενεργειακή ισορροπία της κυψέλης δηλώνει ότι η ενθαλπία των αντιδρώντων σωμάτων που εισέρχονται στην κυψέλη θα ισούται με τη ενθαλπία των προϊόντων που εξέρχονται από τη κυψέλη συν το άθροισμα τριών όρων:

- την καθαρή θερμότητα που παράγεται από φυσικές και χημικές διεργασίες εντός της κυψέλης,
- την ισχύς εξόδου dc από την κυψέλη και
- την απώλεια θερμότητας από την κυψέλη στον περιβάλλοντα χώρο.

Οι ενθαλπίες των διάφορων συστατικών είναι άμεσα διαθέσιμες από διάφορους πίνακες δεδομένων όπως JANAF. [3]

Ένα τυπικό ενεργειακό ισοζύγιο προσδιορίζει την θερμοκρασία εξόδου της κυψέλης γνωρίζοντας την σύνθεση των αντιδρώντων, την παροχή και τις θερμοκρασίες των ρευμάτων, το συντελεστή αξιοποίησης των  $H_2$  και  $O_2$ , την αναμενόμενη παραγωγή ενέργειας και 1% απώλεια θερμότητας.

## 2.4 ΒΑΘΜΟΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Ο θερμικός βαθμός απόδοσης μια συσκευής μετατροπής του καυσίμου ορίζεται ως η ποσότητα της χρήσιμης ενέργειας που παράγεται σε σχέση με την μεταβολή της ενθαλπίας,  $\Delta H$ , μεταξύ του προϊόντος και των ρευμάτων τροφοδοσίας.

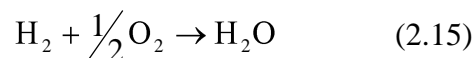
$$\eta = \frac{\text{ωφέλιμη ενέργεια}}{\Delta H} \quad (2.13)$$

Συμβατικά, η χημική ενέργεια (καύσιμο) μετατρέπεται πρώτα σε θερμότητα, η οποία στη συνέχεια μετατρέπεται σε μηχανική ενέργεια, που μπορεί στη συνέχεια να μετατραπεί σε ηλεκτρική ενέργεια. Για τη μετατροπή της θερμικής ενέργειας σε μηχανική, συμβατικά απαιτείται μια θερμική μηχανή. Ο Carnot έδειξε ότι ο μέγιστος βαθμός απόδοσης μιας τέτοιας μηχανής περιορίζεται από το ρυθμό (στις απόλυτες θερμοκρασίες) τον οποίο η θερμότητα απορρίπτεται και απορροφάται, αντίστοιχα [5].

Οι κυψέλες καυσίμου μετατρέπουν την χημική ενέργεια απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια. Στην ιδανική περίπτωση μιας ηλεκτροχημικής μετατροπής, όπως σε μια κυψέλη καυσίμου, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας σχηματισμού του Gibbs,  $\Delta G$ , της αντίδρασης είναι διαθέσιμη ως χρήσιμη ηλεκτρική ενέργεια στην θερμοκρασία της αντίδρασης. Ο ιδανικός βαθμός απόδοσης μιας κυψέλης καυσίμου, που λειτουργεί αντιστρεπτά, είναι τότε:

$$\eta_{ideal} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (2.14)$$

Ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος βαθμός απόδοσης μιας κυψέλης καυσίμου βασίζεται στην μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας σχηματισμού για την αντίδραση:



$$\Delta G_r^0 = G_{\text{H}_2\text{O}}^0 - G_{\text{H}_2}^0 - \frac{1}{2}G_{\text{O}_2}^0 \quad (2.16)$$

όπου το προϊόν είναι νερό σε υγρή μορφή. Σε πρότυπες συνθήκες 25°C (298°K) και πίεση 1 atm, η θερμική ενέργεια ( $\Delta H$ ) στην αντίδραση υδρογόνου/οξυγόνου είναι 285,8kJ/mole και η ελεύθερη ενέργεια που είναι διαθέσιμη για ωφέλιμο έργο είναι 237,1kJ/mole. Έτσι, ο θερμικός βαθμός απόδοσης μιας ιδανικής κυψέλης καυσίμου που λειτουργεί αντίστροφα για καθαρό υδρογόνο και οξυγόνο σε κανονικές συνθήκες είναι:

$$n_{ideal} = \frac{237.1}{285.8} = 0.83 \quad (2.17)$$

Για άλλες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, ισχύουν διαφορετικοί ιδανικοί βαθμοί απόδοσης. Περιέργως, στην άμεση ηλεκτροχημική οξειδωση του άνθρακα το  $\Delta G$  είναι μεγαλύτερο από το  $\Delta H$  και κατά συνέπεια ο ιδανικός βαθμός απόδοσης είναι ελαφρώς μεγαλύτερος από 100%, όταν χρησιμοποιούμε αυτόν τον ορισμό.

Για λόγους ευκολίας, ο βαθμός απόδοσης μιας πραγματικής κυψέλης καυσίμου συχνά ορίζεται ως ο λόγος της τάσης λειτουργίας της κυψέλης προς την ιδανική τάση της κυψέλης. Όπως θα περιγραφεί με μεγαλύτερη λεπτομέρεια στις παρακάτω ενότητες, η πραγματική τάση της κυψέλης είναι μικρότερη από την ιδανική τάση εξαιτίας των ωμικών απωλειών και των απωλειών που σχετίζονται με την πόλωση. Ο θερμικός βαθμός απόδοσης μιας κυψέλης καυσίμου υδρογόνου/οξυγόνου πραγματικής λειτουργίας γράφεται:

$$n = \frac{\text{ωφέλιμη ενέργεια}}{\Delta H} = \frac{\text{ωφέλιμη ισχύς}}{\Delta G / 0.83} = \frac{\text{volts}_{actual} * \text{ρεύμα}}{\text{volts}_{ideal} * \text{ρεύμα} / 0.83} = \frac{0.83V_{actual}}{E_{ideal}} \quad (2.18)$$

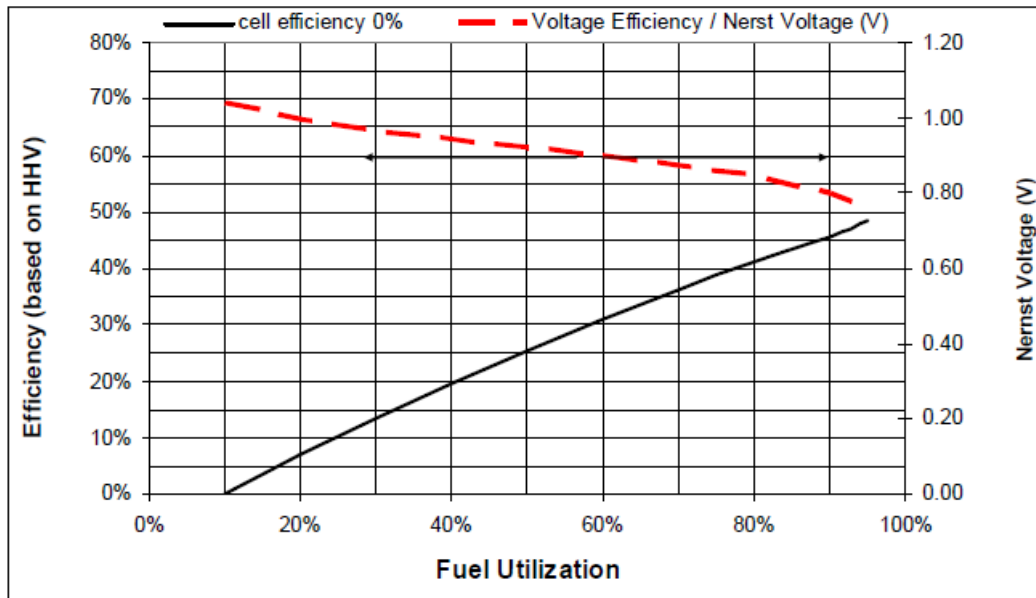
Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η ιδανική τάση μιας κυψέλης που λειτουργεί σχετικά αναστρέψιμα καθαρού υδρογόνου και οξυγόνου σε πίεση 1 atm και 25°C είναι 1,229V. Έτσι, ο θερμικός βαθμός απόδοσης μιας πραγματικής κυψέλης καυσίμου που λειτουργεί υπό τάση  $V_{cell}$ , με βάση την τιμή της ανώτερης θερμογόνου δύναμης του υδρογόνου, δίνεται από:

$$n = 0.83 * V_{cell} / E_{ideal} = 0.83 * V_{cell} / 1.229 = 0.675 * V_{cell} \quad (2.19)$$

Στα παραπάνω έχει γίνει η υπόθεση ότι το καύσιμο μετατρέπεται πλήρως στην κυψέλη καυσίμου, όπως είναι σύνηθες στους περισσότερους τύπους θερμικών μηχανών. Ο βαθμός

απόδοσης αναφέρεται επίσης ως και βαθμός απόδοσης τάσης. Ωστόσο, στις κυψέλες καυσίμου, το καύσιμο συνήθως δεν μετατρέπεται πλήρως. Για να προκύψει ο καθαρός βαθμός απόδοσης της κυψέλης, ο βαθμός απόδοσης τάσης πρέπει να πολλαπλασιαστεί με το συντελεστή αξιοποίησης καυσίμων, όπως περιγράφεται αναλυτικά στο έργο του Winkler [6].

Επειδή η δραστηριότητα των αντιδρώντων στο φυσικό αέριο που χρησιμοποιείται ως καύσιμο στις κυψέλες καυσίμου μειώνεται καθώς αυξάνεται ο συντελεστής αξιοποίησης, και επειδή η τάση της κυψέλης δεν μπορεί να είναι υψηλότερη από τη χαμηλότερη τοπική διαφορά δυναμικού, ο συντελεστής αξιοποίησης έχει άμεσο αντίκτυπο στο βαθμό απόδοσης. Το Διάγραμμα 2 δείχνει την επίδραση του συντελεστή αξιοποίησης καυσίμου στην Nernst τάση, το βαθμό απόδοσης τάσης και τη μέγιστη συνολική απόδοση της κυψέλης, για συνθήκες λειτουργίας για μια τυπική SOFC (800°C, 50% της αρχικής συγκέντρωσης του υδρογόνου). Στο Διάγραμμα 2. φαίνεται ότι για συντελεστή αξιοποίησης καυσίμου της τάξης του 90% , η τάση Nernst πέφτει πάνω από 200mV. Ως συνέπεια, ο μέγιστος βαθμός απόδοσης της κυψέλης (με βάση την σε υψηλότερη τιμή θέρμανσης) δεν είναι 62%, όπως εκτιμάται με βάση τον ιδανικό αλλά 54%.



Διάγραμμα 2- Επίδραση του συντελεστή χρήσης καυσίμων στο βαθμό απόδοσης τάσης και στο συνολικό βαθμό απόδοσης για SOFC σε τυπικές συνθήκες λειτουργίας (800°C, 50% της αρχικής συγκέντρωσης του υδρογόνου).

## 2.5 ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΟΣ ΒΑΘΜΟΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ

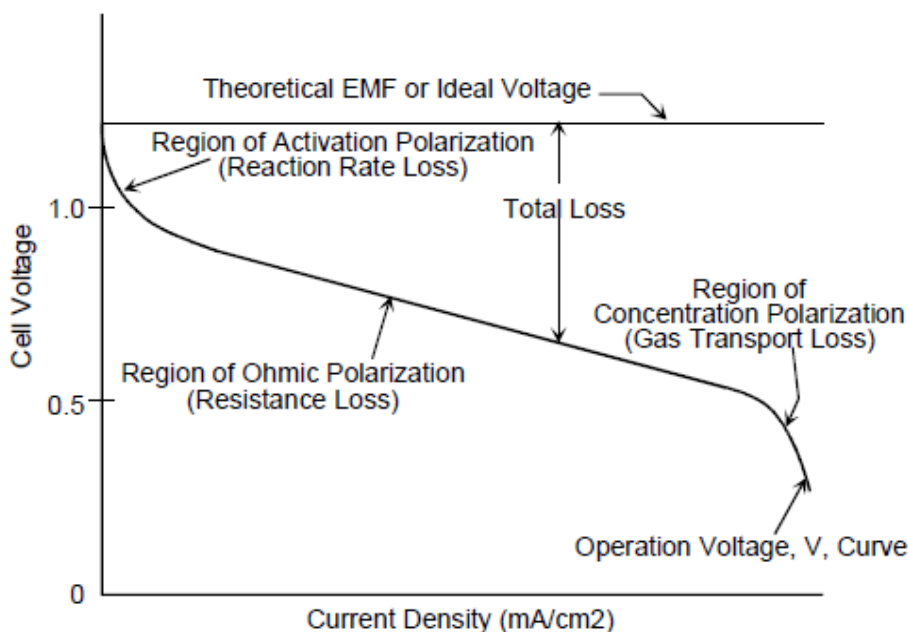
Η πραγματική διαφορά δυναμικού μιας κυψέλης είναι μικρότερη από την ιδανική λόγω των διαφόρων τύπων μη αντιστρεπτών απωλειών, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 3<sup>1</sup>. Αυτές οι απώλειες συχνά αναφέρονται ως πόλωση ή υπέρταση, αν και μόνο οι ωμικές απώλειες στην πραγματικότητα συμπεριφέρονται σαν αντίσταση. Πολλαπλά φαινόμενα συμβάλλουν στην εμφάνιση μη αναστρέψιμων απωλειών σε μια πραγματική κυψέλη καυσίμου:

- Απώλειες εκκίνησης: Αυτές προέρχονται από την ενέργεια εκκίνησης των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων στα ηλεκτρόδια. Αυτές οι απώλειες εξαρτώνται από τις αντιδράσεις, το υλικό και την μικροδομή του ηλεκτρο-καταλύτη, τη δραστικότητα των αντιδρώντων (και επομένως το συντελεστή αξιοποίησης), και λιγότερο από την τρέχουσα πυκνότητα ισχύος.
- Ωμικές απώλειες: Οι ωμικές απώλειες προκαλούνται από την ιοντική αντίσταση του ηλεκτρολύτη και των ηλεκτροδίων, την ηλεκτρονιακή αντίσταση στα ηλεκτρόδια, τους συλλέκτες ρεύματος και τις διασυνδέσεις, και τις αντιστάσεις στις επαφές. Οι ωμικές απώλειες είναι ανάλογες προς την πυκνότητα του ρεύματος και εξαρτώνται από την επιλογή των υλικών, την γεωμετρία της συστοιχίας και τη θερμοκρασία.
- Απώλειες που σχετίζονται με την μεταφορά μαζών: Αυτές προκύπτουν ως αποτέλεσμα των περιορισμών του ρυθμού μεταφοράς μάζας των αντιδρώντων και εξαρτώνται κυρίως από την πυκνότητα του ρεύματος, την δραστικότητα των αντιδρώντων και τη δομή του ηλεκτροδίου.

Στο διάγραμμα V - I (τάσης – ρεύματος), ειδικά για χαμηλής θερμοκρασίας κυψέλες καυσίμου, φαίνεται η επίδραση των τριών κατηγοριών απωλειών, όπως απεικονίζονται στο Διάγραμμα 3.

---

<sup>1</sup> Η περιοχή ενεργοποίησης και αυτήτης συγκέντρωσης είναι πιο αντιπροσωπευτικές σε κυψέλες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας.



Διάγραμμα 3 - Ιδανική και πραγματική τάση κυψελών καυσίμου

Σε υψηλής θερμοκρασίας κυψέλες καυσίμου, οι απώλειες εκκίνησης είναι πολύ μικρότερες και επομένως το χαρακτηριστικό κοίλο τμήμα της καμπύλης  $V - I$  είναι δύσκολο να γίνει διακριτό. Επιπλέον, επειδή οι απώλειες που σχετίζονται με τη μεταφορά μαζών διαδραματίζουν πιο σημαντικό ρόλο, το κυρτό τμήμα της καμπύλης εκτείνεται συχνά περαιτέρω προς τα αριστερά.

Αν και είναι δελεαστικό να εκφραστούν όλες οι απώλειες στην κυψέλη ως ισοδύναμη αντίσταση, μόνο οι ωμικές απώλειες στην πραγματικότητα συμπεριφέρονται με αυτόν τον τρόπο, εξ'ορισμού. Οι ωμικές απώλειες εξαρτώνται μόνο από τη γεωμετρία της κυψέλης, τα υλικά που χρησιμοποιούνται, καθώς και τη θερμοκρασία λειτουργίας. Οι άλλες απώλειες εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη συγκέντρωση των αντιδρώντων (άρα από το συντελεστή αξιοποίησης καυσίμου) και ως εκ τούτου μεταβάλλονται στις κυψέλες καυσίμου με πεπερασμένο συντελεστή αξιοποίησης. Προσπάθειες να συμπεριληφθούν αυτοί οι τύποι πόλωσης στην αντίσταση της κυψέλης συνήθως οδηγούν σε σύγχυση και παρερμηνείες. Αυτή η διαπίστωση έχει πολλαπλές επιπτώσεις για τους μηχανικούς κυψελών καυσίμου που προσπαθούν να χρησιμοποιήσουν μοναδιαίες κυψέλες στις συστοιχίες ή στο σχεδιασμό του συστήματος:

- Η συγκέντρωση και επεξεργασία των δεδομένων της πόλωσης είναι εξαιρετικά δύσκολη καθώς αυτά τα δεδομένα ισχύουν μόνο για τη συγκεκριμένη κυψέλη και γεωμετρία λειτουργίας.
- Απαιτούνται πολύπλοκα μαθηματικά μοντέλα για την συγκέντρωση και επεξεργασία των δεδομένων της πόλωσης καθώς και για να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα για τους ερευνητές
- Απαιτούνται λεπτομερείς πληροφορίες για την συγκέντρωση του αντιδρώντος (συμπεριλαμβανομένου του συντελεστή αξιοποίησης) για την ερμηνεία των δεδομένων πόλωσης. Στην πράξη αυτό είναι δυνατό να συμβεί για διάφορα μεγέθη, σχεδιασμούς και συνθήκες λειτουργίας όταν τα δεδομένα αποκτήθηκαν με πολύ χαμηλό συντελεστή αξιοποίησης (τυπικά λιγότερο από 5%), και για πολλές τιμές μερικής πίεσης εισόδου του αντιδρώντος.
- Πολλά από τα δεδομένα της μοναδιαίας κυψέλης που παρουσιάζονται λαμβάνονται σε πεπερασμένο συντελεστή αξιοποίησης και ενώ είναι χρήσιμα για ποιοτικές συγκρίσεις μεταξύ των κυψελών, αυτά τα δεδομένα δεν είναι γενικά αξιοποιήσιμα για την περαιτέρω ανάπτυξη της μηχανικής της συστοιχίας.

Παρακάτω αναλύονται λεπτομερώς οι τρεις κατηγορίες απωλειών.

Απώλειες εκκίνησης: Οι απώλειες εκκίνησης οφείλονται στην αργή κινητική του ηλεκτροδίου. Στις ηλεκτροχημικές όπως και στις χημικές αντιδράσεις το αντιδρών θα πρέπει να «υπερνικήσει» την ενέργεια εκκίνησης. Στην πραγματικότητα, οι απώλειες εκκίνησης είναι αποτέλεσμα περίπλοκων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων καθεμιά από τις οποίες έχει το δικό της ρυθμό αντίδρασης και ενέργεια εκκίνησης. Συνήθως, οι παράμετροι του ρυθμού και της ενέργειας εκκίνησης ενός ή περισσότερων ενδιάμεσων σταδίων της αντίδρασης ελέγχουν την πτώση τάσης που προκαλείται από τις απώλειες εκκίνησης για ένα συγκεκριμένο ηλεκτρόδιο υπό συγκεκριμένες προϋποθέσεις. Ωστόσο, στην περίπτωση ηλεκτροχημικής αντίδρασης με  $\eta_{act} > 50-100\text{mV}$ , είναι δυνατόν να προσεγγίσουμε την πτώση τάσης λόγω των απωλειών εκκίνησης με μια ημι-εμπειρική εξίσωση, η οποία ονομάζεται Tafel εξίσωση [7].

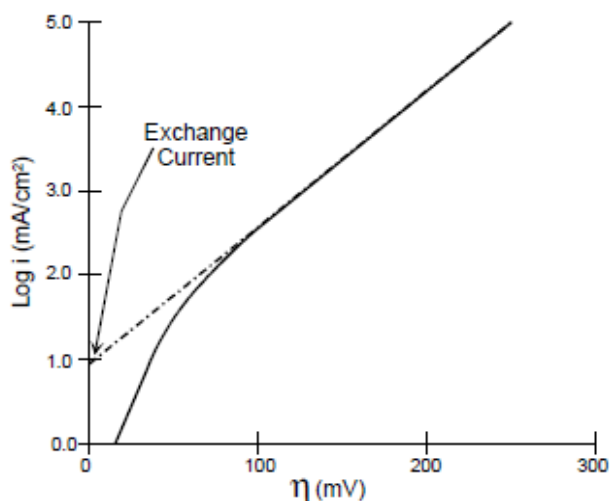
$$n_{act} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i}{i_0} \quad (2.20)$$

Όπου:  $a$  είναι ο συντελεστής μεταφοράς ηλεκτρονίων της αντίδρασης στο ηλεκτρόδιο και  $i_0$  είναι η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής. Στο διάγραμμα Tafel, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 4, παρέχεται μια απεικόνιση της πόλωσης ενεργοποίησης της κυψέλης καυσίμου. Το διάγραμμα αυτό χρησιμοποιείται για την μέτρηση της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής, που δίνεται από την παρέκταση τομής στο  $\eta_{act} = 0$  η οποία είναι το μέτρο του μέγιστου ρεύματος που μπορεί να εξαχθεί με αμελητέα πόλωση [5], συναρτήσει του συντελεστή μεταφοράς (από την κλίση).

Η συνήθης μορφή της εξίσωσης Tafel:

$$\eta_{act} = a + b \ln i \quad (2.21)$$

Όπου:  $a = (-RT/anF)\ln i_0$  και  $b = RT/anF$ . Ο όρος  $B$  ονομάζεται κλίση Tafel, και λαμβάνεται από την κλίση της καμπύλης  $\eta_{act}$  ως συνάρτηση του  $\ln i$ . Υπάρχει ισχυρό κίνητρο για την ανάπτυξη ηλεκτρο-καταλυτών που αποδίδουν μικρότερη κλίση Tafel για ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, έτσι ώστε η αύξηση στην τρέχουσα πυκνότητα να εξαρτάται μόνο από την ονομαστική αύξηση στην πόλωση ενεργοποίησης.



Διάγραμμα 4 - Παράδειγμα διαγράμματος Tafel

Στην απλουστευμένη περιγραφή που παρουσιάζεται εδώ δεν λήφθηκαν υπόψη όλες οι διεργασίες που οδηγούν σε πόλωση ενεργοποίησης, με εξαίρεση την αργή κινητική του ηλεκτροδίου. Διεργασίες όπως η απορρόφηση των αντιδρώντων ειδών, η μεταφορά ηλεκτρονίων σε όλη στην



διπλή στρώση, η εκρόφιση των προϊόντων και η φύση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου, συμβάλλουν στην πόλωση ενεργοποίησης.

Ωμικές απώλειες: Οι ωμικές απώλειες αναπτύσσονται λόγω της αντίστασης στη ροή των ιόντων στον ηλεκτρολύτη και της αντίστασης στη ροή των ηλεκτρονίων μέσω του ηλεκτροδίου. Οι κυρίαρχες ωμικές απώλειες μέσω του ηλεκτρολύτη ελλατώνονται με τη μείωση του διαχωρισμού του ηλεκτροδίου και με την ενίσχυση της ιοντικής αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη. Επειδή τόσο ο ηλεκτρολύτης όσο και τα ηλεκτρόδια των κυψελών καυσίμου υπακούουν στον νόμο του Ohm, οι ωμικές απώλειες μπορούν να εκφραστούν από την εξίσωση:

$$\eta_{ohm} = iR \quad (2.22)$$

Όπου: το  $i$  είναι το ρεύμα που ρέει μέσω της κυψέλης και το  $R$  είναι η συνολική αντίσταση της κυψέλης, η οποία περιλαμβάνει τις ηλεκτρονικές, ιοντικές, και την αντίσταση επαφής:

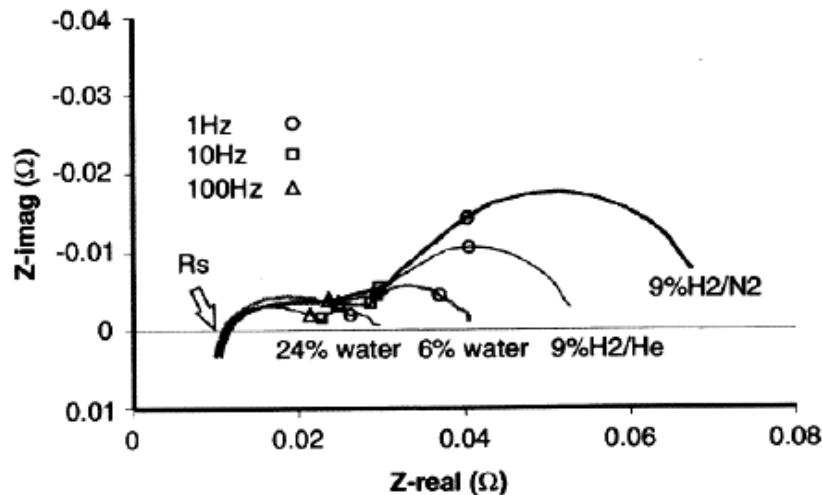
$$R = R_{electronic} + R_{ionic} + R_{contact}$$

Οποιαδήποτε από την κάθε μια μπορεί να κυριαρχήσει στις ωμικές απώλειες, ανάλογα με τον τύπο της κυψέλης. Για παράδειγμα, σε SOFC επίπεδου ηλεκτρολύτη η ιοντική αντίσταση κυριαρχεί συνήθως, σε SOFC σωληνωτή η ηλεκτρονική αντίσταση κυριαρχεί συνήθως, και σε SOFC επίπεδου λεπτού ηλεκτρολύτη αντιστάσεις επαφών συχνά κυριαρχούν.

Ειδική αντίσταση περιοχής (ASR) ορίζεται η ωμική αντίσταση κανονικοποιημένη στην ενεργό περιοχή της κυψέλης με μονάδες  $\Omega\text{cm}^2$ . Το ASR εξαρτάται από τον σχεδιασμό της κυψέλης, την επιλογή του υλικού, την τεχνική κατασκευής - επειδή οι ιδιότητες των υλικών μεταβάλλονται με τη θερμοκρασία - και τις συνθήκες λειτουργίας. Το ASR είναι μια βασική παράμετρος απόδοσης, ιδιαίτερα σε υψηλής θερμοκρασίας κυψέλες καυσίμου, όπου οι ωμικές απώλειες κυριαρχούν συχνά στη συνολική πόλωση της κυψέλης.

Πειραματικά, υπάρχουν αρκετοί τρόποι για τον καθορισμό της ωμικής αντίστασης της κυψέλης. Αν η καμπύλη  $V - I$  έχει ένα γραμμικό τμήμα (στο κέντρο), η κλίση αυτής της καμπύλης προσεγγίζει με αρκετά καλή ακρίβεια το ASR της κυψέλης. Μόνο σε ένα τέτοιο γραμμικό τμήμα της καμπύλης  $V - I$  η ωμική αντίσταση είναι κυρίαρχη, και συνεπώς ο καθορισμός του ASR έγκυρος. Μερικές φορές, ένας πιο ακριβής τρόπος για να προσδιοριστεί η ωμική αντίσταση

προκύπτει από τη μέθοδο impedance spectroscopy (IS). Σε μια σύνθετη αντίσταση μιας κυψέλης καυσίμου, η ωμική αντίσταση είναι η πραγματική τιμή της σύνθετης αντίστασης του σημείου για το οποίο η σύνθετη αντίσταση έχει φανταστικό μέρος ίσο με μηδέν (Διάγραμμα 5). Όπως μπορεί να φανεί στο παράδειγμα, η ωμική αντίσταση δεν επηρεάζεται από τη συγκέντρωση αερίου. Το τμήμα της σύνθετης αντιστάσεως που σχετίζεται με τη μεταφορά μάζας και τη κινητική, επηρεάζεται αισθητά από την συγκέντρωση του ρεύματος τροφοδοσίας στην άνοδο.



*Διάγραμμα 5 - Παράδειγμα φασματικής ανάλυσης αντίστασης στην άνοδο μιας SOFC που λειτουργεί σε 850°C. [8]  $R_s$  είναι η ωμική αντίσταση. Δύο μετρήσεις ήταν με υδρογόνο / νερό, μείγμα ατμού, και το άλλο με αραιωμένο υδρογόνο.*

Τέλος, οι ηλεκτρονικές συνιστώσες της ωμικής αντίστασης θα μπορούσε επίσης να μετρηθούν απευθείας χρησιμοποιώντας έναν τεσσάρων σημείων ανιχνευτή.

Σε μια κυψέλη καυσίμου δεδομένου σχεδιασμού και θερμοκρασίας λειτουργίας, η συνεισφορά του υλικού κατασκευής στη R (και επομένως στο ASR) μπορεί να υπολογιστεί.. Μαζί με τις αντιστάσεις των χρησιμοποιούμενων υλικών, θα προκύψει το καθαρό ASR. Η αντίσταση επαφής δεν μπορεί να υπολογιστεί από τα παραπάνω δεδομένα και συνήθως υπολογίζεται από τη διαφορά μεταξύ της μετρούμενης συνολικής αντίστασης και της υπολογιζόμενης καθαρής αντίστασης.

Όταν χρησιμοποιούμε βιβλιογραφικά δεδομένα για το ASR, είναι κρίσιμο να επαληθεύσουμε τον ορισμό του ASR καθώς μερικοί ερευνητές στον όρο ASR περιλαμβάνουν εκτός από την ωμική αντίσταση και την πόλωση ενεργοποίησης και συγκέντρωσης.

Απώλειες που σχετίζονται με την μεταφορά μαζών: Καθώς ένα αντιδρών «καταναλώνεται» στην ηλεκτροχημική αντίδραση του ηλεκτροδίου, συχνά αυτό αραιώνεται με τα προϊόντα, όταν ο ρυθμός μεταφοράς μάζας περιορίζει την παροχή φρέσκου αντιδρώντος και την εκκένωση των προϊόντων. Ως συνέπεια, σχηματίζεται μια βαθμίδα συγκέντρωσης η οποία κινεί την διαδικασία μεταφοράς μάζας. Σε μια κυψέλη καυσίμου με αντιδρώντα και προϊόντα σε καθαρά αέρια φάση (όπως σε μια SOFC), οι διαδικασίες διάχυσης του αερίου καθορίζουν την μεταφορά μάζας. Σε άλλες κυψέλες, η πολλαπλών φάσεων ροή στα πορώδη ηλεκτρόδια έχει σημαντικό αντίκτυπο (π.χ. σε PEFC). Σε κυψέλες καυσίμου υδρογόνου, η εκκένωση του προϊόντος συχνά περιορίζει περισσότερο από ότι η παροχή καυσίμου, δεδομένης της διαφοράς μεταξύ της διάχυσης του υδρογόνου και του ύδατος (ατμός).

Ενώ σε χαμηλής πυκνότητας ρεύμα και υψηλού όγκου συγκέντρωση αντιδρώντων, οι απώλειες που σχετίζονται με την μεταφορά μαζών δεν είναι σημαντικές, σε πραγματικές συνθήκες (υψηλή πυκνότητα ρεύματος, χαμηλή συγκέντρωση καυσίμου και αέρα), συχνά παρατηρείται σημαντική μείωση του δυναμικού της κυψέλης.

Για κυψέλες καυσίμου αέριας φάσης, ο ρυθμός μεταφοράς μάζας στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, μπορεί να περιγραφεί από τον πρώτο νόμο διάχυσης του Fick:

$$i = \frac{nFD(C_B - C_S)}{\delta} \quad (2.23)$$

Όπου: D είναι ο συντελεστής διάχυσης των αντιδρώντων ειδών,  $C_B$  είναι η κατ'όγκο συγκέντρωση,  $C_S$  είναι η κατ'όγκο επιφανειακή συγκέντρωση και  $\delta$  είναι το πάχος του στρώματος διάχυσης. Το  $i_L$  είναι μια μέτρηση του μέγιστου ρυθμού με τον οποίο ένα αντιδρών μπορεί να τροφοδοτείται σε ένα ηλεκτρόδιο, και αυτό συμβαίνει όταν  $C_S = 0$ ,

$$i_L = \frac{nFDC_B}{\delta} \quad (2.24)$$

Με κατάλληλο χειρισμό των εξισώσεων (2.23) και (2.24),

$$\frac{C_s}{C_B} = 1 - \frac{i}{i_L} \quad (2.25)$$

Η εξίσωση Nernst για τα αντιδρώντα είδη σε συνθήκες ισορροπίας, ή όταν δεν υπάρχει ροή ρεύματος, είναι:

$$E_{i=0} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_B \quad (2.26)$$

Όταν υπάρχει ροή ρεύματος, η συγκέντρωση επιφανείας γίνεται μικρότερη από την κατ'όγκο συγκέντρωση, και η εξίσωση Nernst γίνεται:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_s \quad (2.27)$$

Η διαφορά δυναμικού ( $\Delta E$ ) που παράγεται από μια μεταβολή της συγκέντρωσης στο ηλεκτρόδιο ονομάζεται πόλωσης συγκέντρωσης:

$$\Delta E = n_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_s}{C_B} \quad (2.28)$$

Αντικαθιστώντας την Εξίσωση (2.25) στην (2.28), η πόλωση συγκέντρωσης δίνεται από την εξίσωση:

$$n_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad (2.29)$$

Σε αυτή την ανάλυση της πόλωσης συγκέντρωσης, η πόλωση ενεργοποίησης υποτίθεται ότι είναι αμελητέα. Η αντίδραση μεταφοράς φορτίου έχει τόσο υψηλή πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής έτσι ώστε η πόλωση ενεργοποίησης είναι αμελητέα σε σύγκριση με την πόλωση συγκέντρωσης (στις κυψέλες υψηλής θερμοκρασίας).

Συνολική επίδραση των απωλειών: Το συνδυασμένο αποτέλεσμα των απωλειών για μια δεδομένη κυψέλη σε δεδομένες συνθήκες λειτουργίας, μπορεί να εκφραστεί ως πόλωση. Η συνολική πόλωση των ηλεκτροδίων είναι το άθροισμα των  $\eta_{act}$  και  $\eta_{conc}$ , ή

$$n_{anode} = n_{act,a} + n_{conc,a} \quad (2.30) \text{ Και}$$

$$n_{cathode} = n_{act,c} + n_{conc,c} \quad (2.31)$$

Η επίδραση της πόλωσης είναι η μετατόπιση του δυναμικού του ηλεκτροδίου ( $E_{electrode}$ ) σε μια νέα τιμή ( $V_{electrode}$ ):

$$V_{electrode} = E_{electrode} \pm |n_{electrode}| \quad (2.32)$$

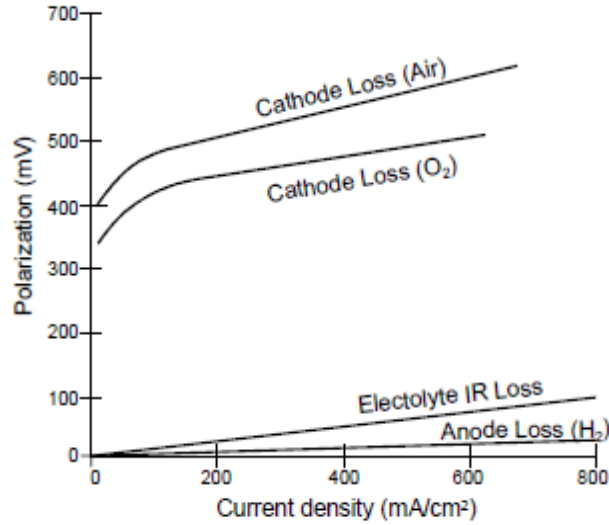
Για την άνοδο:

$$V_{anode} = E_{anode} + |n_{anode}| \quad (2.33)$$

Και για την κάθοδο:

$$V_{cathode} = E_{cathode} - |n_{cathode}| \quad (2.34)$$

Το καθαρό αποτέλεσμα της ροής του ρεύματος σε μια κυψέλη καυσίμου είναι η αύξηση του δυναμικού της ανόδου και η μείωση του δυναμικού της καθόδου, μειώνοντας έτσι την τάση του στοιχείου. Στο Διάγραμμα 6 απεικονίζεται η συμβολή της καθόδου και της ανόδου στην πόλωση σε μια PAFC. Το σημείο αναφοράς (μηδενική πόλωση) είναι υδρογόνο. Αυτά τα διαγράμματα των καμπυλών πόλωσης είναι τυπικά για όλους τύπους κυψελών καυσίμου.



Διάγραμμα 6 - Συμβολή στην πόλωση της ανόδου και της καθόδου

Υπολογίζοντας την τάση της κυψέλης: Η τάση της κυψέλης είναι συνάρτηση του δυναμικού της ανόδου, της καθόδου και της ωμικής πόλωσης:

$$V_{cell} = V_{cathode} - V_{anode} - iR \quad (2.35)$$

Αντικαθιστώντας στην Εξίσωση (2.35) τις (2.33) και (2.34):

$$V_{cell} = E_{cathode} - |n_{cathode}| - (E_{anode} + |n_{anode}|) - iR \quad (2.36) \quad \text{Ή}$$

$$V_{cell} = \Delta E_e - |n_{cathode}| - |n_{anode}| - iR \quad (2.37)$$

Όπου:  $\Delta E_e = E_{cathode} - E_{anode}$ . Η Εξίσωση (2.37) δείχνει ότι η ροή ρεύματος σε μια κυψέλη καυσίμου έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της τάσης της κυψέλης, λόγω των απωλειών του ηλεκτροδίου και της ωμικής πόλωσης. Στόχος των ερευνητών των κυψελών καυσίμου είναι να ελαχιστοποιηθεί η πόλωση, έτσι ώστε το  $V_{cell}$  να πλησιάζει το  $\Delta E_e$ . Αυτός ο στόχος προσεγγίζεται με διάφορες τροποποιήσεις στον σχεδιασμό των κυψελών καυσίμου (βελτίωση της δομής του ηλεκτροδίου, καλύτεροι ηλεκτρο-καταλύτες, πιο αγωγίμος ηλεκτρολύτης, πιο λεπτά δομικά υλικά κλπ.). Για μια κυψέλη καυσίμου δεδομένου σχεδιασμού, είναι δυνατό να βελτιωθεί η απόδοση τροποποιώντας τις συνθήκες λειτουργίας (π.χ., υψηλότερη πίεση αερίου,

υψηλότερη θερμοκρασία, αλλαγή στη σύνθεση του αερίου για να μειωθεί η συγκέντρωση ακαθαρσιών σε αυτό). Ωστόσο, για κάθε τύπο κυψέλης καυσίμου, πρέπει να βρεθεί η «χρυσή τομή» μεταξύ της επίτευξης υψηλότερης απόδοσης λειτουργώντας σε υψηλότερη θερμοκρασία ή πίεση και τα προβλήματα που σχετίζονται με τη σταθερότητα/αντοχή των δομικών στοιχείων της κυψέλης που παρουσιάζονται στις πιο έντονες συνθήκες λειτουργίας.

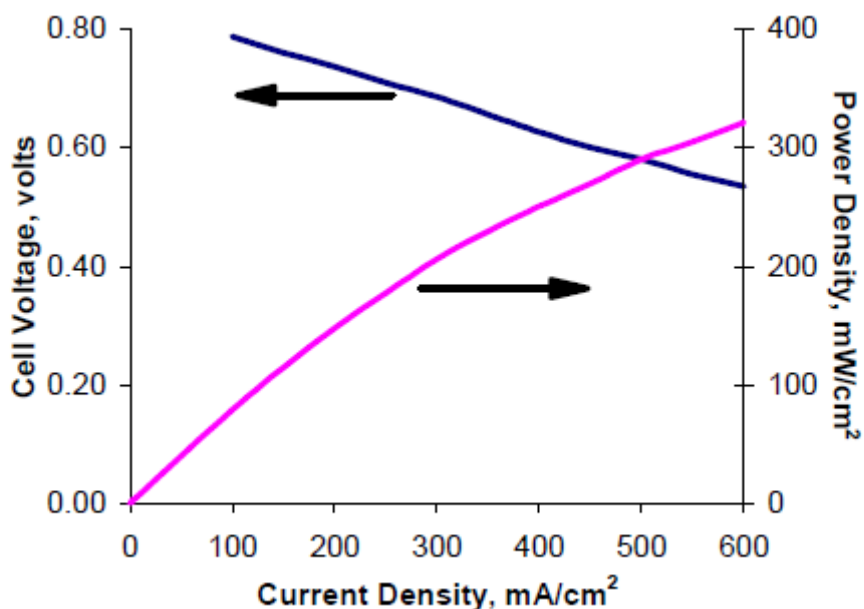
## 2.6 ΜΕΤΑΒΛΗΤΕΣ ΠΟΥ ΚΑΘΟΡΙΖΟΥΝ ΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ

Η απόδοση των κυψελών καυσίμου επηρεάζεται από τις λειτουργικές μεταβλητές (π.χ. θερμοκρασία, πίεση, σύνθεση αερίου, συντελεστής αξιοποίησης αντιδρώντων, πυκνότητα ρεύματος), τον σχεδιασμό της κυψέλης και άλλους παράγοντες (ακαθαρσίες, διάρκεια ζωής) που επηρεάζουν το ιδανικό δυναμικό της κυψέλης και το μέγεθος των απωλειών τάσης που περιγράφονται ανωτέρω. Σε αυτή την ενότητα θα μελετήσουμε την επίδραση στην απόδοση των σημαντικότερων παραμέτρων λειτουργίας.

Πυκνότητα ρεύματος: Οι επιπτώσεις της αύξησης της πυκνότητας ρεύματος στην επίδοση εξετάστηκαν στην προηγούμενη ενότητα που παρουσιάστηκε πως οι απώλειες ενεργοποίησης, οι ωμικές και οι απώλειες συγκέντρωσης προκύπτουν καθώς αυτή μεταβάλλεται. Το Διάγραμμα 7 είναι μία απλοποιημένη απεικόνιση του πώς οι απώλειες αυτές επηρεάζουν το σχήμα της χαρακτηριστικής καμπύλης τάσης-πυκνότητας ρεύματος. Το ρεύμα αρχικά, (απώλειες εκκίνησης) προκαλεί μείωση στην τάση της κυψέλης. Στις υψηλές πυκνότητες ρεύματος, υπάρχει πιθανότητα να μην μπορούν να διαχυθούν αρκετά αντιδρώντα στις θέσεις αντίδρασης (απώλειες συγκέντρωσης) και έτσι μειώνεται απότομα η απόδοση της κυψέλης λόγω της έλλειψης αντιδρώντων. Επίσης, μπορεί να παρατηρηθεί και συναφές πρόβλημα στην διάχυση των προϊόντων της αντίδρασης από τη κυψέλη.

Οι ωμικές απώλειες κυριαρχούν στην κανονική λειτουργία των κυψελών καυσίμου. Αυτές οι απώλειες μπορούν να εκφραστούν ως  $iR$  όπου  $i$  είναι το ρεύμα και  $R$  είναι συνολική αντίσταση της κυψέλης Εξίσωση (2.22). Όπως είναι εμφανές από την εξίσωση, οι ωμικές απώλειες και επομένως και η μεταβολή της τάσης είναι άμεση συνάρτηση του ρεύματος (πυκνότητα ρεύματος πολλαπλασιασμένη με την επιφάνεια της κυψέλης).

Στο Διάγραμμα 7 παρουσιάζεται η βέλτιστη επιλογή του σημείου λειτουργίας. Αν και φαίνεται λογικό να σχεδιάσουμε τη κυψέλη να λειτουργεί στη μέγιστη πυκνότητα ισχύος, που μεγιστοποιείται για υψηλότερης πυκνότητας ρεύμα (δεξιά του σχήματος), ωστόσο, η λειτουργία στις υψηλότερες πυκνότητες ισχύος θα σημαίνει και λειτουργία σε χαμηλότερες τάσεις και κατ'επέκταση και χαμηλότερο βαθμό απόδοσης. Ρυθμίζοντας τη λειτουργία κοντά στο μέγιστο σημείο της πυκνότητας ισχύος, μπορεί να προκληθεί αστάθεια στον έλεγχο, επειδή το σύστημα θα ταλαντεύεται ανάμεσα στις υψηλότερες και χαμηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος γύρω από αυτό το σημείο. Συνήθης πρακτική είναι η κυψέλη να λειτουργεί προς την αριστερή πλευρά του μέγιστου της πυκνότητας ισχύος και σε ένα σημείο που αποδίδει το βέλτιστο συνδυασμό μεταξύ χαμηλού κόστους λειτουργίας (υψηλή απόδοση κυψέλης που συμβαίνει σε υψηλή τάσης και χαμηλή πυκνότητα ρεύματος) και χαμηλού κόστους κεφαλαίου (μικρότερη επιφάνεια κυψέλης που εμφανίζεται σε χαμηλή τάση και υψηλή πυκνότητα ρεύματος). Στην πραγματικότητα, η ακριβής επιλογή του σημείου λειτουργίας εξαρτάται από ένα σύνθετο σύστημα λήψης αποφάσεων, που επιτρέπει στον σχεδιαστή να λάβει υπόψη τις επιπτώσεις της τάσης λειτουργίας και της πυκνότητα ρεύματος για παρασιτική κατανάλωση ενέργειας, τη διαστασιολόγηση των στοιχείων των υποσυστημάτων, τις απαιτήσεις απόρριψης θερμότητας, και άλλες θεωρήσεις του σχεδιασμού του συστήματος.



Διάγραμμα 7 - Σχέση μεταξύ τάσης και ισχύος



Είναι ενδιαφέρον να παρατηρήσουμε ότι η προκύπτουσα χαρακτηριστική παρέχει στην κυψέλη καυσίμου ένα μοναδικό πλεονέκτημα σε σχέση με τις άλλες τεχνολογίες μετατροπής ενέργειας: ο βαθμός απόδοσης των κυψελών καυσίμου αυξάνεται σε συνθήκες λειτουργίας με μερικό φορτίο.<sup>2</sup> Ακόμα κι αν άλλες συνιστώσες του συστήματος κυψελών καυσίμου λειτουργούν με χαμηλότερο βαθμό απόδοσης καθώς το φορτίο του συστήματος μειώνεται, ο συνδυασμός του αυξημένου βαθμού απόδοσης της κυψέλης καυσίμου και του μειωμένου βαθμού απόδοσης των υποστηρικτικών υποσυστημάτων μπορεί να οδηγήσει σε μία μάλλον επίπεδη μεταβολή του συνολικού βαθμού απόδοσης του συστήματος καθώς το φορτίο μειώνεται. Αυτή είναι και η βασική αντίθεση με πολλές θερμικές μηχανές μετατροπής ενέργειας που συνήθως παρατηρείται σημαντική πτώση του βαθμού απόδοσης σε λειτουργία μερικού φορτίου. Αυτό δίνει στο σύστημα κυψελών καυσίμου πλεονέκτημα όσον αφορά το κόστος των καυσίμων για εφαρμογές όπου απαιτείται λειτουργία σε μερικό φορτίο.

Θερμοκρασία και Πίεση: Η επίδραση της θερμοκρασίας και της πίεσης στο ιδανικό δυναμικό (E) μιας κυψέλης καυσίμου μπορεί να αναλυθεί με βάση την μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού του Gibbs με τη θερμοκρασία και τη πίεση.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta S}{nF} \quad (2.38) \text{ H}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T = \frac{-\Delta V}{nF} \quad (2.39)$$

Επειδή η μεταβολή της εντροπίας για την αντίδραση  $H_2/O_2$  είναι αρνητική, το αντιστρεπτό δυναμικό της  $H_2/O_2$  κυψέλης καυσίμου μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας (κατά  $0,84\text{mV}/^\circ\text{C}$ , υποθέτοντας ότι προϊόν αντίδρασης είναι υγρό ύδωρ). Για την ίδια αντίδραση, η μεταβολή του όγκου είναι αρνητική: συνεπώς, το αντιστρεπτό δυναμικό αυξάνεται με την αύξηση της πίεσης (με την τετραγωνική ρίζα της πίεσης, υποθέτοντας ότι η πίεση είναι ίση και στα δύο ηλεκτρόδια).

---

<sup>2</sup> Περιορισμοί μπορεί να μειώσουν το βαθμό λειτουργίας μερικού φορτίου της κυψέλης καυσίμου. Για παράδειγμα, σε μια PAFC περιορίζεται ο βαθμός λειτουργίας περίπου κάτω από  $0,85$  volts, λόγω της εισαγωγής σε μια περιοχή διάβρωσης.

Ωστόσο, η θερμοκρασία έχει ισχυρή επίδραση σε μια σειρά από άλλους παράγοντες:

- Ρυθμός αντίδρασης του ηλεκτροδίου: Συνήθως, οι αντιδράσεις στα ηλεκτρόδια ακολουθούν Arrhenius συμπεριφορά. Κατά συνέπεια, οι απώλειες αυτές μειώνονται εκθετικά με την αύξηση της θερμοκρασίας, συνήθως περισσότερο από ότι απορυθμίζουν την μείωση του ιδανικού δυναμικού. Όσο υψηλότερη είναι η ενέργεια ενεργοποίησης (και επομένως και οι απώλειες) τόσο μεγαλύτερη είναι η επίδραση της θερμοκρασίας.
- Ωμικές απώλειες: Η επίδραση της θερμοκρασίας στην αντίσταση της κυψέλης είναι διαφορετική για τα διάφορα υλικά. Για τα μέταλλα, η αντίσταση συνήθως αυξάνεται με τη θερμοκρασία, ενώ για τα ηλεκτρονικά και ιοντικά αγωγικά κεραμικά μειώνεται εκθετικά (Arrhenius-μορφή). Για υδατικούς ηλεκτρολύτες, η επίδραση είναι περιορισμένη καθώς οι υψηλές θερμοκρασίες μπορούν να οδηγήσουν σε αφυδάτωση του ηλεκτρολύτη (π.χ. PEFC) και σε απώλεια αγωγιμότητας. Ως γενικός κανόνας ισχύει ότι, για υψηλής θερμοκρασίας κυψέλες καυσίμου, το καθαρό αποτέλεσμα είναι μία σημαντική μείωση στην αντίσταση, ενώ για χαμηλής θερμοκρασίας κυψέλες καυσίμου οι επιπτώσεις σε όλο το εύρος λειτουργίας είναι περιορισμένες.

Οι διεργασίες μεταφοράς μάζας δεν επηρεάζονται έντονα από τις μεταβολές της θερμοκρασίας μέσα στα χαρακτηριστικά εύρη λειτουργίας θερμοκρασίας και πίεσης των περισσότερων τύπων κυψελών καυσίμου.

Μια αύξηση στην πίεση λειτουργίας επιφέρει πολλές ευεργετικές επιδράσεις στην απόδοση της κυψέλης καυσίμου, επειδή αυξάνεται η μερική πίεση των αντιδρώντων, η διαλυτότητα του αερίου και ο ρυθμός μεταφοράς μάζας. Επιπλέον, η απώλεια ηλεκτρολυτών λόγω εξάτμισης μειώνεται σε υψηλότερες πιέσεις λειτουργίας. Η αυξημένη πίεση τείνει να αυξήσει τον βαθμό απόδοσης του συστήματος. Ωστόσο, υπάρχουν περιορισμοί, όπως οι πιο λεπτές σωληνώσεις και οι επιπρόσθετη δαπάνη για συμπίεση. Τα οφέλη από την αυξημένη πίεση πρέπει να σταθμίζονται με τα προβλήματα που προκαλούνται στα δομικά υλικά καθώς και με το κόστος της παρασιτικής ενέργειας. Ειδικότερα, υψηλότερες πιέσεις αυξάνουν τα προβλήματα των δομικών υλικών στις MCFC, η διαφορά στην πίεση πρέπει να ελαχιστοποιηθεί για την πρόληψη της διαρροής αερίου αντιδραστήριου μέσω του ηλεκτρολύτη και των σφραγισμάτων, καθώς και η υψηλή πίεση ευνοεί την εναπόθεση ενώσεων άνθρακα και μεθανίου στο καύσιμο αέριο.

Βαθμός αξιοποίησης αντιδραστηρίου και σύνθεση αερίου: Ο βαθμός αξιοποίησης αντιδραστηρίου και η σύνθεση του αερίου έχουν σημαντικές επιπτώσεις στο βαθμό απόδοσης των κυψελών καυσίμου. Είναι προφανές από τις εξισώσεις Nernst στον Πίνακα 4 ότι τα καύσιμα και τα οξειδωτικά αέρια που περιέχουν αντιδρώντα με υψηλότερες μερικές πιέσεις παράγουν υψηλότερη τάση κυψέλης. Ο βαθμός αξιοποίησης ( $U$ ) αναφέρεται στο κλάσμα του συνολικού καυσίμου ή οξειδωτικού που εισάγεται εντός μιας κυψέλης καυσίμου και αυτού που αντιδρά ηλεκτροχημικά. Σε χαμηλής θερμοκρασίας κυψέλες καυσίμου, ο προσδιορισμός του βαθμού αξιοποίησης είναι σχετικά απλός, όταν το  $H_2$  είναι το καύσιμο, επειδή είναι το μόνο που εμπλέκεται ως αντιδρών στην ηλεκτροχημική αντίδραση<sup>3</sup>.

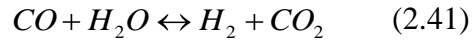
$$U_f = \frac{H_{2,in} - H_{2,out}}{H_{2,in}} = \frac{H_{2,consumed}}{H_{2,in}} \quad (2.40)$$

Όπου:  $H_{2,in}$  και  $H_{2,out}$  είναι οι ρυθμοί ροής του  $H_2$  στην είσοδο και την έξοδο της κυψέλης καυσίμου αντίστοιχα. Ωστόσο, το υδρογόνο μπορεί να καταναλωθεί με διάφορους άλλους τρόπους, όπως με χημική αντίδραση (δηλαδή, με  $O_2$  και συστατικά της κυψέλης) και με διαρροή έξω από την κυψέλη. Τα παραπάνω αυξάνουν το φαινομενικό βαθμό αξιοποίησης του υδρογόνου, χωρίς να συμβάλλει στην ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται από τη κυψέλη καυσίμου. Ένας παρόμοιος τύπος υπολογισμού χρησιμοποιείται για να προσδιοριστεί ο βαθμός αξιοποίησης του οξειδωτικού. Στην κάθοδο της MCFCs, δύο αντιδρώντα αέρια, το  $O_2$  και το  $CO_2$ , χρησιμοποιούνται στην ηλεκτροχημική αντίδραση. Ο βαθμός αξιοποίησης του οξειδωτικού θα πρέπει να βασίζεται στους περιορισμούς του αντιδρώντος. Συχνά το  $O_2$ , το οποίο είναι άμεσα διαθέσιμο από τον ατμοσφαιρικό αέρα, βρίσκεται σε περίσσεια, και το  $CO_2$  είναι το αντιδρών που θέτει τους περιορισμούς.

Ένα σημαντικό πλεονέκτημα των κυψελών καυσίμων υψηλής θερμοκρασίας, όπως οι MCFC είναι η ικανότητά τους να χρησιμοποιούν  $CO$  ως καύσιμο. Η οξείδωση του  $CO$  στην άνοδο σε μια λειτουργική MCFC είναι αργή σε σχέση με την οξείδωση του  $H_2$  στην άνοδο, παρόλα αυτά δεν προτιμάται η άμεση οξείδωση του  $CO$ . Ωστόσο, η αντίδραση μετατόπισης αερίου

---

<sup>3</sup> Υποθέτοντας ότι δεν έχει cross-over ροή το αέριο ή διαρροή εκτός της κυψέλης.



φτάνει γρήγορα σε ισορροπία στην MCFC σε θερμοκρασίες τόσο χαμηλές όσο 650°C (1200°F) για να παραχθεί H<sub>2</sub>. Καθώς το H<sub>2</sub> καταναλώνεται, η αντίδραση οδηγείται προς τα δεξιά, επειδή τόσο το H<sub>2</sub>O όσο και το CO<sub>2</sub> παράγονται σε ίσες ποσότητες στην ανοδική αντίδραση. Λόγω της αντίδρασης διάσπασης ύδατος, ο βαθμός αξιοποίησης καυσίμων σε MCFC μπορεί να υπερβαίνει την τιμή του βαθμού αξιοποίησης του H<sub>2</sub>, με βάση την συγκέντρωση εισόδου H<sub>2</sub>. Για παράδειγμα, για μια σύνθεση αερίου στην άνοδο: 34%H<sub>2</sub>, 22%H<sub>2</sub>O, 13%CO, 18%CO<sub>2</sub>, και 12%N<sub>2</sub>, δηλ. με βαθμό αξιοποίησης καυσίμων 80% (όπου ισοδυναμεί με 110% βαθμό αξιοποίησης H<sub>2</sub>) μπορεί να επιτευχθεί ακόμα και αν αυτό θα απαιτούσε 10% περισσότερο H<sub>2</sub> (σύνολο 37,6%) από ό, τι είναι διαθέσιμο στο αρχικό καύσιμο. Ο υψηλός βαθμός αξιοποίησης του καυσίμου είναι δυνατόν να επιτευχθεί επειδή η αντίδραση διάσπασης ύδατος παρέχει το απαραίτητο πρόσθετο H<sub>2</sub> που οξειδώνεται στην άνοδο. Σε αυτή την περίπτωση, ο βαθμός αξιοποίησης καυσίμου ορίζεται από:

$$U_f = \frac{H_{2,consumed}}{H_{2,in} + CO_{in}} \quad (2.42)$$

όπου το H<sub>2</sub> που καταναλώνεται προέρχεται, από το H<sub>2</sub> που είναι παρόν στην είσοδο της κυψέλης καυσίμου (H<sub>2,in</sub>) και οποιοδήποτε H<sub>2</sub> παράγεται στην κυψέλη καυσίμου από την αντίδραση διάσπασης ύδατος (CO<sub>in</sub>).

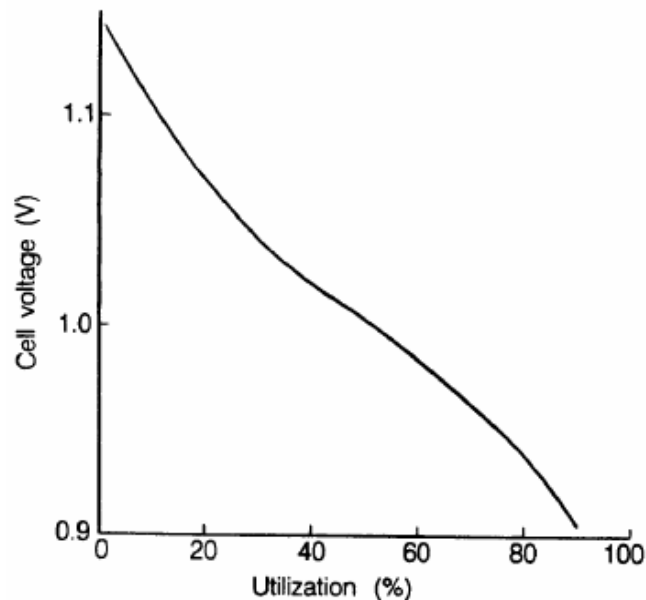
Μεταβολές στην σύνθεση του αερίου μεταξύ της εισόδου και της εξόδου μιας κυψέλης καυσίμου, που προκαλούνται από την ηλεκτροχημική αντίδραση, οδηγούν σε μείωση της τάση της κυψέλης. Αυτή η μείωση της τάσης προκύπτει επειδή η τάση της κυψέλης προσαρμόζεται στο κατώτατο δυναμικό του ηλεκτροδίου και δίνεται από την εξίσωση Nernst για την σύνθεση διάφορων αερίων στην έξοδο των θαλάμων της ανόδου και της καθόδου. Επειδή τα ηλεκτρόδια είναι συνήθως καλοί ηλεκτρονικοί αγωγοί και οι επιφάνειες ισοδυναμικές, η τάση της κυψέλης δεν μπορεί να υπερβαίνει την ελάχιστη (τοπική) τιμή του δυναμικού Nernst. Στην περίπτωση μιας κυψέλης καυσίμου με τη ροή του καυσίμου και οξειδωτικού στην ίδια κατεύθυνση (δηλαδή, συν-ροής), το ελάχιστο δυναμικό Nernst εμφανίζεται στην έξοδο της κυψέλης. Όταν οι ροές

αερίου είναι αντιρροής ή εγκάρσιας ροής, ο προσδιορισμός της θέσης του ελάχιστου δυναμικού δεν είναι απλός.

Η MCFC παρέχει ένα καλό παράδειγμα για να τονίσουμε την επίδραση του βαθμού αξιοποίησης του αντιδρώντος στο δυναμικό του ηλεκτροδίου. Η ανάλυση της σύνθεσης του αερίου στην έξοδο κυψελών καυσίμου ως συνάρτηση του βαθμού αξιοποίησης κατά την άνοδο και την κάθοδο παρουσιάζεται αναλυτικά στη παράγραφο 3.2.3.1. Η εξίσωση Nernst μπορεί να εκφραστεί σε όρους mole του κλάσματος των αερίων ( $X_i$ ) στην έξοδο της κυψέλης καυσίμου:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{X_{H_2} X_{O_2}^{1/2} X_{CO_2,cathode} P^{1/2}}{X_{H_2O,anode} X_{CO_2,anode}} \quad (2.43)$$

όπου το P είναι η πίεση του αερίου. Ο δεύτερος όρος στην δεξιά πλευρά της Εξίσωσης (2.43), ο λεγόμενος Nernst όρος, αντικατοπτρίζει την μεταβολή στο αναστρέψιμο δυναμικό ως μία συνάρτηση του βαθμού αξιοποίησης του αντιδρώντος, τη σύνθεση του αερίου και την πίεση. Το Διάγραμμα 8 απεικονίζει τη μεταβλητότητα του αναστρέψιμου δυναμικού της κυψέλης ως συνάρτηση του βαθμού αξιοποίησης του αντιδρώντος χρησιμοποιώντας την Εξίσωση (2.43).



Διάγραμμα 8 - Η μεταβλητότητα της αναστρέψιμης τάσης της κυψέλης ως συναρτήσει του βαθμού αξιοποίησης του αντιδρώντος

(Βαθμός αξιοποίησης καυσίμου και οξειδωτικού ίσοι σε MCFC στους 650°C και 1atm. Καύσιμο αέριο: 80% $H_2$  / 20% $CO_2$  κορεσμένο με  $H_2O$  στους 25°C: οξειδωτικού αερίου: 60% $CO_2$  / 30% $O_2$  / 10%αδρανή)

Το αναστρέψιμο δυναμικό στο 650°C (1200°F) και πίεση 1 ατμόσφαιρας παρίσταται γραφικώς ως συνάρτηση του βαθμός αξιοποίησης (καυσίμου και οξειδωτικού είναι ίσοι) για την εισαγωγή φυσικού αερίου συνθέσεως 80% $H_2$  / 20% $CO_2$  κεκορεσμένο με  $H_2O$  στους 25°C (77°F) (καύσιμο αέριο)<sup>4</sup> και 60% $CO_2$  / 30% $O_2$  / 10% αδρανή (αέριο οξειδωτικό): η σύνθεση του αερίου και ο βαθμός αξιοποίησης απαριθμούνται στον Πίνακα 6. Να σημειώσουμε ότι η σύνθεση του οξειδωτικού βασίζεται σε ένα αέριο με 2/1 $CO_2$  προς  $O_2$ . Το φυσικό αέριο δεν είναι αντιπροσωπευτικό της εισόδου στην καθόδου ενός αερίου σύγχρονου συστήματος, αλλά χρησιμοποιείται μόνο για επεξηγηματικούς σκοπούς. Τα γραμμομοριακά κλάσματα του  $H_2$  και  $CO$  του καυσίμου αερίου μειώνονται καθώς αυξάνεται βαθμός αξιοποίησης και τα κλάσματα του mole  $H_2O$  και  $CO_2$  δείχνουν την αντίθετη τάση. Κατά την κάθοδο, τα κλάσματα mole του  $O_2$  και  $CO_2$  μειώνονται καθώς αυξάνεται βαθμός αξιοποίησης, διότι και τα δύο καταναλώνονται στην ηλεκτροχημική αντίδραση. Το αναστρέψιμο δυναμικό της κυψέλης που απεικονίζεται στο Διάγραμμα 8 υπολογίζεται από τις συνθέσεις ισορροπίας για την αντίδραση μετατόπισης αερίου ύδατος στην έξοδο της κυψέλης. Μία ανάλυση των δεδομένων στο διάγραμμα δείχνει ότι μια μεταβολή στο βαθμό αξιοποίησης από 20% έως 80% θα προκαλέσει μια μείωση στο αντιστρεπτό δυναμικό περίπου 0.158V. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι όταν μια MCFC λειτουργεί με υψηλό βαθμό αξιοποίησης θα υποστεί μια μεγάλη απώλεια στην τάση λόγω του μεγέθους του όρου Nernst.

Η ανάλυση των Cairns και Liebhafsky [9] για μια κυψέλη καυσίμου  $H_2$ /air δείχνει ότι μεταβολή στην σύνθεση του αερίου που παράγει 60mV μεταβολή στο αντιστρεπτό δυναμικό της κυψέλης σε θερμοκρασία δωματίου αντιστοιχεί σε 300mV μεταβολή στους 1200°C (2192°F). Έτσι, η μεταβολή στην σύνθεση του αερίου είναι πιο σημαντική στις υψηλής θερμοκρασίας κυψέλες καυσίμου.

---

<sup>4</sup> Η σύνθεση στην εισόδο της ανόδου είναι 64,5%  $H_2$ /6,4%  $CO_2$ /13%  $CO$ /16,1%  $H_2O$  μετά την εξισορρόπηση από την αντίδραση μετατόπισης ύδατος-αερίου.

Πίνακας 6 - Σύνθεση του αερίου στην έξοδο ως συνάρτηση του βαθμού αξιοποίησης σε MCFC στους 650°C

Gas	Utilization <sup>a</sup> (%)				
	0	25	50	75	90
<b>Anode<sup>b</sup></b>					
X <sub>H2</sub>	0.645	0.410	0.216	0.089	0.033
X <sub>CO2</sub>	0.064	0.139	0.262	0.375	0.436
X <sub>CO</sub>	0.130	0.078	0.063	0.033	0.013
X <sub>H2O</sub>	0.161	0.378	0.458	0.502	0.519
<b>Cathode<sup>c</sup></b>					
X <sub>CO2</sub>	0.600	0.581	0.545	0.461	0.316
X <sub>O2</sub>	0.300	0.290	0.273	0.231	0.158

<sup>a</sup> : ίδιος ο βαθμός αξιοποίησης καυσίμων και οξειδωτικών. Οι συνθέσεις αερίου που αναφέρονται είναι σε κλάσματα mole.

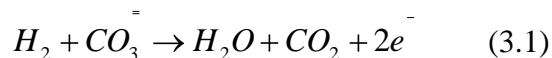
<sup>b</sup> : 80%H<sub>2</sub> / 20%CO<sub>2</sub> κορεσμένο με H<sub>2</sub>O στους 25°C. Οι συνθέσεις αερίου καυσίμου είναι βασισμένες στις συνθέσεις ισορροπίας της διάσπασης ύδατος

<sup>c</sup> : 30% O<sub>2</sub> / 60% CO<sub>2</sub> / 10% αδρανές αέριο. Το φυσικό αέριο δεν είναι αντιπροσωπευτικό μιας σύγχρονης εισόδου καθόδου του συστήματος, αλλά χρησιμοποιείται μόνο για επεξηγηματικούς σκοπούς.

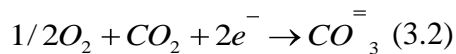
### 3. ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΤΗΓΜΕΝΩΝ ΚΑΡΒΙΔΙΩΝ (MOLTEN CARBONATE FUEL CELL)

Η κυψέλη καυσίμου τηγμένων καρβιδίων (Molten Carbonate Fuel Cell - MCFC) λειτουργεί σε θερμοκρασία περίπου 650°C. Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας είναι απαραίτητη για να επιτευχθεί επαρκής αγωγιμότητα του ανθρακικού ηλεκτρολύτη, και επιτρέπει τη χρήση χαμηλού κόστους μετάλλων στα δομικά στοιχεία της κυψέλης καυσίμου. Ένα πλεονέκτημα που συνδέεται με την υψηλή θερμοκρασία είναι ότι για τις διαδικασίες ηλεκτροχημικής οξείδωσης και αναγωγής δεν απαιτούνται καταλύτες ευγενών μετάλλων. Οι κυψέλες καυσίμου MCFC αναπτύσσονται κυρίως για εφαρμογές με φυσικό αέριο και καύσιμα με βάση τον άνθρακα και χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις, για ηλεκτροδότηση, και σε στρατιωτικές εφαρμογές.<sup>5</sup> Επί του παρόντος, μια μόνο βιομηχανική εταιρεία επιδιώκει ενεργά την εμπορευματοποίηση των MCFC στις ΗΠΑ, η FuelCell Energy (FCE), στην Ευρώπη και στην Ιαπωνία υπάρχει τουλάχιστον ένας διανομέας αυτής της τεχνολογίας: MTU Friedrichshafen, Ansaldo (Ιταλία), και Ishikawajima-Harima Heavy Industries (Ιαπωνία).

Το Σχήμα 3.1 απεικονίζει την λειτουργία της MCFC. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις του μισού κυττάρου<sup>6</sup> είναι:



στην άνοδο και



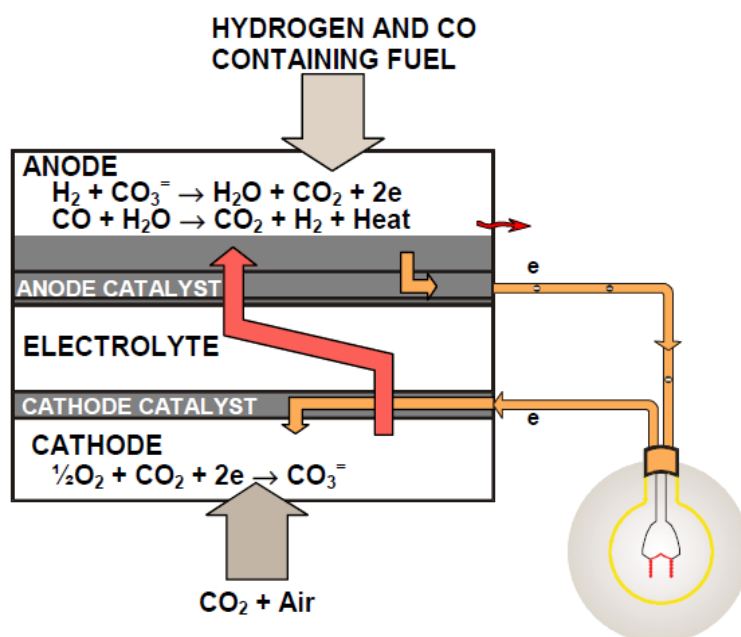
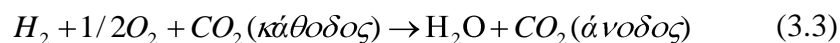
στην κάθοδο. Η συνολική αντίδραση της κυψέλης:

---

<sup>5</sup> Οι MCFCs λειτουργούν πιο αποτελεσματικά με το CO<sub>2</sub> να περιέχει βιο-καύσιμα αέρια. Η απώλεια απόδοσης στην άνοδο λόγω της αραίωσης των καυσίμων αντισταθμίζεται από τη βελτίωση της επίδοσης της καθόδου γεγονός που προκύπτει από τον εμπλουτισμό του CO<sub>2</sub>.

<sup>6</sup> Το CO δε χρησιμοποιείται άμεσα στην ηλεκτροχημική οξείδωση, αλλά παράγει επιπλέον H<sub>2</sub> όταν συνδυάζεται με το νερό στην αντίδραση διάσπασης ύδατος.





Σχήμα 8 - Αρχή Λειτουργίας της MCFC

Εκτός από την αντίδραση που περιλαμβάνει το  $H_2$  και το  $O_2$  για την παραγωγή  $H_2O$ , η Εξίσωση (3.3) δείχνει και την μεταφορά του  $CO_2$  από το αέριο ρεύμα στην κάθοδο στο αέριο ρεύμα της ανόδου μέσω του ιόντος του  $CO_3^-$ , με 1mole  $CO_2$  να μεταφέρεται μαζί με δύο Faradays φόρτιση, ή 2grammoles ηλεκτρονίων. Το αναστρέψιμο δυναμικό για μια MCFC, λαμβάνοντας υπόψη την μεταφορά του  $CO_2$ , δίνεται από την εξίσωση:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{CO_2,c}}{P_{CO_2,a}} \quad (3.4)$$

όπου οι δείκτες <sub>a</sub> και <sub>c</sub> αναφέρονται στην άνοδο και στην κάθοδο, αντίστοιχα. Όταν οι μερικές πιέσεις του  $CO_2$  είναι ίσες κατά την άνοδο και την κάθοδο και ο ηλεκτρολύτης είναι αναλλοίωτος, το δυναμικό της κυψέλης εξαρτάται μόνο από τις μερικές πιέσεις του  $H_2$ , του  $O_2$ , και του  $H_2O$ . Τυπικά, οι μερικές πιέσεις του  $CO_2$  είναι διαφορετικές στα δύο ηλεκτρόδια και το δυναμικό της κυψέλης επηρεάζεται αναλόγως.

Η ανάγκη παροχής CO<sub>2</sub> στην κάθοδο, απαιτεί κάποια συστήματα που είτε: 1) θα μεταφέρουν το CO<sub>2</sub> από την έξοδο της ανόδου στο αέριο εισόδου της καθόδου («συσκευή μεταφοράς CO<sub>2</sub>»), 2) θα παράγουν CO<sub>2</sub> με την καύση των καυσαερίων της ανόδου το οποίο αναμιγνύεται απευθείας με το αέριο εισόδου στην κάθοδο, ή 3) θα περέχουν CO<sub>2</sub> από μια εναλλακτική πηγή. Είναι συνήθης πρακτική σε μια MCFC το CO<sub>2</sub> που παράγεται στην άνοδο (δεξιά πλευρά της Εξίσωσης 3.1) να δρομολογείται (εξωτερικά στη κυψέλη) προς την κάθοδο (αριστερή πλευρά της Εξίσωσης 3.2).

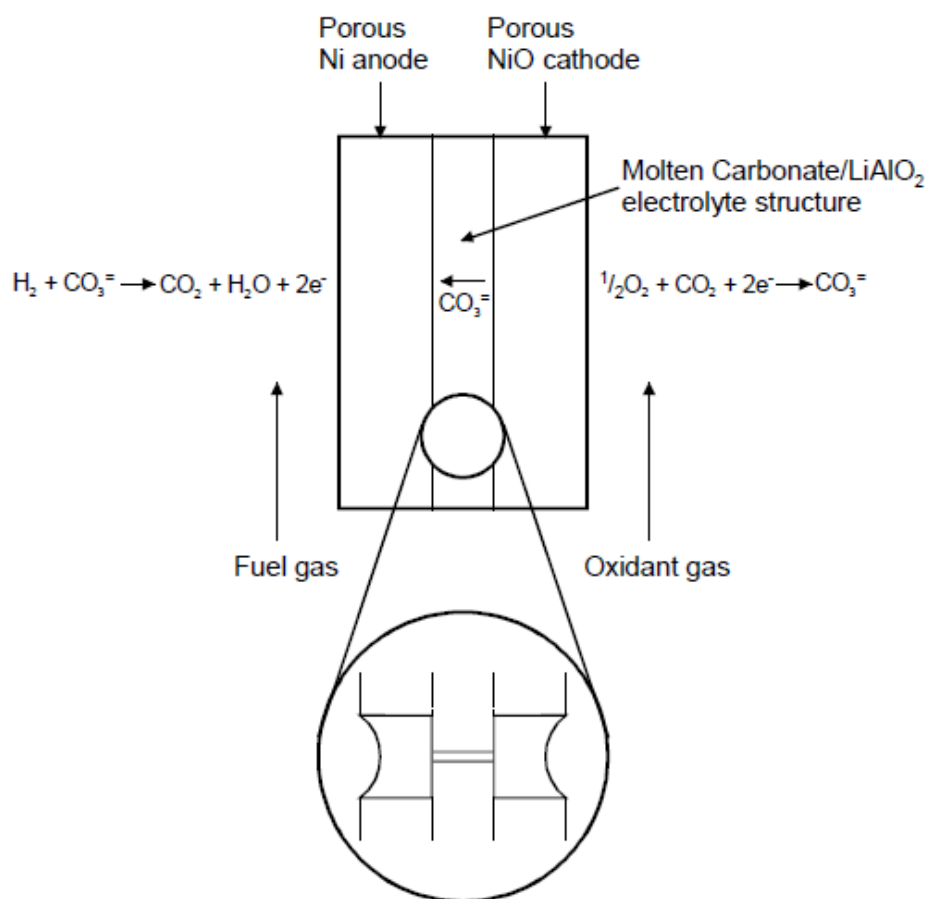
Η υψηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας της MCFC παρέχει τη δυνατότητα να επιτύχουν υψηλότερο συνολικό βαθμό απόδοσης του συστήματος (δυνατότητα για τα ποσά θερμότητας κάτω των 7.500Btu/kWh) και μεγαλύτερη ευελιξία στη χρήση των διαθέσιμων καυσίμων. Από την άλλη πλευρά, η υψηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας προκαλεί: σοβαρά προβλήματα στην σταθερότητα, διάβρωση και μείωση της διάρκειας ωφέλιμης ζωής των εξαρτημάτων της κυψέλης εξαιτίας των δυσμενών συνθηκών που προκαλούνται από τον τηγμένο ανθρακικό ηλεκτρολύτη. Έτσι, απαιτείται μια διαφορετική προσέγγιση για την δημιουργία μιας σταθερής διεπαφής ηλεκτρολύτη/αερίου στα πορώδη ηλεκτρόδια μιας MCFC και αυτό απεικονίζεται σχηματικά στο Σχήμα 9. Στην MCFC η «εγκατάσταση» του ηλεκτρολύτη στα πορώδη ηλεκτρόδια για τη δημιουργία του διεπιφανειακού ορίου εξαρτάται από την ισορροπία των πιέσεων. [9][11][12] Σε θερμοδυναμική ισορροπία, οι διάμετροι των μεγαλύτερων «πλημμυρισμένων» πόρων στα πορώδη συστατικά συνδέονται με την εξίσωση:

$$\frac{\gamma_c \cos \theta_c}{D_c} = \frac{\gamma_e \cos \theta_e}{D_e} = \frac{\gamma_a \cos \theta_a}{D_a} \quad (3.5)$$

Όπου:  $\gamma$  είναι η επιφανειακή τάση,  $\theta$  είναι η γωνία επαφής του ηλεκτρολύτη,  $D$  είναι η διάμετρος του πόρου και οι δείκτες  $a$ ,  $c$ , και  $e$  αναφέρονται στην άνοδο, κάθοδο και στην μήτρα των ηλεκτρολυτών αντιστοίχως. Με τον συντονισμό των σωστών διαμέτρων των πόρων στα ηλεκτρόδια με αυτές της μήτρας του ηλεκτρολύτη, η οποία περιέχει μικρότερους πόρους, η κατανομή του ηλεκτρολύτη απεικονίζεται στο Σχήμα 9. Αυτή η διάταξη επιτρέπει στην μήτρα του ηλεκτρολύτη να παραμείνει εντελώς γεμάτη με τετηγμένο ανθρακικό, ενώ τα πορώδη ηλεκτρόδια να γεμίσουν μερικώς, ανάλογα με το μέγεθος των πόρων διανομής. Σύμφωνα με το μοντέλο που απεικονίζεται στο Σχήμα 9 και περιγράφεται από την Εξίσωση (3.5), η

περιεκτικότητα ηλεκτρολυτών σε καθένα από τα πορώδη συστατικά θα καθορίζεται από την ισορροπία του μέγεθος ( $\langle D \rangle$ ) του πόρου στην εν λόγω συνιστώσα: πόροι μικρότεροι από  $\langle D \rangle$  θα γεμίσουν με ηλεκτρολύτη και οι πόροι μεγαλύτεροι από  $\langle D \rangle$  θα παραμείνουν κενοί. Μια λογική εκτίμηση της κατανομής του όγκου των ηλεκτρολυτών στα διάφορα συστατικά λαμβάνεται από τις καμπύλες μετρούμενου όγκου διανομής πόρου και την παραπάνω σχέση για το  $D$ . [9][11]

Η διαχείριση του ηλεκτρολύτη, δηλαδή, ο έλεγχος πάνω από την βέλτιστη κατανομή του τηγμένου ανθρακικού ηλεκτρολύτη στα διάφορα συστατικά, είναι κρίσιμης σημασίας για την επίτευξη υψηλής απόδοσης και την αντοχή μιας MCFC. Διάφορες διεργασίες που συμβάλλουν στην αναδιανομή του τηγμένου ανθρακικού σε μια MCFC περιγράφονται στο έργο των Maru, [13] και Kunz. [14]



Σχήμα 9 - Δυναμική ισορροπία σε πορώδη στοιχεία μιας MCFC (Τα πορώδη ηλεκτρόδια απεικονίζονται με πόρους που καλύπτονται από ένα λεπτό φιλμ ηλεκτρολύτη)

### 3.1. ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΗΣ ΚΥΨΕΛΗΣ

#### 3.1.1. ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ STATE-OF-THE-ART

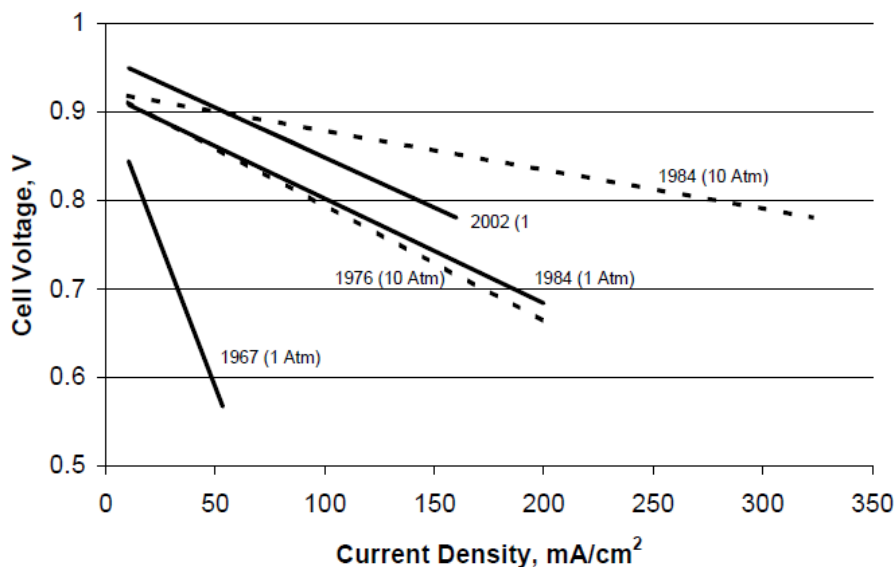
Τα στοιχεία του Πίνακα 7 παρέχουν ένα χρονολόγιο της εξέλιξης της τεχνολογίας MCFC. Στα μέσα της δεκαετίας του 1960, τα υλικά ηλεκτροδίου ήταν πολύτιμα μέταλλα, σε πολλές περιπτώσεις, αλλά η τεχνολογία σύντομα εξελίχθηκε για να χρησιμοποιηθούν κράματα με βάση το Νί στην άνοδο και οξειδία στην κάθοδο. Από τα μέσα της δεκαετίας του 1970, τα υλικά των ηλεκτροδίων και των ηλεκτρολυτών (τηγμένο ανθρακικό/LiAlO<sub>2</sub>) έχουν παραμείνει ουσιαστικά αμετάβλητα. Μια σημαντική εξέλιξη στη δεκαετία του 1980 ήταν η εξέλιξη στην κατασκευή της δομής του ηλεκτρολύτη. Σημαντική συμβολή στην εξέλιξη και την ανάπτυξη των συστατικών μιας MCFC είχαν οι Maru, [15][16] Petri και Benjamin [17], και Selman [18]. Κατά τα τελευταία 28 χρόνια, η απόδοση των μοναδιαίων κυψελών έχει βελτιωθεί από περίπου 10mW/cm<sup>2</sup> σε >150mW/cm<sup>2</sup>. Κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1980, τόσο η απόδοση όσο και η αντοχή των MCFC έχει βελτιωθεί δραματικά. Τα δεδομένα στο Διάγραμμα 9 απεικονίζουν την πρόοδο που έχει στην απόδοση, καθώς και στην τάση των μικρών στοιβών στους 650°C. Αρκετοί ερευνητές των MCFC έχουν παράγει συστοιχίες με περιοχές κυττάρων μέχρι 1m<sup>2</sup>.

Πίνακας 7 - Εξέλιξη των συστατικών μιας κυψέλης της τεχνολογίας MCFC

Component	Ca. 1965	Ca. 1975	Current Status
Anode	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pt, Pd, or Ni</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ni-10 Cr</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ni-Cr/Ni-Al/Ni-Al-Cr</li> <li>• 3-6 <math>\mu\text{m}</math> pore size</li> <li>• 45 to 70 percent initial porosity</li> <li>• 0.20 to .5 mm thickness</li> <li>• 0.1 to1 <math>\text{m}^2/\text{g}</math></li> </ul>
Cathode	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{Ag}_2\text{O}</math> or lithiated NiO</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• lithiated NiO</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• lithiated NiO-MgO</li> <li>• 7 to15 <math>\mu\text{m}</math> pore size</li> <li>• 70 to 80 percent initial porosity</li> <li>• 60 to 65 percent after lithiation and oxidation</li> <li>• 0.5 to 1 mm thickness</li> <li>• 0.5 <math>\text{m}^2/\text{g}</math></li> </ul>
Electrolyte Support	<ul style="list-style-type: none"> <li>• MgO</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• mixture of <math>\alpha</math>-, <math>\beta</math>-, and <math>\gamma</math>-<math>\text{LiAlO}_2</math></li> <li>• 10 to 20 <math>\text{m}^2/\text{g}</math></li> <li>• 1.8 mm thickness</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\gamma</math>-<math>\text{LiAlO}_2</math>, <math>\alpha</math>-<math>\text{LiAlO}_2</math></li> <li>• 0.1 to12 <math>\text{m}^2/\text{g}</math></li> <li>• 0.5 to1 mm thickness</li> </ul>
Electrolyte <sup>a</sup> (wt percent)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 52 Li-48 Na</li> <li>• 43.5 Li-31.5 Na-25 K</li> <li>• "paste"</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 62 Li-38 K</li> <li>• hot press "tile"</li> <li>• 1.8 mm thickness</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 62 Li-38 K</li> <li>• 60 Li-40 Na</li> <li>• 51 Li-48 Na</li> <li>• tape cast</li> <li>• 0.5 to1 mm thickness</li> </ul>

<sup>a</sup> - % mole του αλκαλικού ανθρακικού άλατος.

Λεπτομέριες για την άνοδο και την κάθοδο ελήφθησαν από αναφορές [15], [19] και [20].



Διάγραμμα 9 - Πρόοδος στην απόδοση των MFCs για αναμορφωμένο φυσικό αέριο και αέρα[21][22]

Η συμβατική μέθοδος για την κατασκευή του ηλεκτρολύτη μέχρι περίπου το 1980, ήταν το εν θερμώ πρεσσάρισμα (περίπου 5.000psi) μειγμάτων  $\text{LiAlO}_2$  και ανθρακικών αλάτων (συνήθως >50% κατ'όγκο σε υγρή κατάσταση) σε θερμοκρασίες ελαφρά κάτω από το σημείο τήξης του ανθρακικού άλατος (π.χ.  $490^\circ\text{C}$  για ηλεκτρολύτη που περιέχει  $62\text{mol Li}_2\text{CO}_3 - 38\text{mol K}_2\text{CO}_3$ ). Αυτές οι δομές ηλεκτρολυτών (που ονομάζονται επίσης «πλακίδια ηλεκτρολυτών») είναι σχετικά παχείς (1 έως 2mm) και είναι δύσκολο να παραχθούν σε μεγάλα μεγέθη<sup>7</sup>**Σφάλμα! Το αρχείο ροέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.** δεδομένου ότι απαιτούνται μεγάλες πρέσες και ανάλογα εργαλεία. Οι δομές ηλεκτρολύτη που παράγονται με την συγκεκριμένη διεργασία χαρακτηρίζονται από 1) κενούς χώρους (<5 πορώδες), 2) κακή ομοιομορφία της μικροδομής, 3) γενικά κακή μηχανική αντοχή, και 4) μεγάλη πτώση  $iR$ . Για να ξεπεραστούν αυτά τα μειονεκτήματα αναπτύχθηκαν εναλλακτικές διαδικασίες κατασκευής της δομής (πιο λεπτής) του ηλεκτρολύτη όπως: χύτευση ταινίας [16] και ηλεκτροφορητική εναπόθεση.[23] Η μεγαλύτερη επιτυχία μέχρι σήμερα με μία εναλλακτική μέθοδο έχει αναφερθεί στην χύτευση ταινίας, η οποία είναι μια κοινή τεχνική επεξεργασίας που χρησιμοποιείται από τη βιομηχανία κεραμικών. Αυτή η

<sup>7</sup> Το μεγαλύτερο πλακάκι ηλεκτρολύτη που παράγεται με την συγκεκριμένη διεργασία έχει περίπου  $1,5\text{m}^2$  επιφάνεια. [16]

διαδικασία περιλαμβάνει την διασπορά της κεραμικής σκόνης μέσα σε ένα διαλύτη<sup>8</sup> που περιέχει διαλυμένο συνδετικό (συνήθως μία οργανική ένωση), πλαστικοποιητές και πρόσθετα για να δώσει την κατάλληλη ροή ολίσθησης. Το μείγμα ρέει πάνω σε ένα κινούμενο ομαλό υπόστρωμα και το επιθυμητό πάχος επιτυγχάνεται με την χρήση των ανάλογων εργαλείων. Μετά την ξήρανση του μείγματος, η «πράσινη» δομή συναρμολογείται στην κυψέλη καυσίμου, όπου το οργανικό συνδετικό υλικό απομακρύνεται με θερμική αποσύνθεση και η απορρόφηση των ανθρακικών αλκαλίων στην κεραμική δομή εμφανίζεται κατά την εκκίνηση της λειτουργίας της κυψέλης.

Η χύτευση ταινίας και η ηλεκτροφορητική εναπόθεση μπορούν να παράξουν λεπτές δομές ηλεκτρολυτών (0,25 - 0,5mm) και επιδέχονται περετέρω ανάπτυξης. Η ωμική αντίσταση ενός ηλεκτρολύτη<sup>9</sup> και η προκύπτουσα ωμική πόλωση έχουν μεγάλη επίδραση στην τάση λειτουργίας της MCFC. [24] Η FCE έχει δηλώσει ότι η μήτρα ηλεκτρολύτη περιλαμβάνει 70% της ωμικής απώλειας [25] της κυψέλης. Σε μια πυκνότητα ρεύματος 160mA/cm<sup>2</sup>, η πτώση τάσης ( $\Delta V_{ohm}$ ) ενός 0,18cm πάχους ηλεκτρολύτη, με μια συγκεκριμένη αγωγιμότητα  $\sim 0.3/\text{ohm-cm}$  στους 650°C, υπακούει την σχέση [24]:

$$\Delta V_{ohm} (V) = 0.5t \quad (3.6)$$

όπου  $\Delta V_{ohm}$  είναι σε volts και t είναι το πάχος σε cm. Πρόσφατα στοιχεία επιβεβαιώνουν αυτό το αποτέλεσμα [24]. Με αυτή την εξίσωση, είναι προφανές ότι μια κυψέλη καυσίμου με έναν ηλεκτρολύτη των 0,25cm πάχους θα λειτουργεί σε τάση που είναι 35mV υψηλότερη από εκείνη μιας πανομοιότυπης κυψέλης με έναν ηλεκτρολύτη των 0,18cm πάχους, λόγω των χαμηλότερων ωμικών απωλειών. Έτσι, υπάρχει ένα ισχυρό κίνητρο για την κατασκευή λεπτότερων ηλεκτρολυτών για τη βελτίωση της επίδοσης των κυψελών.

Η σύνθεση του ηλεκτρολύτη επηρεάζει την απόδοση και την αντοχή των MCFCs με διάφορους τρόπους. Η υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα και ως εκ τούτου η χαμηλότερη ωμική πόλωση,

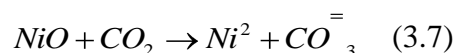
---

<sup>8</sup> Χρησιμοποιείται οργανικός διαλύτης επειδή το  $\text{LiAlO}_2$  καθώς ολισθαίνει κουπόνι αντιδρά με το  $\text{H}_2\text{O}$

<sup>9</sup> Η δομή του ηλεκτρολύτη που περιέχει 45% κ.β.  $\text{LiAlO}_2$  και 55% κ.β. τετηγμένο ανθρακικό (62 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  - 38mol%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) και έχει ειδική αγωγιμότητα στους 650°C, περίπου το 1/3 της καθαρής ανθρακικής φάσης. [24]

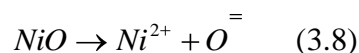
επιτυγχάνεται με πλούσιους σε Li ηλεκτρολύτες λόγω της σχετικής υψηλής ιοντικής αγωγιμότητας του  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  σε σύγκριση με εκείνη του  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  και του  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Ωστόσο, η διαλυτότητα και η διάχυση του αερίου είναι χαμηλότερη και η διάβρωση είναι ταχύτερη σε ηλεκτρολύτες από  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

Τα μεγάλα ζητήματα σε ανόδους με βάση το Ni και καθόδους από NiO είναι η δομική σταθερότητα και η διάλυση του NiO, αντίστοιχα. [17] Η πυροσυσσωμάτωση και η μηχανική παραμόρφωση της πορώδους ανόδου από Ni υπό θλιπτικό φορτίο οδηγεί σε μείωση της απόδοσης λόγω της ανακατανομής του ηλεκτρολύτη σε μια MCFC συστοιχία. Η διάλυση του NiO σε ηλεκτρολύτη τηγμένου ανθρακικού έγινε εμφανής όταν χρησιμοποιήθηκαν λεπτοδομές ηλεκτρολυτών. Παρά τη χαμηλή διαλυτότητα του NiO σε ηλεκτρολύτες ανθρακικού (~ 10ppm), Ni ιόντα διαχέονται στον ηλεκτρολύτη προς την άνοδο. Η καθίζηση του Ni παρέχει μια δίοδο για τα ιόντα Ni και προωθεί έτσι την διάχυση του διαλυμένου Ni από την κάθοδο. Αυτό το φαινόμενο γίνεται χειρότερο σε υψηλές μερικές πιέσεις  $\text{CO}_2$ . [26][27]



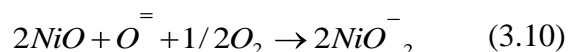
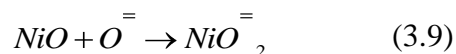
Η διάλυση του NiO έχει συσχετιστεί με τις ιδιότητες οξέος / βάσεως του τηγμένου ανθρακικού άλατος.

Η βασικότητα του τηγμένου ανθρακικού ορίζεται ως ίση με  $-\log(\text{O}^= \text{ δραστηριότητα})$  ή  $-\log a_{\text{M}_2\text{O}}$ , όπου  $a$  είναι η δραστηριότητα του αλκαλικού  $\text{M}_2\text{O}$  οξειδίου μετάλλου. Με βάση τον ορισμό αυτό, τα όξινα οξείδια σχετίζονται με τα ανθρακικά άλατα (π.χ.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) που δεν διασπώνται στο  $\text{M}_2\text{O}$  και τα βασικά οξείδια σχηματίζονται από υψηλού βαθμού διάσπασης ανθρακικών αλάτων (π.χ.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). Η διαλυτότητα του NiO σε ανθρακικά τήγματα δείχνει μια σαφή εξάρτηση από την οξύτητα / βασικότητα του τήγματος. [28][29] Σε σχετικά όξινα τήγματα, η διάλυση του NiO μπορεί να εκφράζεται από:



Σε βασικά τήγματα, το NiO αντιδρά με το  $\text{O}^=$  και παράγουν μία από τις δύο μορφές των νικελικών ιόντων:





Η όξινη διάλυση αντιπροσωπεύεται από μια ευθεία γραμμή με κλίση 1 και η διαλυτότητα του NiO μειώνεται με την αύξηση του  $a_{M2O}$ . Η βασική διάλυση αντιπροσωπεύεται από μία ευθεία γραμμή με κλίση είτε -1 είτε  $-1/2$ , που αντιστοιχούν στις Εξισώσεις (3.9) και (3.10), αντίστοιχα. Η μερική πίεση του CO<sub>2</sub> είναι μια σημαντική παράμετρος στην διάλυση του ανθρακικού NiO σε τήγματα επειδή η βασικότητα είναι ευθέως ανάλογη προς το  $\log P_{CO_2}$ . Μια MCFC συνήθως λειτουργεί με τετηγμένο ανθρακικό ηλεκτρολύτη που είναι όξινος.

Με βάση τα αποτελέσματα δοκιμών 12.000h λειτουργίας μιας πλήρους μεγέθους συστοιχίας, η FCE πιστεύει ότι η διάλυση του Ni και η επακόλουθη καταβύθιση δεν αποτελεί ζήτημα για την επιθυμητή διάρκεια ζωής (40.000h) ή (5yr) [30] σε ατμοσφαιρική πίεση. Αλλά σε πίεση 10atm, μόνο περίπου 5.000 έως 10.000 ώρες λειτουργίας μπορεί να είναι εφικτές με τις διαθέσιμες σήμερα καθόδους από NiO. [31] Η διαλυτότητα του NiO σε τηγμένο ανθρακικό περιπλέκεται από την εξάρτησή της από διάφορες παραμέτρους: τη σύνθεση του ανθρακικού, την μερική πίεση του H<sub>2</sub>O, τη μερική πίεση του CO<sub>2</sub>, και τη θερμοκρασία. Για παράδειγμα, οι μετρήσεις της διάλυσης του NiO από τον Kaun [32] δείχνουν ότι η διαλυτότητα επηρεάζεται από την αλλαγή της σύνθεσης του ηλεκτρολύτη: μία κατώτερη διαλυτότητα λαμβάνεται με ηλεκτρολύτη από Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> που περιέχει λιγότερο Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (δηλαδή, χαμηλότερη διαλυτότητα σε 38mol Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - 62mol K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> από ό, τι σε 62mol Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - 38mol K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> στους 650°C). Ωστόσο, η διαλυτότητα του Ni αυξάνεται στον ηλεκτρολύτη με 38mol Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> όταν η θερμοκρασία μειώνεται, ενώ η αντίθετη τάση παρατηρείται στον ηλεκτρολύτη με 62mol Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Άλλη μελέτη που αναφέρθηκε από τον Appleby [33] δείχνει ότι η διαλυτότητα του Ni μειώνεται από 9 σε 2ppm με την αύξηση της συγκέντρωσης του Li στο Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> από 62 σε 75% κατά βάρος και μια χαμηλότερη διαλυτότητα λαμβάνεται σε 60mol% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - 40 mol% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> στους 650°C.

Οι διπολικές πλάκες που χρησιμοποιούνται στις συστοιχίες των MCFC συνήθως κατασκευάζονται από λεπτά (~ 15mil) φύλλα ενός κράματος (π.χ. Incoloy 825, 310S ή 316L ανοξειδωτο χάλυβα) που είναι επικαλυμμένα στη μία πλευρά (δηλαδή, η πλευρά που εκτίθεται

στα αέρια στο διαμέρισμα της ανόδου), με ένα στρώμα από Ni. Το στρώμα Ni είναι σταθερό και παρέχει μια αγωγίμη επιφανειακή επίστρωση με χαμηλή αντίσταση επαφής. Στο έργο του Pigeaud, περιγράφονται προσεγγίσεις για την παράκαμψη των προβλημάτων που σχετίζονται με διαρροές αερίου και διάβρωση των διπολικών πλακών. [34] Η διάβρωση μπορεί να ξεπεραστεί σε μεγάλο βαθμό με την επικάλυψη (πάχους περίπου 50μm) των ευάλωτων σημείων της διπολικής πλάκας. Για παράδειγμα <sup>10</sup>, η βρεχόμενη περιοχή στην πλευρά της ανόδου υπόκειται σε υψηλή κλίση χημικού δυναμικού λόγω του καυσίμου αερίου στο εσωτερικό της κυψέλης και της θερμοκρασίας περιβάλλοντος (συνήθως αέρας) στο εξωτερικό της κυψέλης, η οποία προάγει τη διάβρωση (περίπου δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από ό,τι στην βρεχόμενη επιφάνεια της καθόδου [35]). Ο Donado, κάνει μια γενική παρουσίαση σχετικά με τη διάβρωση στην βρεχόμενη περιοχή της MCFC. [36] Μια λεπτή επίστρωση αλουμινίου στην βρεχόμενη περιοχή μιας διπολικής πλάκας παρέχει προστασία από διάβρωση σχηματίζοντας ένα προστατευτικό στρώμα από LiAlO<sub>2</sub> μετά την αντίδραση του Al με το Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. [37] Ένα τέτοιο προστατευτικό στρώμα δεν θα ήταν χρήσιμο σε περιοχές της διπολικής πλάκας που πρέπει να επιτρέπεται η ηλεκτρονική αγωγιμότητα επειδή το LiAlO<sub>2</sub> είναι μονωτικό υλικό.

Μια πυκνή και ηλεκτρονικά μονωτική στρώση LiAlO<sub>2</sub> δεν είναι κατάλληλη για την προστασία από διάβρωση στους συλλέκτες ρεύματος, επειδή τα συστατικά αυτά πρέπει να παραμένουν ηλεκτρικώς αγωγίμα. Τα τυπικά υλικά που χρησιμοποιούνται για την εφαρμογή αυτή είναι από ανοξείδωτο χάλυβα 316 και από ανοξείδωτους χάλυβες επιμεταλλωμένους με Ni. Ωστόσο, απαιτούνται υλικά με καλύτερη αντοχή στη διάβρωση για τη μακροπρόθεσμη λειτουργία των MCFC. Η έρευνα συνεχίζεται για την κατανόηση των διαδικασιών της διάβρωσης των υψηλής θερμοκρασίας κραμάτων τηγμένου ανθρακικού άλατος [37][38] και για τον εντοπισμό βελτιωμένων κραμάτων [39] για MCFC. Σε δοκιμές διάβρωσης ο ανοξείδωτος χάλυβας, όπως ο 310 και ο 446 έχουν αποδείξει καλύτερη αντίσταση στη διάβρωση από ότι ο 316.

---

<sup>10</sup> Η περιοχή επαφής μεταξύ της εξωτερικής ακμής της διπολικής πλάκας και του ηλεκτρολύτη εμποδίζει την διαρροή αερίου από την άνοδο και την κάθοδο. Το στεγανοποιητικό αερίου σχηματίζεται με συμπίεση την περιοχής επαφής μεταξύ του ηλεκτρολύτη και της διπολικής πλάκας έτσι ώστε το υγρό φιλμ λειωμένου ανθρακικού σε λειτουργικές θερμοκρασίες να μην επιτρέψει στο αέριο να διεισδύσει μέσα.

### 3.1.2. ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΕΞΑΘΗΜΑΤΩΝ

Τα συστατικά των MCFC περιορίζονται από διάφορους τεχνικούς λόγους [40], ιδίως εκείνων που περιγράφονται στην *Ενότητα 3.1.1*. Ακόμα κι αν οι σημερινές προσεγγίσεις λειτουργούν σωστά σε πλήρους μεγέθους κυψέλες σε ατμοσφαιρική πίεση, η έρευνα ασχολείται με εναλλακτικά υλικά της καθόδου και του ηλεκτρολύτη, βελτίωση της απόδοσης, παράταση της ζωής πέρα από το στόχο εμπορευματοποίησης των πέντε ετών και μείωση του κόστους [41]. Οι μελέτες που υπάρχουν στην πρόσφατη βιβλιογραφία παρέχουν επικαιροποιημένες πληροφορίες σχετικά με την πολλά υποσχόμενη εξέλιξη των ηλεκτροδίων, τη μήτρα του ηλεκτρολύτη και την ικανότητα της κυψέλης να ανέχεται ίχνη ρύπων στην παροχή καυσίμου.

Ανοδος: Όπως αναφέρεται στην *Ενότητα 3.1.1*, οι σύγχρονες άνοδοι είναι κατασκευασμένες από κράμα Ni-Cr / Ni-Al. [42] Το Cr προστέθηκε για την εξάλειψη του προβλήματος πυροσυσσωμάτωσης της ανόδου. Ωστόσο, οι άνοδοι από Ni-Cr είναι ευαίσθητες σε ερπυσμό όταν τοποθετούνται υπό φορτίο ροής, που απαιτείται στη συστοιχία για την ελαχιστοποίηση της αντίστασης επαφής μεταξύ των συνιστωσών. Το Cr στην άνοδο επίσης λιθιώνεται από τον ηλεκτρολύτη και καταναλώνει το ανθρακικό. Οι ερευνητές προσπαθούν να μειώσουν την ποσότητα του Cr (8%) έτσι ώστε να μειωθεί η απώλεια ηλεκτρολύτη, αλλά μερικοί έχουν βρεί ότι η μείωση του Cr κατά 2 ποσοστιαίες μονάδες προκαλεί αύξηση του ερπυσμού. Αρκετοί ερευνητές έχουν δοκιμάσει ανόδους αλουμινίου Ni-Al που παρέχουν αντίσταση ερπυσμού με ελάχιστη απώλεια ηλεκτρολύτη. [43][44][45] Ο χαμηλός συντελεστής ερπυσμού με αυτό το κράμα ωφείλεται στο σχηματισμό  $\text{LiAlO}_2$  που διασπείρεται στο Νί. [44]

Ακόμα κι αν τα κράματα του χρωμίου ή αργιλίου ενισχυμένα με νικέλιο παρέχουν μια σταθερή και ανθεκτική στον ερπυσμό άνοδο, τα ηλεκτρόδια από Νί έχουν σχετικά υψηλό κόστος. Κράματα όπως το Cu-Al και το  $\text{LiFeO}_2$ , δεν επέδειξαν επαρκή απόδοση ή αντοχή σε ερπυσμό. Εξαιτίας αυτού, η έρευνα εστιάζεται στη μείωση του κόστους κατασκευής των ανόδων από κράματα του νικελίου. [46]

Υπάρχει ανάγκη για αύξηση της ανοχής των MCFC στο θείο, ιδιαίτερα κατά την εξέταση της λειτουργίας με άνθρακα. Το δυνητικό όφελος της μεγαλύτερης αντοχής έγκειται στην εξάλειψη του εξοπλισμού καθαρισμού, που επηρεάζει το βαθμό απόδοσης του συστήματος, γεγονός που

συμβαίνει ιδιαίτερα εάν η διαδικασία καθαρισμού απαιτεί χαμηλή θερμοκρασία, καθώς η αρχική πτώση θερμοκρασίας του καυσίμου και η μετέπειτα αύξηση της στην θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης έχει συνέπειες τόσο στον βαθμό απόδοσης όσο και στο κόστος. Οι δοκιμές διεξάγονται σε κεραμικές ανόδους για την αντιμετώπιση των προβλημάτων, συμπεριλαμβανομένου της δηλητηρίασης από το θείο. [40] Οι άνοδοι που πήραν μέρος στις δοκιμές ήταν από  $\text{LiFeO}_2$  και  $\text{LiFeO}_2$  ενισχυμένο με Mn και Nb. Οι προκαταρκτικές δοκιμές, όπου πολλές από τις παραμέτρους δεν ελέγχονται αυστηρά, έδειξε ότι τα εναλλακτικά ηλεκτρόδια επέδειξαν κακή απόδοση και δεν μπορούν να λειτουργήσουν πάνω από  $80\text{mA}/\text{cm}^2$ . Προς το παρόν, δεν έχουν ταυτοποιηθεί εναλλακτικές άνοδοι. Αντ'αυτού, η μελλοντική εργασία επικεντρώνεται στις δοκιμές για την καλύτερη κατανόηση τη συμπεριφοράς των υλικών και την ανάπτυξη εναλλακτικών υλικών με έμφαση στην αντοχή σε θείο.

Καθόδος: Ένα αποδεκτό υλικό για τις καθόδους πρέπει να έχει επαρκή ηλεκτρική αγωγιμότητα, δομική αντοχή και χαμηλό ρυθμό διαλυτοποίησης σε τηγμένα αλκαλικά ανθρακικά, για να αποφευχθεί η καθίζηση μετάλλων στη δομή του ηλεκτρολύτη. Οι σύγχρονες κάθοδοι είναι από λιθιομένο  $\text{NiO}$  [42][47] που έχει αποδεκτή αγωγιμότητα και μηχανική αντοχή. Ωστόσο, στις αρχικές δοκιμές ελέγχου, η UTC Fuel Cells διαπίστωσε ότι το νικέλιο διαλύεται, στη συνέχεια καταβυθίζεται και αναμορφώνεται ως δενδρίτης στην μήτρα του ηλεκτρολύτη, μειώνοντας την απόδοση της κυψέλης. Η διάλυση στην κάθοδο έχει αποδειχθεί η πρωταρχική αιτία περιορισμού της ωφέλιμης ζωής των MCFC, ιδίως σε λειτουργία υπό πίεση. [44] Ερευνητές διερευνούν προσεγγίσεις για την επίλυση του ζητήματος διάλυσης του  $\text{NiO}$ . Για τις ατμοσφαιρικές κυψέλες, οι ερευνητές αναζητούν την αύξηση της αλκαλικότητας του ηλεκτρολύτη (χρησιμοποιώντας ένα πιο βασικό τήγμα όπως το  $\text{Li}/\text{NaCO}_3$ ). Μια άλλη προσέγγιση είναι να μειωθεί η μερική πίεση του  $\text{CO}_2$  (όξινο). Για την λειτουργία σε υψηλότερες πιέσεις (υψηλότερη από την μερική πίεση  $\text{CO}_2$ ), οι επιστήμονες ερευνούν εναλλακτικά υλικά για τις καθόδους και τη χρήση προσθέτων στον ηλεκτρολύτη για να αυξηθεί η βασικότητα του. [46]

Οι αρχικές έρευνες για καθόδους από  $\text{LiFeO}_2$  έδειξαν ότι τα ηλεκτρόδια που κατασκευάζονται από αυτό το υλικό ήταν πολύ σταθερά χημικώς στο περιβάλλον της καθόδου, δεν υπάρχει ουσιαστικά διάλυση. [40] Ωστόσο, αυτά τα ηλεκτρόδια έχουν μειωμένη απόδοση συγκρητικά με τις καθόδους από  $\text{NiO}$  σε ατμοσφαιρική πίεση. Βελτίωση των επιδόσεων αναμένεται με την χρήση  $\text{LiFeO}_2$  ενισχυμένο με CO. Έχει επίσης αποδειχθεί ότι  $5\text{mol NiO}$  ενισχυμένο με λίθιο, με

πάχος 0,02cm παρέχουν 43mV (υψηλότερη απόδοση) σε 160mA/cm<sup>2</sup> σε σύγκριση με τις καθόδους από NiO. Υποτίθεται ότι η αναδιαμόρφωση της δομής, όπως η μείωση του μεγέθους του συσσωματώματος, θα μπορούσε να βελτιώσει την επίδοση.

Μια άλλη ιδέα για την επίλυση του προβλήματος διάλυσης στην κάθοδο είναι να διαμορφωθεί ένα πιο ήπιο περιβάλλον. Αυτό οδηγεί στην προσέγγιση της χρήσης προσθέτων στον ηλεκτρολύτη για την αύξηση της βασικότητας. Μικρές ποσότητες προσθέτων παρέχουν παρόμοιες τάσεις με εκείνες χωρίς πρόσθετα, αλλά οι μεγαλύτερες ποσότητες επηρεάζουν αρνητικά την απόδοση. [48] Ο Πίνακας 8 ποσοτικοποιεί τις οριακές ποσότητες προσθέτων.

*Πίνακας 8 - Ποσότητα σε ποσοστό Mol των πρόσθετων για να παρέχουν την καλύτερη δυνατή απόδοση [48]*

	62 MOL percent Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	52 MOL percent Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /NA <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
CaCO <sub>3</sub>	0 to 15	0 to 5
SrCO <sub>3</sub>	0 to 5	0 to 5
BaCO <sub>3</sub>	0 to 10	0 to 5

Μια άλλη προσέγγιση σε ένα ηπιότερο περιβάλλον είναι να αυξηθεί το Li στον ηλεκτρολύτη ή να αλλάξουμε τον ηλεκτρολύτη σε Li/Na και όχι την αρχική τιμή τήξης 62/38 Li/K. [38][48][49] Τα τελευταία 10 έτη αναπτύχθηκαν σταθεροποιημένες κάθοδοι χαμηλότερου κόστους με κόστος υλικών κατασκευής συγκρίσιμο με αυτό των υλικών των μη-σταθεροποιημένων καθόδων. [50] Μια δοκιμαστική κυψέλη επιφάνειας 100cm<sup>2</sup> με σταθεροποιημένη κάθοδο χαμηλότερου κόστους και με ηλεκτρολύτη από Li/Na ολοκλήρωσε 10.000h λειτουργίας.

Μήτρα ηλεκτρολύτη: Τα παρόντα δομικά υλικά του ηλεκτρολύτη είναι από α- ή γ- LiAlO<sub>2</sub> ενισχυμένο με φυτικές ίνες ή σωματίδια. Μακροχρόνιες δοκιμές αποκαλύπτουν σημαντική ανάπτυξη των σωματιδίων και μετασχηματισμό της γ σε α φάση, που οδηγεί σε επιζήμιες αλλαγές στη δομή των πόρων. Τα σωματίδια αυξάνονται ταχύτερα σε υψηλότερες θερμοκρασίες, σε χαμηλές πιέσεις CO<sub>2</sub> και σε πιο βασικά τήγματα. Η φάση γ είναι σταθερή σε >700°C, ενώ η α φάση είναι σταθερή στους 600°-650°C. Αυτή η ανάπτυξη των σωματιδίων και ο μετασχηματισμός της φάσης μπορεί να εξηγηθεί από τον μηχανισμό διάλυσης – καθίζησης. Η

μήτρα πρέπει επίσης να είναι αρκετά ισχυρή για να αντιμετωπίσει μηχανικά και λειτουργικά τις θερμικές καταπονήσεις και να εξακολουθεί να διατηρεί τη «σφράγιση» του φυσικού αερίου. Θερμικοί κύκλοι κάτω από τη θερμοκρασία ψύξης του ανθρακικού μπορούν να προκαλέσουν ρωγμές λόγω της θερμο-μηχανικής καταπόνησης. Η ενίσχυση με κεραμικές ίνες είναι η πιο αποτελεσματική για την αντιμετώπιση των ρωγμών. Ωστόσο, ισχυρές, αποδοτικές και σταθερές κεραμικές ίνες δεν είναι ακόμα διαθέσιμες στο εμπόριο. Απαιτείται μακροπρόθεσμη και έντονη έρευνα προκειμένου να αναπτυχθούν τέτοιες κεραμικές ίνες. Εάν τα μεγέθη σωματιδίων είναι αισθητά διαφορετικά, ο μετασχηματισμός φάσης είναι περισσότερο ελεγχόμενος από τα μεγέθη των σωματιδίων, σύμφωνα με τον Ostwald καθώς τα μικρά σωματίδια κατά προτίμηση διαλύονται και εναποτίθενται ως ίζημα επάνω στα μεγαλύτερα σωματίδια. Ως εκ τούτου, μια πιο ομοιόμορφη κατανομή μεγέθους σωματιδίων είναι απαραίτητη για να διατηρηθεί η επιθυμητή δομή των πόρων.

Η τάση της βιομηχανίας είναι η μετάβαση από το  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> σε  $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub> για καλύτερη μακροπρόθεσμα σταθερότητα φάσης και μεγέθους σωματιδίων. Η FCE αναπτύσσει ένα χαμηλού κόστους υδατικής βάσης LiAlO<sub>2</sub> σύστημα, αλλά πρέπει να επιλύσει τον αργό ρυθμό ξήρανσης του LiAlO<sub>2</sub> και την αστάθεια του στο νερό. [51]

Ηλεκτρολύτης: Οι παρόντες ηλεκτρολύτες έχουν την ακόλουθη χημική σύσταση: ανθρακικό λιθίου καλίου, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (62:38mol%) για ατμοσφαιρική πίεση λειτουργίας και ανθρακικό νατρίου λιθίου, LiCO<sub>3</sub>/NaCO<sub>3</sub> (52:48-60:40mol%) που είναι καλύτερο για την βελτίωση της σταθερότητας της καθόδου υπό πίεση λειτουργίας και τη διάρκεια ζωής. Η σύνθεση του ηλεκτρολύτη επηρεάζει την ηλεκτροχημική δραστηριότητα, τη διάβρωση και το ποσοστό απώλειας ηλεκτρολυτών. Η εξάτμιση του ηλεκτρολύτη είναι μια βασική αιτία για τον περιορισμό της ζωής κυψελών καυσίμου τηγμένου ανθρακικού. Ο ηλεκτρολύτης Li/Na είναι καλύτερος για λειτουργία σε υψηλές πιέσεις από ότι ο ηλεκτρολύτης από Li/K, γιατί έχει υψηλότερες επιδόσεις. Αυτό επιτρέπει στην μήτρα του ηλεκτρολύτη να είναι παχύτερη για την ίδια απόδοση σε σχέση με την μήτρα ηλεκτρολύτη από Li/K. Ηλεκτρολύτες από Li/Na παρέχουν επίσης καλύτερη αντίσταση στη διάβρωση και περιορίζουν την όξινη διάλυση στην κάθοδο. Ωστόσο, έχουν χαμηλότερη αντοχή στο νερό και μεγαλύτερη ευαισθησία στη θερμοκρασία. Ερευνάται η χρήση προσθέτων για την ελαχιστοποίηση της ευαισθησίας στη θερμοκρασία του ηλεκτρολύτη από Li/Na. Ο ηλεκτρολύτης έχει χαμηλή πίεση ατμού σε λειτουργικές θερμοκρασίες και μπορεί να

εξατμισθεί βραδέως. Δοκιμές έχουν δείξει ότι η απώλεια ατμών του ηλεκτρολύτη είναι σημαντικά πιο αργή από την αναμενόμενη. Η απώλεια εξατμίσεως προβλέπεται να έχει ελάχιστη επίδραση στην διάρκεια ζωής της συστοιχίας.

Δομή ηλεκτρολυτών: Οι ωμικές απώλειες συνεισφέρουν περίπου σε μια απώλεια της τάξης των 65mV στην αρχή της λειτουργίας και μπορεί να αυξηθεί ως και 145mV στις 40.000h λειτουργίας.[25] Το μεγαλύτερο ποσοστό της απώλειας τάσης οφείλεται στον ηλεκτρολύτη και στα κατασκευαστικά στοιχεία της καθόδου. Ο ηλεκτρολύτης προσφέρει τις μεγαλύτερες δυνατότητες για μείωση καθώς το 70% της συνολικής ωμικής απώλειας της κυψέλης συμβαίνει εκεί. Η FCE διερευνά την αύξηση του πορώδους του ηλεκτρολύτη κατά 5% για να μειωθεί η αντίσταση της μήτρας κατά 15% και την αλλαγή του τήγματος σε Li/Na από Li/K για τη μείωση της αντίστασης της μήτρας κατά 40%.

Ένας άλλος τομέας για τη βελτίωση του ηλεκτρολύτη είναι η ικανότητα του να αποτρέπει τη ροή αερίου από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο. Η FCE ανέπτυξε μια βελτιωμένη διαδικασία κατασκευής μήτρας παρέχοντας χαμηλή θερμοκρασία καύσης του συνδετικού. Η FCE ανέφερε ότι το 1997 είχε αναπτύξει μια υψηλής απόδοσης τραχιά μήτρα, που αυξάνει την αποτελεσματικότητα «σφράγισης» του αερίου κατά περίπου ένα ποσοστό δέκα φορές καλύτερο από τον σχεδιαστικό στόχο. [52]

«Μετανάστευση» ηλεκτρολύτη: Υπάρχει μια τάση για τον ηλεκτρολύτη να μεταναστεύει από το θετικό άκρο της συστοιχίας στο αρνητικό άκρο της. Αυτό μπορεί να προκαλέσει απώλεια απόδοσης στα κύτταρα που βρίσκονται στα άκρα σε σύγκριση με τα κεντρικά κύτταρα. Η απώλεια αυτή συμβαίνει μέσω του παρεμβύσματος που χρησιμοποιείται για τη σύζευξη των εξωτερικών συλλεκτών με την κυψέλη. Το πρότυπο υλικό παρεμβύσματος είναι πορώδες, παρέχοντας έναν αγωγό για την μεταφορά του ηλεκτρολύτη. Ένας νέος σχεδιασμός της φλάντζας που ενσωματώνει εμπόδια ροής του ηλεκτρολύτη στο εσωτερικό του παρεμβύσματος (US Patent 5110692), προσφέρει τη δυνατότητα για την επίτευξη 40.000h λειτουργίας.. Συστοιχίες με εσωτερικούς συλλέκτες δεν απαιτούν λάστιχο και έτσι δεν αντιμετωπίζουν αυτό το ζήτημα. [53]

Διπολική πλάκα: Οι υπάρχουσες διπολικές πλάκες αποτελούνται από ένα διαχωριστή, τους συλλέκτες ρεύματος και την υγρή σφράγιση. Ο διαχωριστής και οι συλλέκτες έχουν επίστρωση από Ni 310S/316L και η υγρή σφράγιση σχηματίζεται από αλουμίνοση του μετάλλου. Η πλάκα

εκτίθεται στο περιβάλλον της ανόδου της μίας πλευράς και στο περιβάλλον της καθόδου από την άλλη. Χαμηλή μερική πίεση του οξυγόνου στην πλευρά της ανόδου της διπολικής πλάκας εμποδίζει το σχηματισμό μιας προστατευτικής επικάλυψης από οξειδία. Μετά την αντίδραση με τον ηλεκτρολύτη, ανθεκτικά στη θερμότητα κράματα σχηματίζουν διάβρωση πολυεπίπεδης κλίμακας. Αυτή η κατάσταση μπορεί να επιταχυνθεί με απανθράκωση, υψηλότερη θερμοκρασία και με περισσότερη υγρασία αερίου. Από την πλευρά της καθόδου, η ηλεκτρική αντίσταση επαφής αυξάνεται καθώς συσσωρεύεται το οξείδιο. Η απώλεια ηλεκτρολυτών που οφείλεται στην διάβρωση και ο ερπυσμός του ηλεκτρολύτη συμβάλλουν επίσης στην μείωση της ισχύος. Ενιαία κράματα που θα χρησιμοποιούνται ως δομικά υλικά των συλλεκτών της διπολικής πλάκας και θα λειτουργούν το ίδιο καλά και στην άνοδο και στην κάθοδο βρίσκονται υπό ανάπτυξη. Αν και τέτοια ανάπτυξη έχει επιχειρηθεί, το υψηλό κόστος και η υψηλή ωμική αντίσταση την αποτρέπουν από το να είναι επιτυχής. Επί του παρόντος, οι ανοξειδωτοί χάλυβες, ιδιαίτερα οι ωστενιτικοί, είναι τα κύρια υλικά κατασκευής. Κράματα με βάση το νικέλιο (πιο ακριβά) αντιστέκονται στην διάβρωση όμοια με - ή μόνον ελαφρώς καλύτερα από τους ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες. Για την προστασία της ανόδου απαιτείται μια θερμοδυναμικά σταθερή επίστρωση νικελίου. Δυστυχώς, η επίστρωση νικελίου, αν και πυκνή ή ομοιόμορφη σε πάχος, είναι ακριβή και περιέχει επιζήμιες ακαθαρσίες. Η FCE και άλλοι έχουν διαπιστώσει ότι η επένδυση με το νικέλιο παρέχει εξαιρετική προστασία από τη διάβρωση. Μια επένδυση νικελίου πάχους 50μm προβλέπεται για >40.000h ζωής. [51]

Coal Gas Trace Species: Οι MCFCs έχουν μέχρι σήμερα χρησιμοποιήσει ως καύσιμα αναμορφωμένο ή μη φυσικό αέριο και ανθρακαέριο. Οι δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με ανθρακαέριο αφορούσαν τα ίχνη συστατικών για την καλύτερη κατανόηση της λειτουργίας του άνθρακα. [54]

Ο Πίνακας 9 παρουσιάζει τους ρύπους και τις επιπτώσεις στη λειτουργία μιας MCFC. Ο πίνακας δείχνει τα είδη που προκαλούν ανησυχίες και τη σύνθεση του αερίου καυσίμου που απαιτείται για να λειτουργεί με φυσικό αέριο.



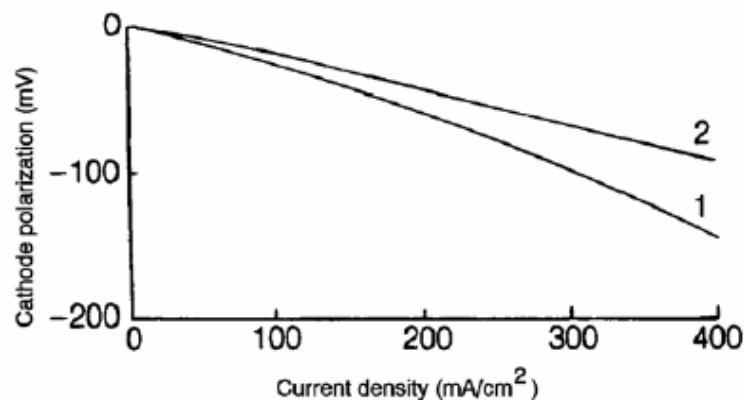
Πίνακας 9 - Ποιοτικά επίπεδα ανοχής για ρυπογόνες ουσίες σε ισοθερμικά Bench-Scale στοιχεία ανθρακικού καυσίμου [55][56][57]

CONTAMINANTS (typical ppm in raw coal gas)	REACTION MECHANISM	QUALITATIVE TOLERANCES	CONCLUSIONS
NO NOTICEABLE EFFECTS			
NH <sub>3</sub> (10,000) Cd (5) Hg (1) Sn (3)	2NH <sub>3</sub> →N <sub>2</sub> +3H <sub>2</sub> Cd+H <sub>2</sub> O→CdO(s)+H <sub>2</sub> (Hg Vapor Not Reactive) (Sn(l) Not Volatile)	~1 vol percent NH <sub>3</sub> ~30 ppm Cd 35 ppm Hg No Vapor @ 650°C	No Effects No Cell Deposits No TGA Effects No Cell Deposits
MINOR EFFECTS			
Zn (100) Pb (15)	Zn+H <sub>2</sub> O→ZnO(s)+H <sub>2</sub> Pb+H <sub>2</sub> O→PbS(s)+H <sub>2</sub>	<15 ppm Zn 1.0 ppm Pb sat'd vapor	No Cell Deposits at 75 percent Utilization Cell Deposits Possible in Presence of High H <sub>2</sub> Se
SIGNIFICANT EFFECTS			
H <sub>2</sub> S (15,000) HCl (500) H <sub>2</sub> Se (5) As (10)	xH <sub>2</sub> S+Ni→NiS <sub>x</sub> +xH <sub>2</sub> 2HCl+K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> →2KCl(v)+H <sub>2</sub> O/CO <sub>2</sub> xH <sub>2</sub> Se+Ni→NiSe <sub>x</sub> +xH <sub>2</sub> AsH <sub>3</sub> +Ni→NiAs(s)+3/2H <sub>2</sub>	<0.5 ppm H <sub>2</sub> S <0.1 ppm HCl <0.2 ppm H <sub>2</sub> Se <0.1 ppm As	Recoverable Effect Long Term Effects Possible Recoverable Effect Cumulative Long Term Effect

### 3.2. ΕΠΙΔΟΣΗ

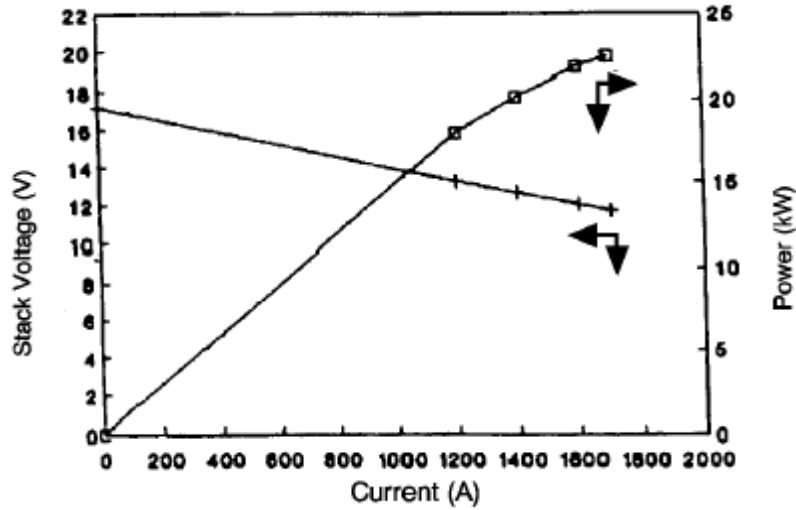
Παράγοντες που επηρεάζουν την επιλογή των συνθηκών λειτουργίας είναι το μέγεθος της συστοιχίας, ο ρυθμός μεταφοράς θερμότητας, η τάση, η απαίτηση φορτίου και το κόστος. Η καμπύλη απόδοσης ορίζεται από την πίεση, τη θερμοκρασία, την σύνθεση του αερίου και το βαθμό αξιοποίησης. Τυπικά οι MCFC λειτουργούν στην κλίμακα 100-200mA/cm<sup>2</sup> με 750-900mV/κύτταρο.

Τυπικές καμπύλες απόδοσης καθόδου που λαμβάνονται στους 650°C με μία σύνθεση οξειδωτικού (12,6% O<sub>2</sub> / 18,4% CO<sub>2</sub> / 69% N<sub>2</sub>), που προβλέπεται για χρήση σε MCFC και μια βασική σύνθεση αναφοράς (33% O<sub>2</sub> / 67% CO<sub>2</sub>), παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 10. [31][58] Η βασική σύνθεση περιέχει O<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub> κατά τη στοιχειομετρική αναλογία που απαιτείται στην ηλεκτροχημική αντίδραση στην κάθοδο (Εξίσωση (3.2)). Με αυτή την σύνθεση του αερίου, υπάρχουν λίγοι ή καθόλου περιορισμοί λόγω διάχυσης στην κάθοδο. Στην άλλη σύνθεση του αερίου, το οποίο περιέχει N<sub>2</sub>, δίνει μια γραφική παράσταση καθόδου που περιορίζεται από την αραίωση με ένα αδρανές αέριο.



Διάγραμμα 10 - Επίδραση της σύνθεσης του αερίου οξειδωτικών στην απόδοση της καθόδου μιας MCFC στους 650°C, (καμπύλη 1, 12,6% O<sub>2</sub>/ 18,4% CO<sub>2</sub> /69% N<sub>2</sub>, καμπύλη 2, 33% O<sub>2</sub> / 67% CO<sub>2</sub>)

Στη δεκαετία του 1980, η απόδοση των συστοιχιών των MCFC αυξήθηκε δραματικά. Κατά τη διάρκεια του 1990, δοκιμάστηκαν σε συστοιχίες κύτταρα μέχρι και 1,0m<sup>2</sup>. Πιο πρόσφατα, το επίκεντρο στράφηκε στην επίτευξη απόδοσης της συστοιχίας σε ισοδύναμα επίπεδα με την απόδοση των μεμονομένων κυττάρων. Κύτταρα με ηλεκτρόδια επιφάνειας 0,3m<sup>2</sup> δοκιμάζονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε πιέσεις μεγαλύτερες του περιβάλλοντος με βελτιωμένες δομές ηλεκτρολύτη που κατασκευάστηκαν με την διαδικασία του tape casting. [31] Πολλές συστοιχίες υποβλήθηκαν σε δοκιμές αντοχής σε εύρος 7.000-10.000h λειτουργίας. Η τάση και η ισχύς ως συνάρτηση της πυκνότητας ρεύματος μετά από 960h για μια συστοιχία 1,0m<sup>2</sup> που αποτελείται από 19 κύτταρα δείχνεται στο Διάγραμμα 11. Τα δεδομένα λαμβάνονται στους 650°C και 1 ατμόσφαιρα.



Διάγραμμα 11 - Τάση και ισχύς εξόδου μιας συστοιχίας 1,0/m<sup>2</sup> 19 κυττάρων MCFC μετά από 960hς λειτουργίας στους 650 C και 1atm, με βαθμό αξιοποίησης καυσίμου 75% [59]

### 3.2.1. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΙΕΣΗΣ

Η εξάρτηση του αντιστρεπτού δυναμικού από την πίεση είναι προφανής από την εξίσωση Nernst. Για μια μεταβολή της πίεσης από  $P_1$  έως  $P_2$ , η μεταβολή του αναστρέψιμου δυναμικού ( $\Delta V_p$ ) δίνεται από:

$$\Delta V_p = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{1,a}}{P_{2,a}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{2,c}^{3/2}}{P_{1,c}^{3/2}} \quad (3.11)$$

όπου οι δείκτες  $a$  και  $c$  αναφέρονται στην άνοδο και την κάθοδο, αντιστοίχως. Σε μια MCFC όπου η άνοδος και η κάθοδος βρίσκονται στην ίδια πίεση (δηλ.  $P_1=P_{1,a}=P_{1,c}$  και  $P_2=P_{2,a}=P_{2,c}$ ):

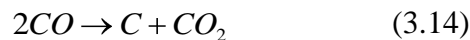
$$\Delta V_p = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_1}{P_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_2^{3/2}}{P_1^{3/2}} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (3.12)$$

Στους 650°C,

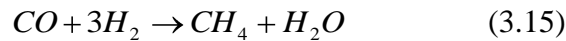
$$\Delta V_p (mV) = 20 \ln \frac{P_2}{P_1} = 46 \log \frac{P_2}{P_1} \quad (3.13)$$

Ετσι, μια δεκαπλάσια αύξηση της πίεσης του κυττάρου αντιστοιχεί σε αύξηση 46mV στο αντιστρεπτό δυναμικό του κυττάρου στους 650°C.

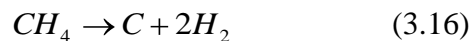
Αυξάνοντας την πίεση λειτουργίας της MCFC έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της τάσης των κυττάρων λόγω της αύξησης της μερικής πίεσης των αντιδρώντων, την αύξηση της διαλυτότητας του αερίου και την αύξηση του ρυθμού μεταφοράς μάζας. Παράλληλα με τα οφέλη που προκύπτουν από την αύξηση της πίεσης προκύπτουν και οι ανεπιθύμητες πλευρικές αντιδράσεις, όπως η εναπόθεση άνθρακα (αντίδραση Boudouard):



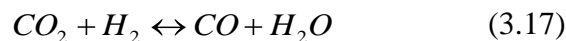
και ο σχηματισμός μεθανίου:



Επιπλέον, η αποσύνθεση του CH<sub>4</sub> σε άνθρακα και H<sub>2</sub> είναι δυνατή:



αλλά αυτή η αντίδραση καταστέλλεται σε υψηλότερη πίεση. Σύμφωνα με τον Le Chatelier, μια αύξηση στην πίεση θα ευνοήσει την εναπόθεση άνθρακα σύμφωνα με Εξίσωση (3.14)<sup>11</sup> και τον σχηματισμό μεθανίου σύμφωνα με τις Εξισώσεις (3.15) και (3.16). [60] Η αντίδραση διάσπασης ύδατος [61]<sup>12</sup>




---

<sup>11</sup> Δεδομένα από τη χημική βιβλιογραφία [60] αναφέρουν ότι η σταθερά ισορροπίας είναι σχεδόν ανεξάρτητη από την πίεση.

<sup>12</sup> Δεδομένα από τη χημική βιβλιογραφία [60] υποδεικνύουν ότι η σταθερά ισορροπίας K είναι μια συνάρτηση της πίεσης. Για παράδειγμα, εάν K (627°C)=1, σε 1 atm, μειώνεται σε 0.74K σε 500 atm και 0.60K στις 1000 ατμόσφαιρες. Στις πιέσεις λειτουργίας της MCFC, η σταθερά ισορροπίας μπορεί να θεωρηθεί αμετάβλητη με την πίεση.

δεν επηρεάζεται από την αύξηση της πίεσης, διότι ο αριθμός των moles των αερίων αντιδρώντων και των προϊόντων της αντίδρασης είναι ταυτόσημοι. Η εναπόθεση άνθρακα σε μία MCFC πρέπει να αποφεύγεται, διότι μπορεί να οδηγήσει σε έμφραξη των διόδων αερίου στην άνοδο. Ο σχηματισμός μεθανίου είναι επιζήμιος για την επίδοση της κυψέλης. επειδή για τον σχηματισμό κάθε γραμμομορίου καταναλώνονται τρία moles  $H_2$ , με συνέπεια την σημαντική απώλεια του αντιδραστήριου και ως εκ τούτου τη μείωση της απόδοσης της ηλεκτροπαραγωγής.

Η προσθήκη  $H_2O$  και  $CO_2$  στο αέριο καύσιμο τροποποιεί τη σύνθεση των αερίων σε κατάσταση ισοροπίας, έτσι ώστε να μην ευνοείται ο σχηματισμός  $CH_4$ . Αύξηση της μερικής πίεσης του  $H_2O$  στο ρεύμα αερίου μπορεί να μειώσει την εναπόθεση άνθρακα. Μετρήσεις [30], σε κύτταρα διαστάσεων 10cm x 10cm στους 650°C με τη χρήση προσομοίωσης εξαεριωμένου άνθρακα GF-1 (38%  $H_2$  / 56%  $CO$  / 6%  $CO_2$ ) σε πίεση 10atm έδειξαν ότι μόνο μια μικρή ποσότητα  $CH_4$  σχηματίζεται. Από πειράματα προέκυψαν οι εξής μετρήσεις: επί του ανοικτού κυκλώματος, 1,4% κατόγκο  $CH_4$  (ξηρού αερίου) και για συντελεστή αξιοποίησης καυσίμου από 50 έως 85%, ανιχνεύθηκε από 1,2 ως 0.5%  $CH_4$ . Σε πειράματα με καύσιμο αέριο υψηλής περιεκτικότητας σε  $CO$  (GF-1) σε 10 ατμόσφαιρες και υγροποιημένο στους 163°C έδειξαν καμία ένδειξη εναπόθεσης άνθρακα στην MCFC. Αυτές οι μελέτες έδειξαν ότι ο σχηματισμός  $CH_4$  και η εναπόθεση άνθρακα στις ανόδους σε MCFC που λειτουργούν με καύσιμα που προέρχονται από τον άνθρακα μπορεί να ελεγχθεί και υπό αυτές τις συνθήκες, οι παράπλευρες αντιδράσεις θα έχουν μικρή επίδραση στην απόδοση της ηλεκτροπαραγωγής.

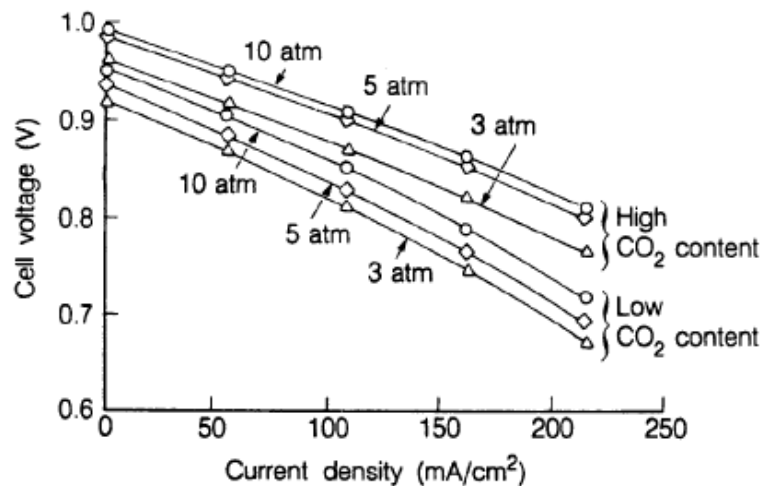
Το Διάγραμμα 12 δείχνει την επίδραση της πίεσης (3, 5 και 10 ατμόσφαιρες) και της σύνθεσης του οξειδωτικού (3,2%  $CO_2$  / 23,2%  $O_2$  / 66,3%  $N_2$  / 7,3%  $H_2O$  και 18,2%  $CO_2$  / 9,2%  $O_2$  / 65,3%  $N_2$  / 7,3%  $H_2O$ ) στην απόδοση μιας MCFC επιφάνειας 70,5cm<sup>2</sup> στους 650°C. [62] Η σημαντική διαφορά καθώς μεταβάλλεται η πίεση του  $CO_2$ , είναι η μεταβολή του δυναμικού του ανοιχτοκυκλώματος το οποίο αυξάνεται με την πίεση των κυττάρων και την περιεκτικότητα σε  $CO_2$  (σύμφωνα με την Εξίσωση (3.11)). Σε πυκνότητα 160mA/cm<sup>2</sup>, το  $\Delta V_p$  είναι -44mV για μια μεταβολή πίεσεως από 3 έως 10 ατμόσφαιρες και για τις δύο συνθέσεις οξειδωτικού.

Επειδή το  $\Delta V_p$  είναι συνάρτηση της ολικής πίεσεως του αερίου, οι συνθέσεις του αερίου στο Διάγραμμα 6 έχουν μικρή επιρροή στη  $\Delta V_p$ . Με βάση αυτά τα αποτελέσματα, η επίδραση της τάσεως κυττάρου από μια αλλαγή στην πίεση μπορεί να εκφράζεται με την εξίσωση:

$$\Delta V_p (mV) = 84 \log \frac{P_2}{P_1} \quad (3.18)$$

όπου τα  $P_1$  και  $P_2$  είναι πιέσεις διαφορετικών κυττάρων. Μια άλλη ανάλυση από τον Benjamin [63] υποδηλώνει ότι ένας συντελεστής μικρότερος του 84, μπορεί να έχει καλύτερη προσέγγιση. Η μεταβολή της τάσης ως συνάρτηση της μεταβολής της πίεσης εκφράστηκε ως:

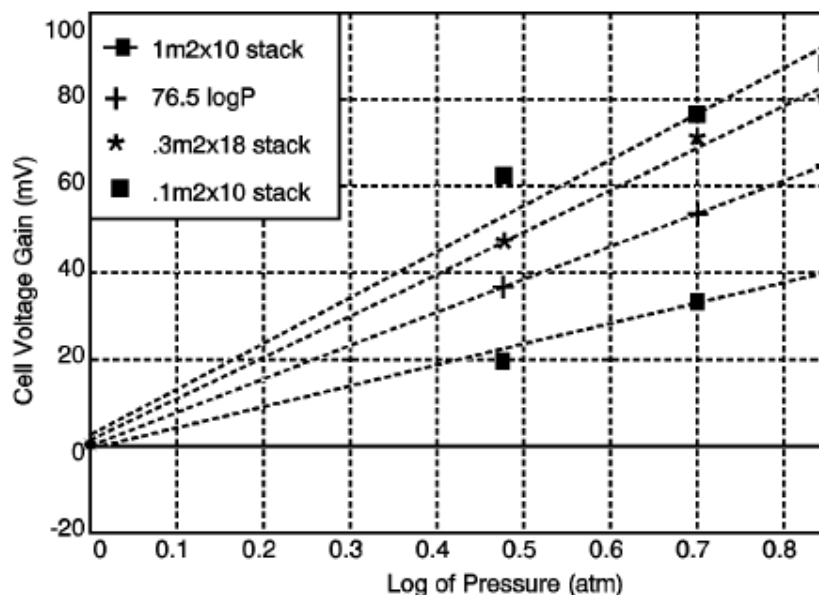
$$\Delta V_p (mV) = 76.5 \log \frac{P_2}{P_1} \quad (3.19)$$



Διάγραμμα 12 - Επίδραση της πίεσης και της σύνθεσης του οξειδωτικού (3,2% CO<sub>2</sub> / 23,2% O<sub>2</sub> / 66,3% N<sub>2</sub> / 7,3% H<sub>2</sub>O και 18,2% CO<sub>2</sub> / 9,2% O<sub>2</sub> / 65,3% N<sub>2</sub> / 7,3% H<sub>2</sub>O) στην απόδοση μιας MCFC επιφάνειας 70,5cm<sup>2</sup> στους 650°C (83)

Η Εξίσωση (3.19) βασίστηκε σε ένα φορτίο πυκνότητας 160mA/cm<sup>2</sup> σε θερμοκρασία 650°C. Διαπιστώθηκε επίσης, ότι ισχύει για ένα ευρύ φάσμα καυσίμων και για μια πίεση 1atm ≤ P ≤ 10atm. Άλλα αποτελέσματα [64] επιβεβαιώνουν αυτό συντελεστή. Το Διάγραμμα 13 δείχνει την επίδραση της μεταβολής της πίεσης στο κέρδος τάσης για τρία διαφορετικά μεγέθη συστοιχίας. Αυτές οι τιμές είναι για θερμοκρασία 650°C και σταθερή πυκνότητα ρεύματος 150mA/cm<sup>2</sup> με συντελεστή αξιοποίησης καυσίμου 70%. Η γραμμή που αντιστοιχεί σε συντελεστή 76,5 πέφτει περίπου στο μέσον των τιμών αυτών. Περαιτέρω βελτιώσεις στην απόδοση των κυττάρων θα οδηγήσει σε αλλαγές στο λογαριθμικό συντελεστή. Επιπλέον στοιχεία [65][66][67] υποδεικνύουν ότι ο συντελεστής μπορεί πράγματι να είναι μικρότερος από 76,5

αλλά η Εξίσωση (3.19) φαίνεται να αντιπροσωπεύει την επίδραση της μεταβολής πίεσης στην απόδοση.



Διάγραμμα 13 - Επίδραση της πίεσης στο κέρδος τάσης [64]

### 3.2.2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

Η επίδραση της θερμοκρασίας στο αντιστρεπτό δυναμικό της MCFC εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, ένας από τους οποίους περιλαμβάνει την σύνθεση του αερίου καυσίμου σε κατάσταση ισορροπίας. [31][67][68][69]<sup>13</sup>. Η αντίδραση διάσπασης ύδατος επιτυγχάνει ταχεία ισορροπία στην άνοδο της MCFC και κατά συνέπεια το CO χρησιμεύει ως έμμεση πηγή H<sub>2</sub>. Η σταθερά ισορροπίας (K):

<sup>13</sup> Για δεδομένη σύνθεση αερίου (H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>) υπάρχει μια θερμοκρασία, T<sub>b</sub>, κάτω από την οποία η εξώθερμη αντίδραση Boudouard ευνοείται θερμοδυναμικά και μία θερμοκρασία, T<sub>m</sub>, πάνω από την οποία ο σχηματισμός διοξειδίου του άνθρακα από την ενδόθερμη αποσύνθεση του CH<sub>4</sub> ευνοείται θερμοδυναμικά. [31][67][68][69]

$$K = \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{CO_2}} \quad (3.20)$$

αυξάνεται με τη θερμοκρασία (Πίνακας 10) και η σύνθεση ισορροπίας μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία και το συντελεστή αξιοποίησης και επηρεάζεται η τάση του κυττάρου.

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην τάση της MCFC απεικονίζεται με το ακόλουθο παράδειγμα: Υποθέτουμε μια κυψέλη που λειτουργεί με ένα αέριο μίγμα οξειδωτικού σύνθεσης 30% O<sub>2</sub> / 60% CO<sub>2</sub> / 10% N<sub>2</sub> και καύσιμο αέριο μίγμα σύνθεσης 80% CO<sub>2</sub> / 20% H<sub>2</sub>. Όταν το καύσιμο αέριο κορεστεί με υδρατμούς στους 25°C, η σύνθεσή του γίνεται 77,5% H<sub>2</sub> / 19,4% CO<sub>2</sub> / 3,1% H<sub>2</sub>O. Μετά την εξέταση της ισορροπίας που καθορίζεται από την αντίδραση διάσπασης ύδατος, οι συγκεντρώσεις σε κατάσταση ισορροπίας μπορούν να υπολογιστούν (αναλυτικά στη παράγραφο 3.2.3.2) χρησιμοποιώντας την Εξίσωση (3.20) και τη σταθερά ισορροπίας. [71] Οι συγκεντρώσεις ισορροπίας έχουν αντικατασταθεί στην Εξίσωση (3.4) για τον προσδιορισμό του E ως συνάρτηση του T.

Πίνακας 10 - Σύνθεση ισορροπίας του αερίου καυσίμου και το αναστρέψιμο δυναμικό της κυψέλης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας

Parameter <sup>a</sup>	Temperature (°K)		
	800	900	1000
P <sub>H<sub>2</sub></sub>	0.669	0.649	0.643
P <sub>CO<sub>2</sub></sub>	0.088	0.068	0.053
P <sub>CO</sub>	0.106	0.126	0.141
P <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	0.137	0.157	0.172
E <sup>b</sup> (V)	1.155	1.143	1.133
K <sup>c</sup>	0.2474	0.4538	0.7273

<sup>a</sup> - P είναι η μερική πίεση του αερίου εισόδου με σύνθεση 77,5% H<sub>2</sub> / 19,4% CO<sub>2</sub> / 3,1% H<sub>2</sub>O σε πίεση 1atm.

<sup>b</sup> - Το δυναμικό υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την εξίσωση Nernst και με σύνθεση αερίου καθόδου 30% O<sub>2</sub> / 60% CO<sub>2</sub> / 10% N<sub>2</sub>.



<sup>c</sup> - Σταθερά ισορροπίας για την αντίδραση διάσπασης ύδατος. [68]

Τα αποτελέσματα των υπολογισμών αυτών παρουσιάζονται στον Πίνακα 10. Ένα πρώτο συμπέρασμα είναι η μεταβολή στη σύνθεση των αερίων σε κατάσταση ισορροπίας σε σχέση με τη θερμοκρασία. Οι μερικές πιέσεις CO και H<sub>2</sub>O αυξάνονται σε υψηλότερες T λόγω της εξάρτησης του K από το T. Το αποτέλεσμα της αλλαγής σύνθεσης αερίου και της μείωση σε E<sup>o</sup> με την αύξηση της T, είναι ότι το E μειώνεται με την αύξηση στο T. Σε μια λειτουργική κυψέλη, η πόλωση είναι χαμηλότερη σε υψηλότερες θερμοκρασίες και το καθαρό αποτέλεσμα είναι ότι υψηλότερη τάση κυττάρων λαμβάνεται σε αυξημένες θερμοκρασίες. Μετρήσεις του δυναμικού του ηλεκτροδίου [18] σε ένα κύτταρο<sup>14</sup> επιφάνειας 3cm<sup>2</sup> δείχνουν ότι η πόλωση στην κάθοδο είναι μεγαλύτερη από ό,τι στην άνοδο και ότι η πόλωση μειώνεται πιο σημαντικά στην κάθοδο με την αύξηση της θερμοκρασίας. Σε πυκνότητα ρεύματος 160mA/cm<sup>2</sup>, η πόλωση καθόδου μειώνεται κατά περίπου 160mV, όταν η θερμοκρασία αυξάνεται από 550 σε 650°C, ενώ η αντίστοιχη μείωση της πόλωσης στην άνοδο είναι μόνο περίπου 9mV (μεταξύ 600 και 650°C, δεν υπάρχει σημαντική διαφορά στην πόλωση που παρατηρείται στην άνοδο).

Στο έργο του Baker, [72] ερευνήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας (575 έως 650°C), στην αρχική επίδοση κυττάρων μικρής επιφάνειας (8,5cm<sup>2</sup>). Χρησιμοποιώντας ως καύσιμο φυσικό αέριο αναμορφωμένο με ατμό και οξειδωτικό σύνθεσης 30% CO<sub>2</sub> / 70% αέρα, η τάση του κελιού<sup>15</sup> σε 200mA/cm<sup>2</sup> μειώθηκε κατά 1.4mV/°C για μείωση της θερμοκρασίας 650-600°C και 2,16mV/°C για μείωση 600 έως 575°C. Στην περιοχή θερμοκρασιών 650 έως 700°C, η ανάλυση των δεδομένων [67] δείχνει μια σχέση 0,25mV/°C. Οι ακόλουθες εξισώσεις συνοψίζουν αυτά τα αποτελέσματα:

$$\Delta V_T (mV) = 2.16(T_2 - T_1) \quad 575^\circ C \leq T < 600^\circ C \quad (3.21)$$

$$\Delta V_T (mV) = 1.4(T_2 - T_1) \quad 600^\circ C \leq T < 650^\circ C \quad (3.22)$$

---

<sup>14</sup> Σύνθεση ηλεκτρολύτη: 55%κβ ευτηκτικός άνθρακας (57%κ.β. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 31%κ.β. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 12%κ.β. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) και 45%κ.β. LiAlO<sub>2</sub>, άνοδος CO + 10%Cr, κάθοδος είναι από NiO, το καύσιμο είναι 80% H<sub>2</sub> / 20% CO<sub>2</sub> και το οξειδωτικό είναι 30% CO<sub>2</sub> / 70% αέρα.

<sup>15</sup> Το κύτταρο λειτουργεί σε σταθερό ρυθμό ροής, έτσι ο συντελεστής αξιοποίησης μεταβάλλεται με την πυκνότητα του ρεύματος.

$$\Delta V_T (mV) = 0.25(T_2 - T_1) \quad 650^\circ C < T \leq 700^\circ C \quad (3.23)$$

Οι δύο σημαντικοί παράγοντες υπεύθυνοι για τη μεταβολή της τάσης με τη θερμοκρασία είναι η ωμική πόλωση και η πόλωση του ηλεκτροδίου. Φαίνεται ότι στην περιοχή θερμοκρασίας από 575 έως 650°C, περίπου το 1/3 της συνολικής μεταβολής της τάσης κυττάρου με μείωση της θερμοκρασίας, οφείλεται στην αύξηση της ωμικής πόλωσης και το υπόλοιπο στην πόλωση ηλεκτροδίων στην άνοδο και στην κάθοδο. Οι περισσότερες συστοιχίες MCFC λειτουργούν σήμερα σε μέση θερμοκρασία 650°C. Τα περισσότερα ανθρακικά άλατα δεν παραμένουν τηγμένα κάτω από τους 520°C και όπως φαίνεται από τις προηγούμενες εξισώσεις, αυξάνοντας την θερμοκρασία ενισχύουμε την απόδοση των κυττάρων. Πέρα από τους 650°C, ωστόσο, αυξάνοντας την θερμοκρασία μειώνονται τα κέρδη. Επιπλέον, υπάρχει αυξημένη απώλεια ηλεκτρολυτών που οφείλεται στην εξάτμιση και αυξημένη διάβρωση των υλικών. Η θερμοκρασία λειτουργίας 650°C προσφέρει έτσι μια συμβιβαστική λύση ανάμεσα στην υψηλή απόδοση και στην διάρκεια ζωής της συστοιχίας.

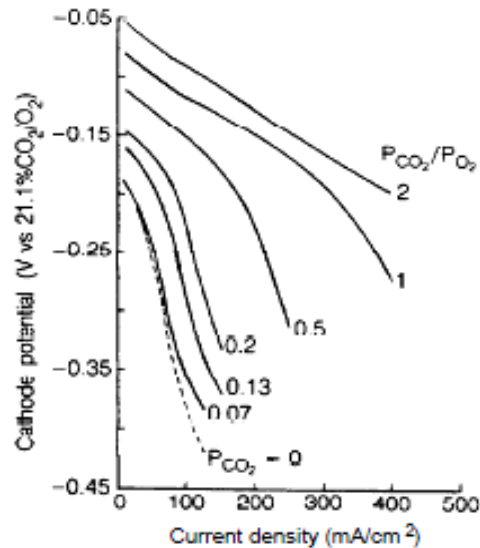
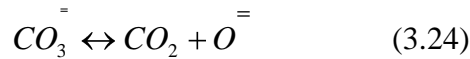
### 3.2.3. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΩΝ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ

Η τάση των MCFCs ποικίλλει ανάλογα με τη σύνθεση των αντιδρώντων αερίων. Η επίδραση της μερικής πίεσης των αερίων αντιδρώντων είναι κάπως δύσκολο να αναλυθεί. Ένας λόγος αφορά την αντίδραση διάσπασης ύδατος στην άνοδο λόγω της παρουσίας CO. Ο άλλος λόγος σχετίζεται με την κατανάλωση τόσο του CO<sub>2</sub> όσο και του O<sub>2</sub> στην κάθοδο. Δεδομένα [64][73][74][75] δείχνουν ότι η αύξηση του συντελεστή αξιοποίησης των αερίων αντιδρώντων γενικά προκαλεί μείωση στην απόδοση της κυψέλης.

Καθώς τα αντιδρώντα αέρια καταναλώνονται σε ένα κύτταρο, η τάση του κελιού μειώνεται σε συνάρτηση με τη πόλωση και τη μεταβολή της εκάστοτε σύνθεσης του αερίου. Αυτές οι επιδράσεις είναι που σχετίζονται με τις μερικές πιέσεις των αντιδρώντων αερίων.

Οξείδωτικό: Η ηλεκτροχημική αντίδραση στην κάθοδο συνεπάγεται την κατανάλωση 2moles CO<sub>2</sub> / mole O<sub>2</sub> (Εξίσωση (3.2)) και η αναλογία αυτή παρέχει την βέλτιστη απόδοση της καθόδου.

Η επίδραση της αναλογίας  $[CO_2] / [O_2]$  στην απόδοση της καθόδου απεικονίζεται στο Διάγραμμα 14. [31] Όσο η αναλογία αυτή μειώνεται, η απόδοση της καθόδου μειώνεται. Στο όριο όπου δεν υπάρχει  $CO_2$  στην παροχή οξειδωτικού, η ισορροπία που αφορά την διάσπαση των ανθρακικών ιόντων γίνεται κρίσιμη.



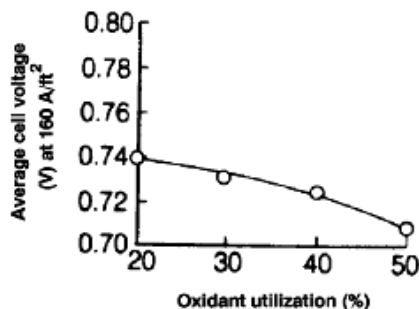
Διάγραμμα 14 - Επίδραση της αναλογίας  $[CO_2] / [O_2]$  στην απόδοση της καθόδου μιας MCFC, πίεση οξυγόνου 0,1atm. [31]

Υπό τις συνθήκες αυτές, η απόδοση καθόδου δείχνει τη μεγαλύτερη πόλωση λόγω της μεταβολής της σύνθεσης που συμβαίνει στον ηλεκτρολύτη. Η αλλαγή στην μέση τάση των κυττάρων σε μια συστοιχία 10 κυττάρων ως συνάρτηση του συντελεστή αξιοποίησης του οξειδωτικού απεικονίζεται στο Διάγραμμα 15. Σε αυτή τη συστοιχία, η μέση τάση κυττάρων σε πυκνότητα  $172\text{mA/cm}^2$  μειώνεται κατά περίπου 30mV για μια αύξηση 30% του συντελεστή αξιοποίησης του οξειδωτικού (20% έως 50%). Με βάση αυτά τα επιπλέον στοιχεία, [64][73][74] η απώλεια τάσης που οφείλεται σε μεταβολή του συντελεστή αξιοποίησης του οξειδωτικού μπορεί να περιγραφεί με τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$\Delta V_c (mV) = 250 \log \frac{(\bar{P}_{CO_2} \bar{P}_{O_2}^{-1/2})_2}{(\bar{P}_{CO_2} \bar{P}_{O_2}^{-1/2})_1} \quad \text{για } 0.04 \leq (\bar{P}_{CO_2} \bar{P}_{O_2}^{-1/2}) \leq 0.11 \quad (3.25)$$

$$\Delta V_c (mV) = 99 \log \frac{(\bar{P}_{CO_2} \bar{P}_{O_2}^{-1/2})_2}{(\bar{P}_{CO_2} \bar{P}_{O_2}^{-1/2})_1} \quad \text{για } 0.11 < (\bar{P}_{CO_2} \bar{P}_{O_2}^{-1/2}) \leq 0.38 \quad (3.26)$$

Όπου  $\bar{P}_{CO_2}$  και  $\bar{P}_{O_2}$  είναι η μέση τιμή της μερικής πίεσης του  $CO_2$  και του  $O_2$



Διάγραμμα 15 - Επίδραση του συντελεστή αξιοποίησης των αέριων αντιδρώντων στην μέση τάση του κυττάρου μιας συστοιχίας MCFC [76]

Καύσιμο: Τα δεδομένα στον Πίνακα 11 από το έργο των Lu και Selman [77] απεικονίζουν την εξάρτηση του δυναμικού της ανόδου από τη σύνθεση πέντε τυπικών καυσίμων αερίων.<sup>16</sup> Οι υπολογισμοί δείχνουν τις συνθέσεις του φυσικού αερίου και του δυναμικού του ανοιχτού κυκλώματος της ανόδου και λαμβάνονται μετά την εξισορρόπηση ύστερα από την διάσπαση του φυσικού αερίου και του νερού καθώς και τις αντιδράσεις αναμόρφωσης του  $CH_4$ . Το δυναμικό του ανοικτοκυκλώματος της ανόδου που μετράται πειραματικά, παρουσιάζεται στον Πίνακα 11 και υπολογίζεται για τις συνθέσεις αερίου μετά την εξισορρόπηση. Οι συνθέσεις σε κατάσταση ισορροπίας που λαμβάνονται από την διάσπαση και τις αντιδράσεις αναμόρφωσης ατμού, δείχνουν ότι σε γενικές γραμμές η περιεκτικότητα σε  $H_2$  και  $CO_2$  σε ξηρό φυσικό αέριο μειώνεται και εμφανίζεται  $CH_4$  και  $CO$  στα εξισορροπημένα αέρια.

Το δυναμικό της ανόδου μεταβάλλεται ως μία συνάρτηση της αναλογίας  $[H_2] / [H_2O] [CO_2]$ . Υψηλότερο δυναμικό επιτυγχάνεται όταν η αναλογία αυτή είναι υψηλότερη. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι μετρηθείσες τιμές δυναμικού συμφωνούν με τις τιμές που υπολογίζονται,

<sup>16</sup> Δεν υπάρχει ισορροπία αέριας φάσης μεταξύ της  $O_2$  και  $CO_2$  στο αέριο οξειδωτικό που θα μπορούσαν να αλλάξουν τη σύνθεση ή το δυναμικό της καθόδου.

υποθέτοντας ότι η ταυτόχρονη εξισορρόπηση μετά τις αντιδράσεις διάσπασης και αναμόρφωσης ατμού συμβαίνει ταχέως στην άνοδο των MCFC.

Πίνακας 11 - Επίδραση της σύνθεσης του αερίου καυσίμου στο αναστρέψιμο δυναμικό ανόδου στους 650°C [77]

Typical Fuel Gas <sup>a</sup>	Gas Composition (mole fraction)						-E <sup>b</sup> (mV)
	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	
<i>Dry gas</i>							
High Btu (53 °C)	0.80	-	-	0.20	-	-	1116±3 <sup>c</sup>
Intermed. Btu (71 °C)	0.74	-	-	0.26	-	-	1071±2 <sup>c</sup>
Low Btu 1 (71 °C)	0.213	-	0.193	0.104	0.011	0.479	1062±3 <sup>c</sup>
Low Btu 2 (60 °C)	0.402	-	-	0.399	-	0.199	1030± <sup>c</sup>
Very low Btu (60 °C)	0.202	-	-	0.196	-	0.602	1040± <sup>c</sup>
<i>Shift equilibrium</i>							
High Btu (53 °C)	0.591	0.237	0.096	0.076	-	-	1122 <sup>d</sup>
Intermed. Btu (71 °C)	0.439	0.385	0.065	0.112	-	-	1075 <sup>d</sup>
Low Btu 1 (71 °C)	0.215	0.250	0.062	0.141	0.008	0.326	1054 <sup>d</sup>
Low Btu 2 (60 °C)	0.231	0.288	0.093	0.228	-	0.160	1032 <sup>d</sup>
Very low Btu (60 °C)	0.128	0.230	0.035	0.123	-	0.484	1042 <sup>d</sup>
<i>Shift and Steam-reforming</i>							
High Btu (53 °C)	0.555	0.267	0.082	0.077	0.020	-	1113 <sup>d</sup>
Intermed. Btu (71 °C)	0.428	0.394	0.062	0.112	0.005	-	1073 <sup>d</sup>
Low Btu 1 (71 °C)	0.230	0.241	0.067	0.138	0.001	0.322	1059 <sup>d</sup>
Low Btu 2 (60 °C)	0.227	0.290	0.092	0.229	0.001	0.161	1031 <sup>d</sup>
Very low Btu (60 °C)	0.127	0.230	0.035	0.123	0.0001	0.485	1042 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> - η θερμοκρασία στις παρενθέσεις είναι η θερμοκρασία υγροποίησης

<sup>b</sup> - δυναμικό ανόδου σε σχέση με 33% CO<sub>2</sub> / 67% O<sub>2</sub> σε ηλεκτρόδιο αναφοράς

<sup>c</sup> - Μετρημένο δυναμικό ανόδου

<sup>d</sup> - Υπολογιζόμενο δυναμικό ανόδου, λαμβάνοντας υπόψη τη σύνθεση εξισορροπημένου αερίου

Εξετάζοντας περαιτέρω την εξίσωση Nernst, η ανάλυση δείχνει ότι το μέγιστο δυναμικό μιας κυψέλης για δεδομένη σύνθεση καυσίμου αερίου επιτυγχάνεται όταν [CO<sub>2</sub>] / [O<sub>2</sub>] = 2. Επιπλέον, η προσθήκη αδρανών αερίων στην κάθοδο, για μια δεδομένη αναλογία [CO<sub>2</sub>] / [O<sub>2</sub>], προκαλεί

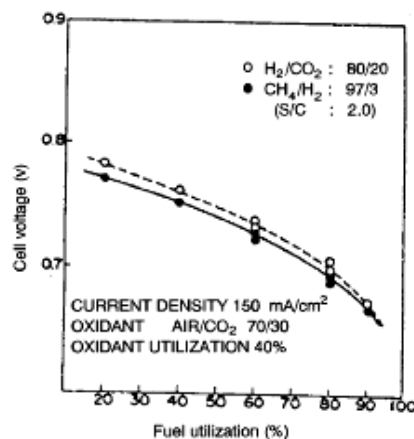
μείωση στο αντιστρεπτό δυναμικό. Από την άλλη πλευρά, η προσθήκη αδρανών αερίων στην άνοδο αυξάνει το αναστρέψιμο δυναμικό για μια δεδομένη αναλογία  $[H_2] / [H_2O] [CO_2]$  και σύνθεση οξειδωτικού. Το τελευταίο αυτό αποτέλεσμα προκύπτει επειδή 2moles προϊόντος αραιώνονται για κάθε γραμμομόριο αντιδρώντος  $H_2$ . Ωστόσο, η προσθήκη αδρανών αερίων στο ρεύμα αερίου σε μια κυψέλη μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της πόλωσης συγκέντρωσης.

Στο Διάγραμμα 16 απεικονίζεται η μέση απώλεια τάσης της συστοιχίας των περίπου 30mV για 30% αύξηση του συντελεστή αξιοποίησης καυσίμου (30 έως 60%). Αυτό και άλλα στοιχεία [75] υποδεικνύουν ότι η απώλεια τάσης που οφείλεται σε μεταβολή του συντελεστή αξιοποίησης καυσίμων και μπορεί να περιγραφεί από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\Delta V_{\text{απόδο}} (mV) = 173 \log \frac{(\bar{P}_{H_2} / \bar{P}_{CO_2} \bar{P}_{H_2O})_2}{(\bar{P}_{H_2} / \bar{P}_{CO_2} \bar{P}_{H_2O})_1} \quad (3.27)$$

Όπου  $\bar{P}_{H_2}$ ,  $\bar{P}_{CO_2}$ ,  $\bar{P}_{H_2O}$  είναι οι μέσες τιμές του  $H_2$ ,  $CO_2$ , και  $O_2$  του συστήματος.

Τα παραπάνω συνεπάγονται ότι οι MCFC πρέπει να λειτουργούν σε χαμηλές τιμές συντελεστή αξιοποίησης αερίου αντιδρώντος για να διατηρούν τα επίπεδα τάσης, αλλά αυτό σημαίνει και αναποτελεσματική χρήση των καυσίμων. Όπως και με άλλους τύπους κυψελών καυσίμου, ένας συμβιβασμός πρέπει να γίνει για να βελτιστοποιηθεί η συνολική απόδοση. Τυπικές τιμές συντελεστή αξιοποίησης του καυσίμου είναι 75 έως 85%.



Διάγραμμα 16 - Εξάρτηση της τάσης από τον συντελεστή αξιοποίησης των καυσίμων [78]

### 3.2.3.1. ΒΑΣΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

Στη προηγούμενη παράγραφο (3.2.3) εξετάστηκε η επίδραση της σύνθεσης των αέριων αντιδρώντων και του συντελεστή αξιοποίησης και παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα δοκιμών και πειραματικών μετρήσεων, βασισμένα στην βιβλιογραφία. Σε αυτή τη παράγραφο παρουσιάζεται η αναλυτική λύση σε περιβάλλον Mathcad της εξάρτησης της συνάρτησης τάσης - βαθμού αξιοποίησης καυσίμου από τη σύνθεση του καυσίμου, βάσει της λύσης που αναπτύχθηκε από τον Stephen T. McClain, Ph.D., P.E.<sup>17</sup>.

Περιγραφή της Αναλυτικής Λύσης: Υπολογίζεται η σύνθεση του καυσίμου καθώς αυτό σταδιακά καταναλώνεται στην MCFC και με βάση την κατανάλωση του, υπολογίζεται η νέα σύνθεση του καυσίμου (επαναληπτικά) και υπολογίζεται η τάση συναρτήσεως του βαθμού αξιοποίησης του καυσίμου.

Η αρχική σύνθεση καυσίμου αερίου είναι 23,17% H<sub>2</sub>, 26,74% H<sub>2</sub>O, 9,88% CO, 23,43% CO<sub>2</sub>, 0,17% CH<sub>4</sub>, και 16,68% N<sub>2</sub>. Αρχικά, 100 moles καυσίμου εισέρχονται στην κυψέλη καυσίμου. Σε κάθε επανάληψη, 3 γραμμομόρια καυσίμου καταναλώνονται στις αντιδράσεις της ανόδου και της καθόδου.

$$N_{i_{tot}} := 100$$

$N_{i_{tot}}$  : τα moles καυσίμου που εισέρχονται στην κυψέλη

$$P_{i_{H_2}} := 0.2319$$

$$N_{i_{H_2}} := N_{i_{tot}} \cdot P_{i_{H_2}}$$

$$N_{i_{H_2}} = 23.19$$

$$P_{i_{H_2O}} := 0.2673$$

$$N_{i_{H_2O}} := N_{i_{tot}} \cdot P_{i_{H_2O}}$$

$$N_{i_{H_2O}} = 26.73$$

$$P_{i_{CO}} := 0.0988$$

$$N_{i_{CO}} := N_{i_{tot}} \cdot P_{i_{CO}}$$

$$N_{i_{CO}} = 9.88$$

$$P_{i_{CO_2}} := 0.2344$$

$$N_{i_{CO_2}} := N_{i_{tot}} \cdot P_{i_{CO_2}}$$

$$N_{i_{CO_2}} = 23.44$$

$$P_{i_{CH_4}} := 0.0017$$

$$N_{i_{CH_4}} := N_{i_{tot}} \cdot P_{i_{CH_4}}$$

$$N_{i_{CH_4}} = 0.17$$

---

<sup>17</sup> Assistant Professor of Mechanical Engineering The University of Alabama at Birmingham

$$P_{i_{N_2}} := 0.1668 \quad N_{i_{N_2}} := N_{i_{tot}} \cdot P_{i_{N_2}} \quad N_{i_{N_2}} = 16.68$$

$$T_{FC} := 923 \cdot K \quad T_{FC} \text{ είναι η θερμοκρασία λειτουργίας}$$

$$\Delta N_{cons} := 3 \quad N_{cons} \text{ είναι τα moles που καταναλώνονται σε κάθε επανάληψη}$$

Η σταθερά ισοροπίας για την αντίδραση διάσπασης ύδατος:

$$\ln K_{p1}(T) := \frac{-1}{R_u \cdot T} \cdot \left( \mu_{m_{H_2}}(T) + \mu_{m_{CO_2}}(T) - \mu_{m_{H_2O}}(T) - \mu_{m_{CO}}(T) \right)$$

$$K_{p1}(T) := e^{\ln K_{p1}(T)} \quad K_{p1}(T_{FC}) = 2.053$$

Σε κάθε επανάληψη η ποσότητα του καυσίμου που καταναλώνεται μεταβάλλει την ποσότητα των διάφορων ειδών που περιέχονται στο καύσιμο. Η γενικευμένη αντίδραση ισοροπίας στην άνοδο:

$$N_{H_2} \cdot H_2 + N_{H_2O} \cdot H_2O + N_{CO} \cdot CO \dots = a \cdot H_2 + b \cdot H_2O + c_2 \cdot CO + d \cdot CO_2 + e_2 \cdot CH_4 + N_{i_{N_2}} \cdot N_2 \\ + N_{CO_2} \cdot CO_2 + N_{CH_4} \cdot CH_4 + N_{N_2} \cdot N_2 \dots \\ + \Delta N_{fuelconsumed}$$

Όπου a, b, c<sub>2</sub>, d, και e<sub>2</sub> αντιπροσωπεύουν τα moles ισοροπίας H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>, αντιστοίχως:

$$a := N_{i_{H_2}} \quad b := N_{i_{H_2O}} \quad c_2 := N_{i_{CO}} \quad d := N_{i_{CO_2}} \quad e_2 := \frac{N_{i_{CH_4}}}{100}$$



Η επαναληπτική μέθοδος:

$$c2 + d + e2 = Ni_{CO} + Ni_{CO2} + Ni_{CH4}$$

$$2 \cdot a + 2 \cdot b + 4 \cdot e2 = 2 \cdot Ni_{H2} + 2 \cdot Ni_{H2O} + 4 \cdot Ni_{CH4}$$

$$b + c2 + 2 \cdot d = Ni_{H2O} + Ni_{CO} + 2 \cdot Ni_{CO2}$$

$$Kp_1(T) = \frac{a \cdot d}{b \cdot c2} \quad Kp_2(T) = \frac{a^3 \cdot c2}{b \cdot e2} \cdot \left( \frac{1}{a + b + c2 + d + e2 + Ni_{N2}} \right)^2$$

$$\text{Comp} \left( T, Ni_{H2}, Ni_{H2O}, Ni_{CO}, Ni_{CO2}, Ni_{CH4}, Ni_{N2} \right) := \text{Find}(a, b, c2, d, e2)$$

$$N_{iter} := 10$$

$N_{iter}$  είναι ο αριθμός των επαναλήψεων

$$i := 0..N_{iter}$$

$i$  είναι δείκτης επαναλήψεων

$$j := 0..4$$

$j$  είναι δείκτης για τα  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  και  $CH_4$

Η παρακάτω συνάρτηση υπολογίζει την σύνθεση μετά την κατανάλωση κάθε mole καυσίμου:

$$FC_{comp}(T, \Delta N) := \begin{cases} C_0 \leftarrow \text{Comp} \left( T, Ni_{H2}, Ni_{H2O}, Ni_{CO}, Ni_{CO2}, Ni_{CH4}, Ni_{N2} \right) \\ \text{for } i \in 1..N_{iter} \\ C_i \leftarrow \text{Comp} \left[ T, \left( C_{i-1} \right)_0 - \Delta N, \left( C_{i-1} \right)_1 + \Delta N, \left( C_{i-1} \right)_2, \left( C_{i-1} \right)_3 + \Delta N, \left( C_{i-1} \right)_4, Ni_{N2} \right] \\ C \end{cases}$$

$$Co_{i,j} := \left( FC_{comp} \left( T_{FC}, \Delta N_{cons} \right) \right)_j$$

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
	0	1	2	3	4
0	23.172	26.743	9.887	23.43	0.173
1	20.91	29.141	9.423	26.963	0.104
2	18.669	31.47	8.838	30.591	0.061
3	16.461	33.731	8.153	34.303	0.034
4	14.297	35.928	7.382	38.09	0.018
5	12.179	38.064	6.536	41.945	8.757·10 <sup>-3</sup>
6	10.11	40.143	5.625	45.861	3.882·10 <sup>-3</sup>
7	8.089	42.168	4.655	49.833	1.49·10 <sup>-3</sup>
8	6.115	44.144	3.633	53.856	4.57·10 <sup>-4</sup>
9	4.186	46.074	2.563	57.927	9.452·10 <sup>-5</sup>
10	2.301	47.959	1.449	62.041	8.133·10 <sup>-6</sup>

Τα συνολικά moles στην άνοδο υπολογίζονται:

$$N_{\text{totf}_i} := Co_{i,0} + Co_{i,1} + Co_{i,2} + Co_{i,3} + Co_{i,4} + Ni_{N_2}$$

Υπολογίζεται η σύνθεση του οξειδωτικού μέσου στην κάθοδο:

$$N_{\text{H}_2\text{available}} := Co_{0,0} + Co_{0,2} + 4 \cdot Co_{0,4}$$

$$N_{\text{O}_2\text{c}_i} := N_{\text{H}_2\text{available}} - \frac{i \cdot \Delta N_{\text{cons}}}{2}$$

$N_{\text{O}_2\text{c}}$ : είναι τα moles O<sub>2</sub> στην κάθοδο.

$$N_{\text{CO}_2\text{c}_i} := 2 \cdot N_{\text{H}_2\text{available}} - i \cdot \Delta N_{\text{cons}}$$

$N_{\text{CO}_2\text{c}}$ : είναι τα moles CO<sub>2</sub> στην κάθοδο.

$$N_{\text{N}_2\text{c}} := \frac{N_{\text{H}_2\text{available}}}{0.21}$$

$N_{\text{N}_2\text{c}}$ : είναι τα moles N<sub>2</sub> στην κάθοδο.

$$N_{\text{totc}_i} := N_{\text{O2c}_i} + N_{\text{CO2c}_i} + N_{\text{N2c}}$$

$N_{\text{totc}}$ : είναι τα συνολικά moles στην κάθοδο.

Ακολουθώντας τη χημική ανάλυση στην άνοδο και στην κάθοδο υπολογίζεται ο βαθμός αξιοποίησης:

$$\text{util}_i := 1 - \frac{C_{\text{O}_i,0} + C_{\text{O}_i,2} + 4 \cdot C_{\text{O}_i,4}}{N_{\text{H2available}}}$$

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα αποτελέσματα:

	0
0	100.085
1	103.221
2	106.308
3	109.362
4	112.394
5	115.412
6	118.422
7	121.427
8	124.429
9	127.43
10	130.43

$N_{\text{totf}} =$

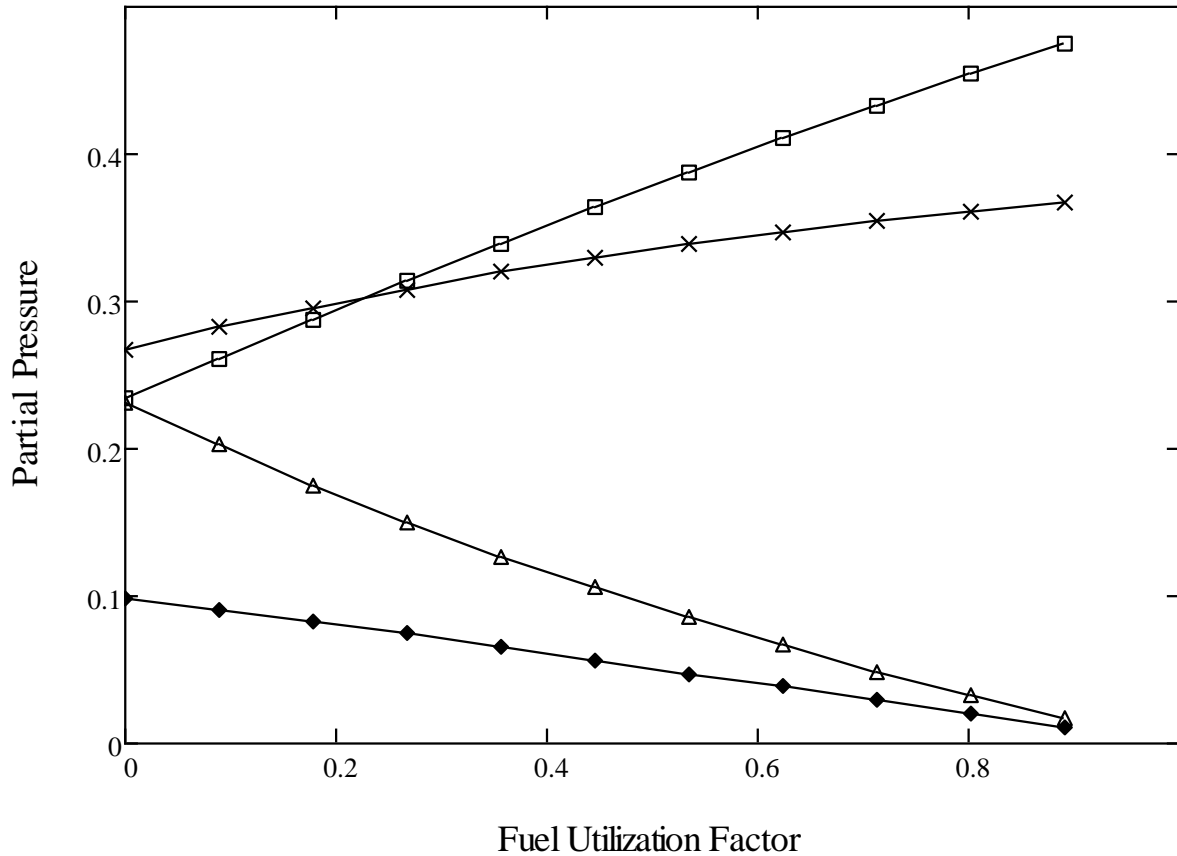
	0
0	261.964
1	257.464
2	252.964
3	248.464
4	243.964
5	239.464
6	234.964
7	230.464
8	225.964
9	221.464
10	216.964

$N_{\text{totc}} =$

	0
0	0
1	0.089
2	0.178
3	0.267
4	0.356
5	0.444
6	0.533
7	0.622
8	0.711
9	0.8
10	0.889

$\text{util} =$

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται οι μερικές πιέσεις των  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  και  $\text{CO}_2$  σε συνάρτηση με το βαθμό αξιοποίησης καυσίμου:



- ▲▲▲ Hydrogen
- ××× Water
- ◆◆◆ Carbon Monoxide
- ■ ■ Carbon Dioxide

Το ιδανικό δυναμικό Nernst είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας:

$$E_0(T) := -\frac{1}{n \cdot F_c} \cdot \left( \mu_{\text{H}_2\text{O}}(T) + \mu_{\text{CO}_2}(T) - \mu_{\text{H}_2}(T) - \frac{1}{2} \cdot \mu_{\text{O}_2}(T) - \mu_{\text{CO}_2}(T) \right)$$

$$E_0|_{T_{\text{FC}}} = 1.020 \text{ V}$$

$$F_c := 96487 \cdot \frac{\text{C}}{\text{mol}}$$

$F_c$ : είναι η σταθερά Faraday's.

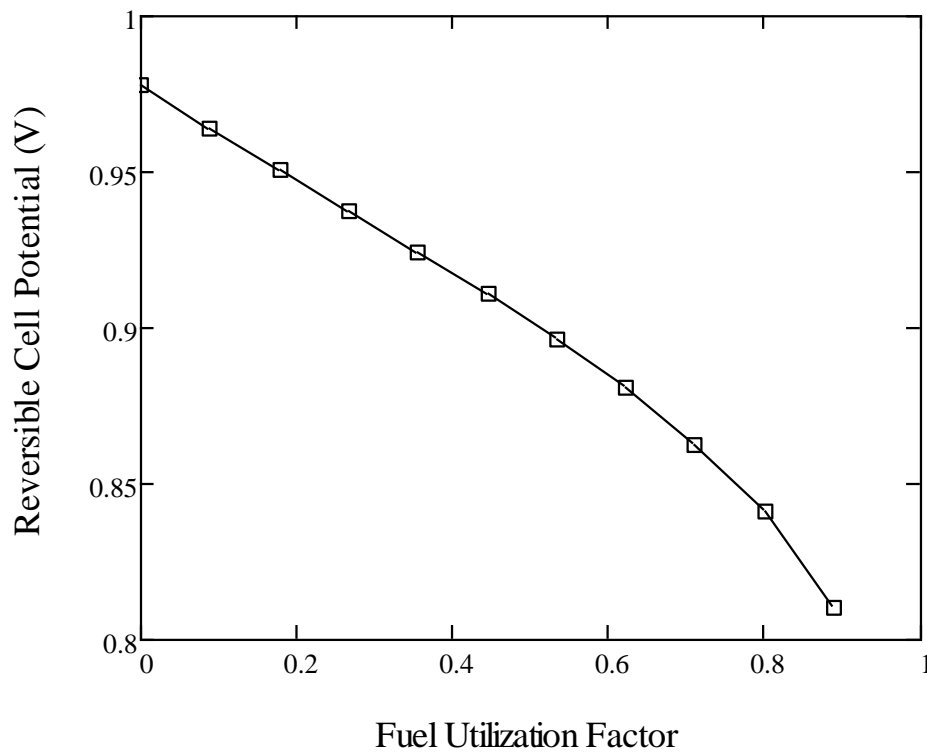
$n := 2$

$n$ : είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται για το σχηματισμό ενός μορίου ύδατος στην κυψέλη καυσίμου.

Υπολογίζεται το δυναμικό ανοιχτοκυκλώματος:

$$E_i := E_0 - T_{FC} \left[ \frac{R_u \cdot T_{FC}}{n \cdot F_c} \cdot \ln \left[ \frac{C_{O_2,0} \cdot (N_{O_2,c_i})^{0.5} \cdot N_{CO_2,c_i}}{C_{O_2,1} \cdot C_{O_2,3}} \cdot \frac{N_{totf_i}}{(N_{totc_i})^{1.5}} \right] \right]$$

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η τάση ανοιχτοκυκλώματος συναρτήσει του βαθμού αξιοποίησης του καυσίμου:



	0	
0	0.978	
1	0.964	
2	0.951	
3	0.938	
4	0.925	
5	0.911	
6	0.896	
7	0.881	
8	0.863	
9	0.841	
10	0.81	

$E =$   $V$

### 3.2.3.2. ΕΠΙΛΥΣΗ ΓΙΑ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΕΣΕΙΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Σε αυτή την παράγραφο γίνεται χρήση της αναλυτικής λύσης που παρουσιάστηκε στην προηγούμενη παράγραφο για διάφορες συνθέσεις καυσίμου.

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ: 55,66% H<sub>2</sub>, 26,49% H<sub>2</sub>O, 8,05% CO, 7,87% CO<sub>2</sub>, 1,97% CH<sub>4</sub>

	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
	0	1	2	3	4
0	55.665	26.496	8.056	7.874	1.97
1	53.223	29.688	8.999	10.307	1.595
2	50.794	32.771	9.736	12.897	1.268
3	48.349	35.768	10.285	15.623	0.992
4	45.879	38.694	10.666	18.47	0.764
5	43.386	41.554	10.895	21.425	0.58
6	40.878	44.355	10.987	24.479	0.434
7	38.364	47.097	10.958	27.622	0.319
8	35.854	49.783	10.82	30.848	0.232
9	33.355	52.414	10.584	34.151	0.165
10	30.877	54.992	10.261	37.524	0.115
Co =	11	57.517	9.859	40.962	0.079
	12	59.991	9.386	44.461	0.053
	13	62.417	8.848	48.018	0.034
	14	64.794	8.251	51.627	0.022
	15	67.126	7.6	55.287	0.013
	16	69.415	6.9	58.993	7.496·10 <sup>-3</sup>
	17	71.661	6.153	62.743	4.039·10 <sup>-3</sup>
	18	73.868	5.364	66.534	2·10 <sup>-3</sup>
	19	76.037	4.535	70.364	8.813·10 <sup>-4</sup>
	20	78.169	3.668	74.232	3.272·10 <sup>-4</sup>
	21	80.266	2.766	78.134	9.225·10 <sup>-5</sup>
	22	82.33	1.83	82.07	1.549·10 <sup>-5</sup>
	23	84.363	0.863	86.037	6.736·10 <sup>-7</sup>

	0
0	100.061
1	103.811
2	107.465
3	111.017
4	114.472
5	117.84
6	121.133
7	124.361
8	127.537
9	130.67
10	133.769
11	136.842
12	139.894
13	142.931
14	145.957
15	148.974
16	151.985
17	154.992
18	157.996
19	160.998
20	163.999
21	167
22	170
23	173

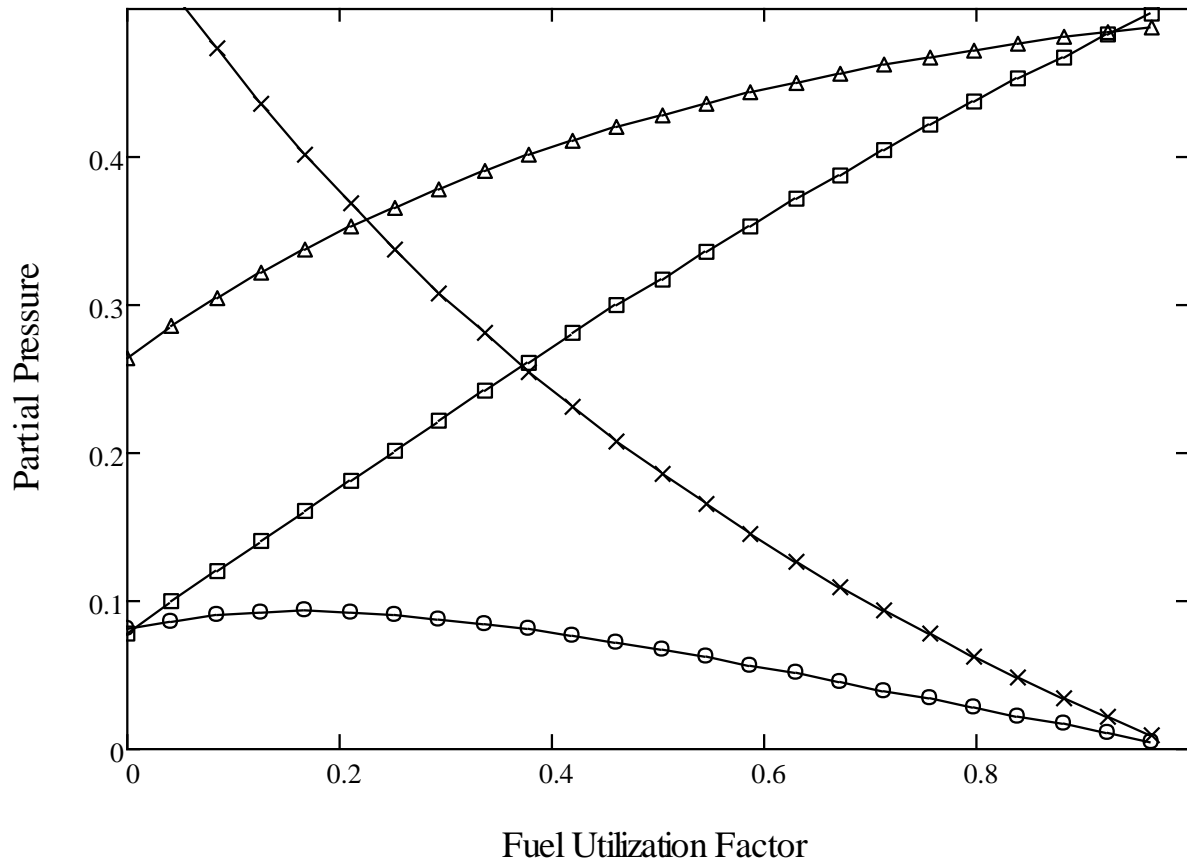
$N_{\text{totf}} =$

	0
0	555.752
1	551.252
2	546.752
3	542.252
4	537.752
5	533.252
6	528.752
7	524.252
8	519.752
9	515.252
10	510.752
11	506.252
12	501.752
13	497.252
14	492.752
15	488.252
16	483.752
17	479.252
18	474.752
19	470.252
20	465.752
21	461.252
22	456.752
23	452.252

$N_{\text{totc}} =$

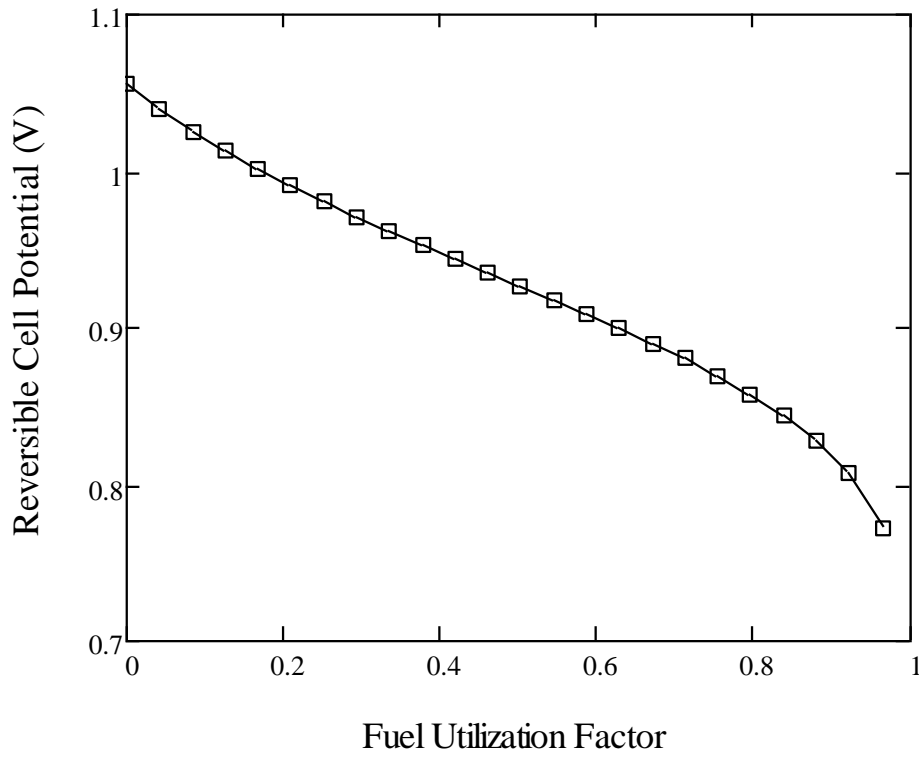
	0
0	0
1	0.042
2	0.084
3	0.126
4	0.168
5	0.209
6	0.251
7	0.293
8	0.335
9	0.377
10	0.419
11	0.461
12	0.503
13	0.545
14	0.587
15	0.628
16	0.67
17	0.712
18	0.754
19	0.796
20	0.838
21	0.88
22	0.922
23	0.964

util =



- xxx Hydrogen
- ΔΔΔ Water
- ooo Carbon Monoxide
- Carbon Dioxide





	0	
0	1.056	
1	1.04	
2	1.026	
3	1.013	
4	1.002	
5	0.991	
6	0.981	
7	0.971	
8	0.962	
9	0.953	
10	0.944	
E = 11	0.935	V
12	0.927	
13	0.918	
14	0.909	
15	0.9	
16	0.89	
17	0.88	
18	0.87	
19	0.858	
20	0.844	
21	0.828	
22	0.807	
23	0.772	

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ: 42,98% H<sub>2</sub>, 39,15% H<sub>2</sub>O, 6,07% CO, 11,36% CO<sub>2</sub>, 0,46% CH<sub>4</sub>

	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
	0	1	2	3	4
0	42.982	39.195	6.071	11.367	0.462
1	40.039	42.37	6.478	14.076	0.346
2	37.156	45.44	6.735	16.913	0.252
3	34.325	48.417	6.858	19.863	0.179
4	31.543	51.309	6.861	22.915	0.124
5	28.809	54.123	6.756	26.06	0.084
6	26.127	56.864	6.554	29.291	0.055
7	23.496	59.535	6.266	32.6	0.035
8	20.918	62.141	5.899	35.98	0.021
9	18.392	64.684	5.46	39.428	0.012
10	15.918	67.169	4.956	42.938	6.522·10 <sup>-3</sup>
11	13.495	69.598	4.392	46.505	3.248·10 <sup>-3</sup>
12	11.122	71.975	3.772	50.126	1.445·10 <sup>-3</sup>
13	8.796	74.303	3.102	53.798	5.451·10 <sup>-4</sup>
14	6.516	76.584	2.383	57.516	1.583·10 <sup>-4</sup>
15	4.279	78.82	1.62	61.28	2.842·10 <sup>-5</sup>
16	2.084	81.016	0.816	65.084	1.544·10 <sup>-6</sup>

Co =

$N_{\text{totf}} =$

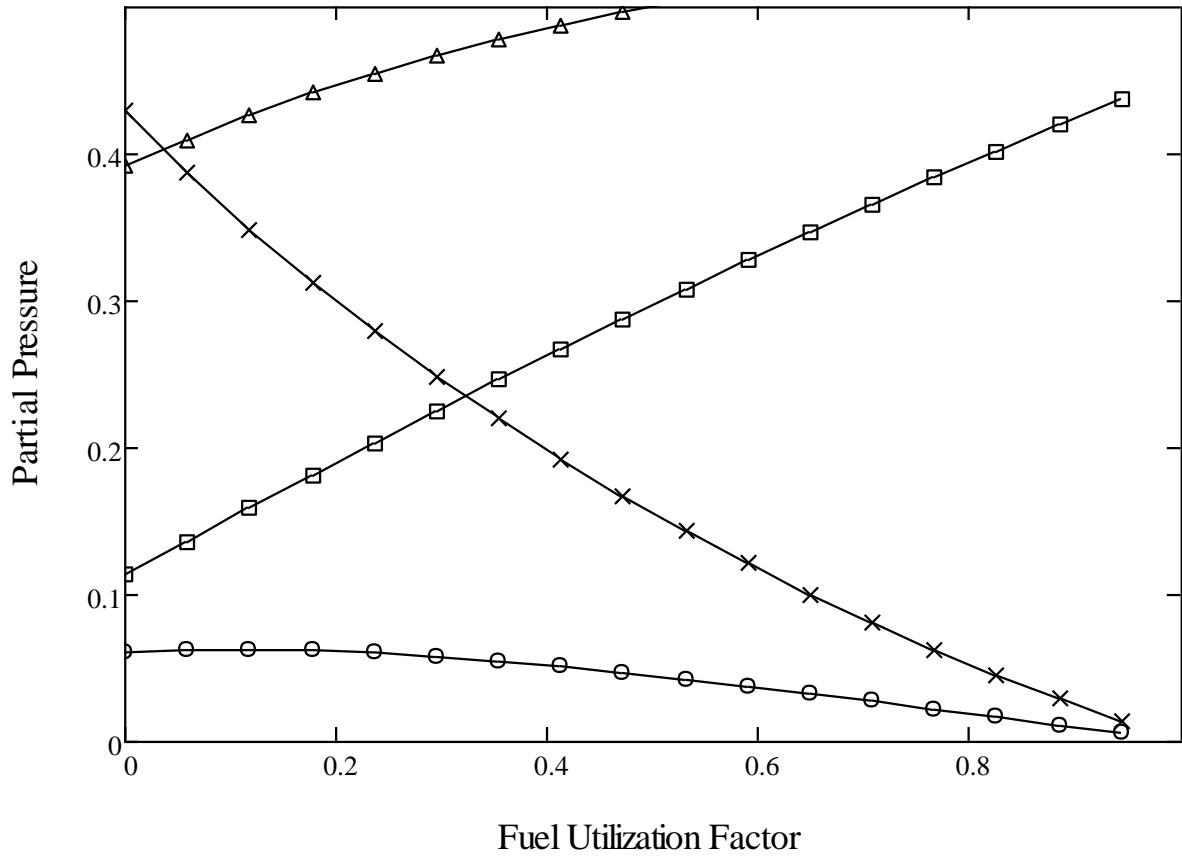
	0
0	100.076
1	103.308
2	106.496
3	109.642
4	112.752
5	115.833
6	118.891
7	121.931
8	124.958
9	127.976
10	130.987
11	133.994
12	136.997
13	139.999
14	143
15	146
16	149

$N_{\text{totc}} =$

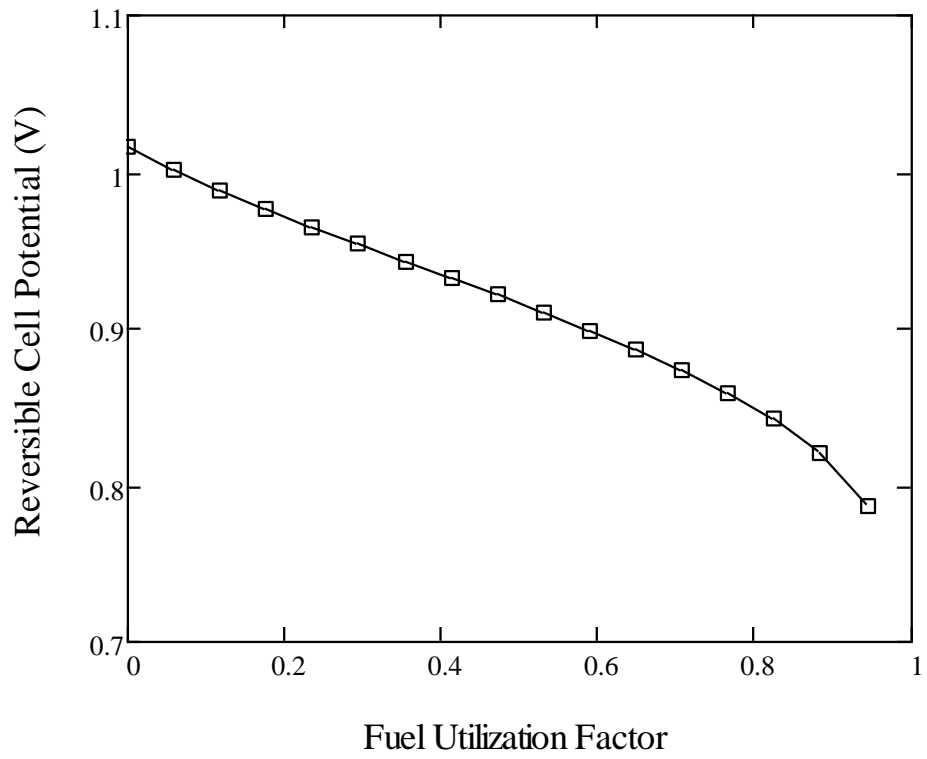
	0
0	395.081
1	390.581
2	386.081
3	381.581
4	377.081
5	372.581
6	368.081
7	363.581
8	359.081
9	354.581
10	350.081
11	345.581
12	341.081
13	336.581
14	332.081
15	327.581
16	323.081

util =

	0
0	0
1	0.059
2	0.118
3	0.177
4	0.236
5	0.295
6	0.354
7	0.413
8	0.472
9	0.53
10	0.589
11	0.648
12	0.707
13	0.766
14	0.825
15	0.884
16	0.943



- xxx Hydrogen
- ΔΔΔ Water
- ooo Carbon Monoxide
- Carbon Dioxide



	0	
0	1.016	
1	1.001	
2	0.988	
3	0.976	
4	0.965	
5	0.954	
6	0.943	
7	0.932	
8	0.921	
9	0.91	
10	0.899	
11	0.887	
12	0.874	
13	0.859	
14	0.842	
15	0.821	
16	0.787	

E =                      V

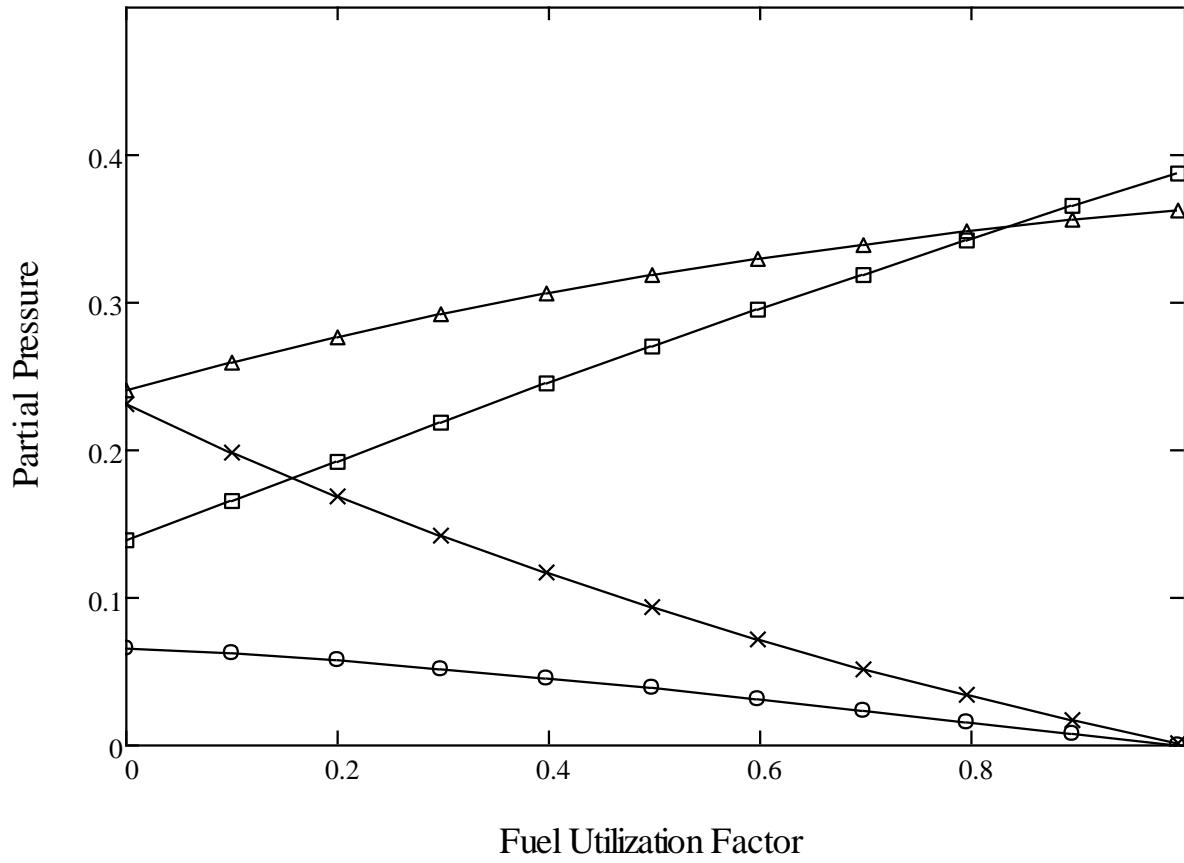
ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ: 23,14% H<sub>2</sub>, 23,99% H<sub>2</sub>O, 6,54% CO, 13,92% CO<sub>2</sub>, 0,12% CH<sub>4</sub>,  
32,2% N<sub>2</sub>

	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
	0	1	2	3	4
0	23.147	23.998	6.543	13.929	0.127
1	20.51	26.744	6.398	17.129	0.073
2	17.948	29.372	6.092	20.468	0.04
3	15.466	31.893	5.651	23.928	0.021
4	13.063	34.317	5.097	27.493	9.895·10 <sup>-3</sup>
5	10.738	36.653	4.445	31.151	4.255·10 <sup>-3</sup>
6	8.487	38.91	3.707	34.892	1.568·10 <sup>-3</sup>
7	6.306	41.094	2.893	38.707	4.518·10 <sup>-4</sup>
8	4.189	43.211	2.011	42.589	8.338·10 <sup>-5</sup>
9	2.132	45.268	1.068	46.532	5.315·10 <sup>-6</sup>
10	0.132	47.268	0.069	50.531	7.324·10 <sup>-11</sup>

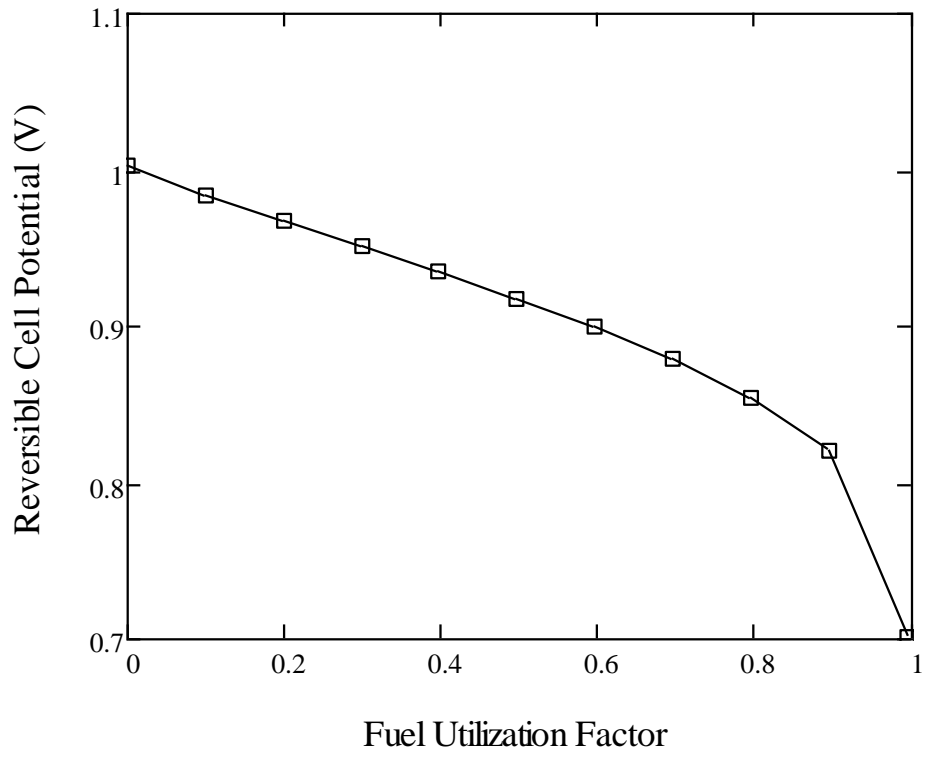
	0
0	99.945
1	103.054
2	106.12
3	109.159
4	112.18
5	115.191
6	118.197
7	121.199
8	124.2
9	127.2
10	130.2

	0
0	234.41
1	229.91
2	225.41
3	220.91
4	216.41
5	211.91
6	207.41
7	202.91
8	198.41
9	193.91
10	189.41

	0
0	0
1	0.099
2	0.199
3	0.298
4	0.397
5	0.497
6	0.596
7	0.695
8	0.795
9	0.894
10	0.993



- xxx Hydrogen
- ΔΔΔ Water
- ooo Carbon Monoxide
- Carbon Dioxide



	0	
0	1.002	
1	0.984	
2	0.967	
3	0.951	
4	0.935	
5	0.918	
6	0.9	
7	0.88	
8	0.855	
9	0.82	
10	0.701	

E = V



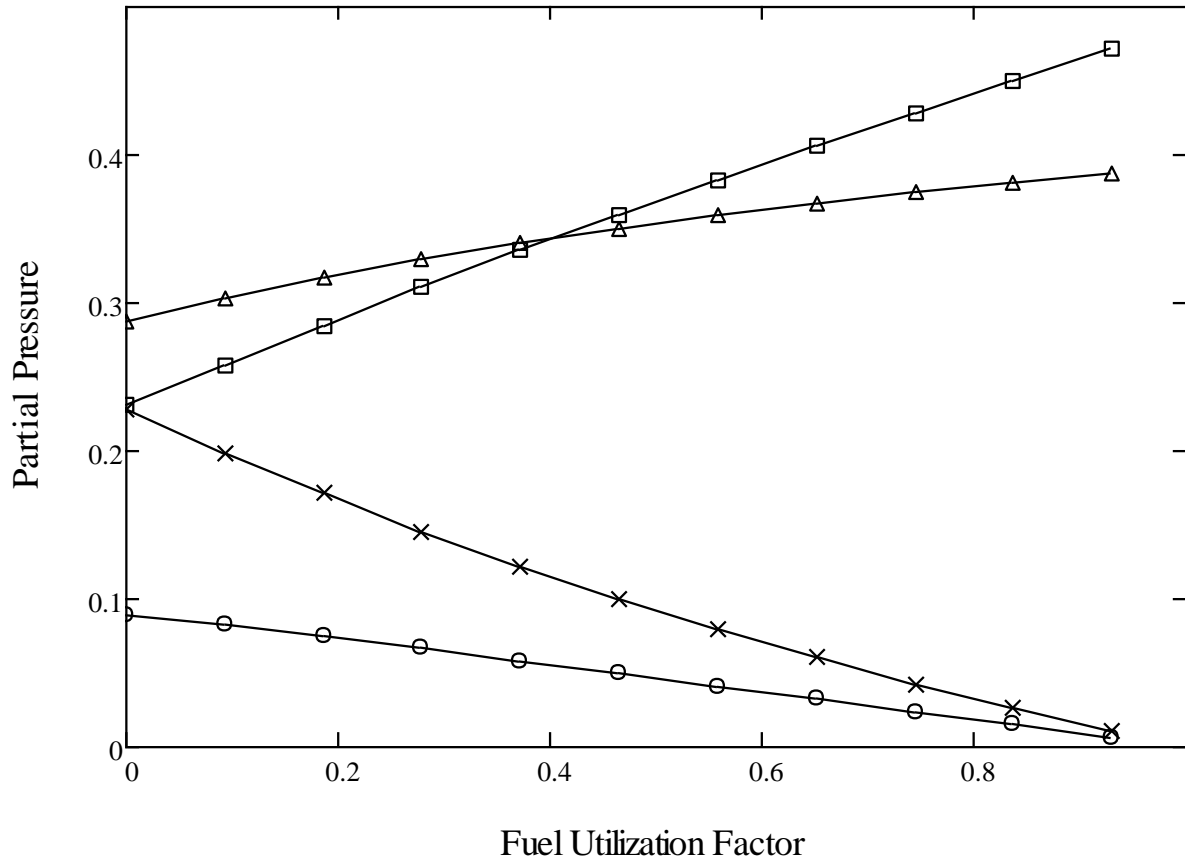
ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ: 22,81% H<sub>2</sub>, 28,80% H<sub>2</sub>O, 8,92% CO, 23,13% CO<sub>2</sub>, 0,13% CH<sub>4</sub>,  
16,1% N<sub>2</sub>

	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
	0	1	2	3	4
0	22.819	28.804	8.926	23.135	0.139
1	20.476	31.259	8.494	26.624	0.083
2	18.166	33.639	7.945	30.208	0.047
3	15.9	35.949	7.297	33.877	0.026
4	13.683	38.191	6.565	37.622	0.013
5	11.518	40.37	5.758	41.436	6.176·10 <sup>-3</sup>
6	9.405	42.49	4.885	45.313	2.574·10 <sup>-3</sup>
7	7.343	44.555	3.953	49.246	8.995·10 <sup>-4</sup>
8	5.331	46.568	2.968	53.232	2.354·10 <sup>-4</sup>
9	3.366	48.534	1.934	57.266	3.531·10 <sup>-5</sup>
10	1.445	50.455	0.855	61.345	1.134·10 <sup>-6</sup>

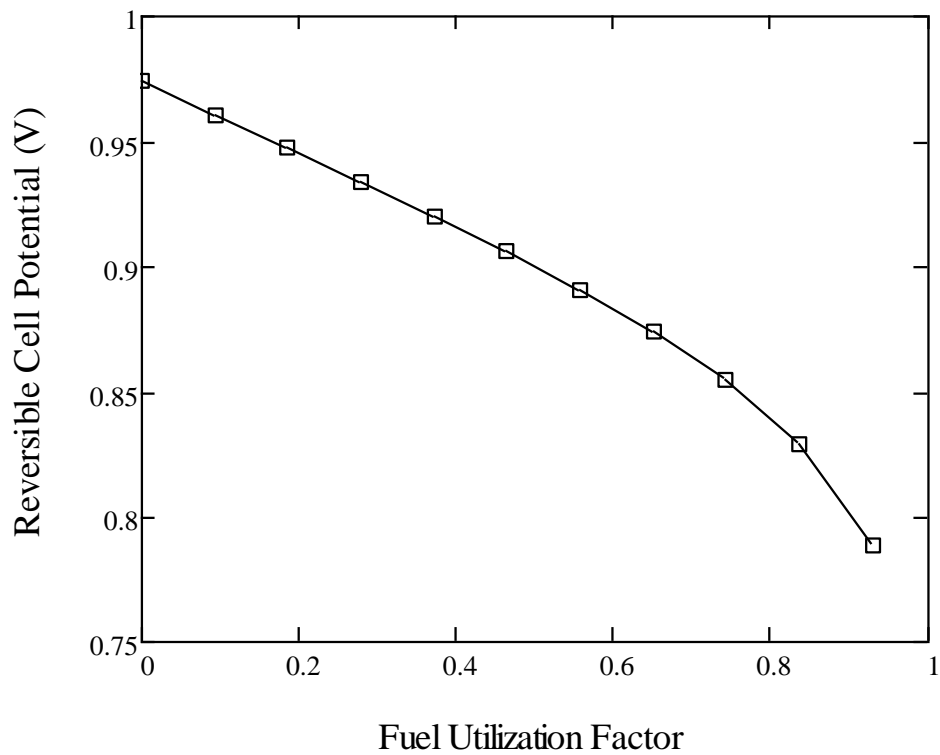
	0
0	99.923
1	103.035
2	106.105
3	109.148
4	112.174
5	115.188
6	118.195
7	121.198
8	124.2
9	127.2
10	130.2

	0
0	250.71
1	246.21
2	241.71
3	237.21
4	232.71
5	228.21
6	223.71
7	219.21
8	214.71
9	210.21
10	205.71

	0
0	0
1	0.093
2	0.186
3	0.279
4	0.372
5	0.464
6	0.557
7	0.65
8	0.743
9	0.836
10	0.929



- xxx Hydrogen
- ΔΔΔ Water
- ooo Carbon Monoxide
- Carbon Dioxide



E =

	0
0	0.974
1	0.961
2	0.947
3	0.934
4	0.92
5	0.906
6	0.891
7	0.874
8	0.855
9	0.829
10	0.789

V

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ: 22,54% H<sub>2</sub>, 6,93% H<sub>2</sub>O, 16,50% CO, 10,42% CO<sub>2</sub>, 0,96% CH<sub>4</sub>,  
42,5% N<sub>2</sub>

	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
	0	1	2	3	4
0	22.54	6.934	16.509	10.429	0.963
1	21.301	8.942	16.285	14.037	0.579
2	19.791	10.92	15.732	17.824	0.344
3	18.142	12.854	14.95	21.748	0.202
4	16.433	14.735	14.003	25.781	0.116
5	14.708	16.562	12.933	29.903	0.065
Co = 6	12.993	18.337	11.767	34.098	0.035
7	11.303	20.061	10.525	38.357	0.018
8	9.645	21.738	9.221	42.671	8.589·10 <sup>-3</sup>
9	8.022	23.37	7.863	47.033	3.743·10 <sup>-3</sup>
10	6.435	24.962	6.459	51.44	1.421·10 <sup>-3</sup>
11	4.884	26.515	5.014	55.886	4.345·10 <sup>-4</sup>
12	3.368	28.032	3.532	60.368	9.089·10 <sup>-5</sup>
13	1.884	29.516	2.016	64.884	8.266·10 <sup>-6</sup>

$N_{\text{totf}} =$

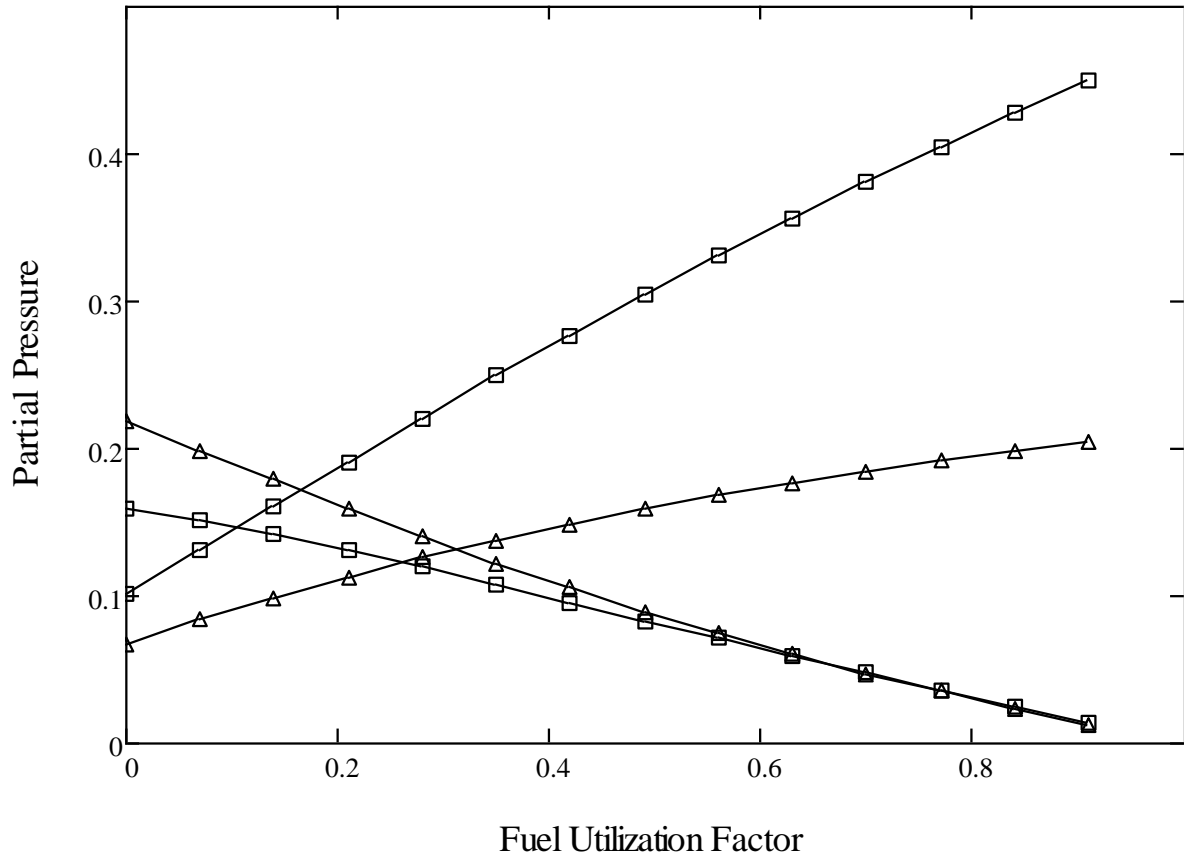
	0
0	103.174
1	106.943
2	110.411
3	113.696
4	116.868
5	119.97
6	123.03
7	126.064
8	129.083
9	132.093
10	135.097
11	138.099
12	141.1
13	144.1

$N_{\text{totc}} =$

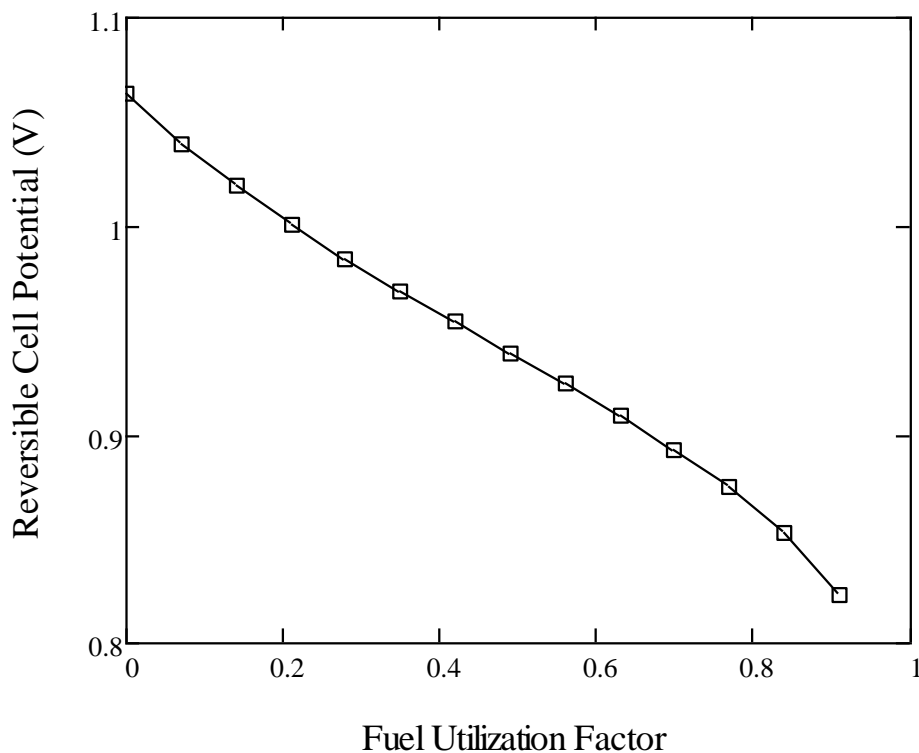
	0
0	332.986
1	328.486
2	323.986
3	319.486
4	314.986
5	310.486
6	305.986
7	301.486
8	296.986
9	292.486
10	287.986
11	283.486
12	278.986
13	274.486

util =

	0
0	0
1	0.07
2	0.14
3	0.21
4	0.28
5	0.35
6	0.42
7	0.49
8	0.559
9	0.629
10	0.699
11	0.769
12	0.839
13	0.909



- ▲▲▲ Hydrogen
- ▲▲▲ Water
- ■ ■ Carbon Monoxide
- ■ ■ Carbon Dioxide



E =

	0
0	1.064
1	1.04
2	1.019
3	1.001
4	0.984
5	0.969
6	0.954
7	0.939
8	0.925
9	0.909
10	0.893
11	0.875
12	0.853
13	0.823

### 3.2.4. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΠΡΟΣΜΙΞΕΩΝ

Ο εξαεριωμένος άνθρακας είναι η κύρια πηγή καυσίμου αερίου για τις MCFC, αλλά επειδή περιέχει πολλές προσμείξεις άνθρακα σε ένα ευρύ φάσμα συγκεντρώσεων, το καύσιμο που προέρχεται από την πηγή αυτή περιέχει επίσης ένα σημαντικό αριθμό ρύπων. Ένα κρίσιμο ζήτημα με τις προσμείξεις αυτές είναι τα επίπεδα συγκέντρωσης που μπορούν να είναι ανεκτά από μια MCFC χωρίς σημαντική υποβάθμιση της απόδοσης ή μείωση της διάρκειας ζωής. Οι πιθανές επιπτώσεις των ρύπων από τον άνθρακα που προέρχονται από τα καύσιμα αέρια των MCFCs συνοψίζονται στον Πίνακα 12. [79]

Πίνακας 12 - Ρύποι του άνθρακα που προέρχονται από το αέριο καυσίμο και οι δυνητικές επιπτώσεις τους [79]

Class	Contaminant	Potential Effect
Particulates	Coal fines, ash	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Plugging of gas passages</li> </ul>
Sulfur compounds	H <sub>2</sub> S, COS, CS <sub>2</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Voltage losses</li> <li>• Reaction with electrolyte via SO<sub>2</sub></li> </ul>
Halides	HCl, HF, HBr, SnCl <sub>2</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Corrosion</li> <li>• Reaction with electrolyte</li> </ul>
Nitrogen compounds	NH <sub>3</sub> , HCN, N <sub>2</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reaction with electrolyte via NO<sub>x</sub></li> </ul>
Trace metals	As, Pb, Hg, Cd, Sn Zn, H <sub>2</sub> Se, H <sub>2</sub> Te, AsH <sub>3</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Deposits on electrode</li> <li>• Reaction with electrolyte</li> </ul>
Hydrocarbons	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> , C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Carbon deposition</li> </ul>

Η τυπική σύνθεση του αέριου καυσίμου και των ρύπων που εισέρχονται στους 650°C στην MCFC διαμέσου του φυσητήρα του αεριοποιητή ύστερα από το θερμό καθαρισμό του αερίου, καθώς και το επίπεδο ανοχής των MCFCs για τις προσμείξεις αναφέρονται στον Πίνακα 13. [88][80][81] Είναι προφανές από το παράδειγμα αυτό ότι ένα ευρύ φάσμα ρύπων παρουσιάζεται σε παράγωγα του αέριου καυσίμου που περιέχουν άνθρακα. Η απομάκρυνση αυτών των μολυσματικών παραγόντων μπορεί να προσφέρει σημαντικά στην αύξηση της αποτελεσματικότητας. Μια ανασκόπηση των διαφόρων επιλογών για τον καθαρισμό του αερίου παρουσιάζεται από τους Anderson και Garrigan [79] και Jalan. [82]

Θείο: Είναι αποδεδειγμένο ότι οι ενώσεις του θείου ακόμα και σε πολύ χαμηλές συγκεντώσεις στο καύσιμο φυσικό αέριο είναι επιζήμιες για τις MCFC. [83][84][85][86][87] Η ανοχή των MCFCs σε ενώσεις θείου [83] εξαρτάται έντονα από τη θερμοκρασία, την πίεση, τη σύνθεση του αερίου, τα δομικά συστατικά των κυττάρων και από τις υπόλοιπες διεργασίες του συστήματος (όπως η ανακύκλωση, ο εξαερισμός, ο καθαρισμός του φυσικού αερίου). Η κύρια ένωση θείου που έχει δυσμενή επίδραση στην απόδοση των κυψελών είναι το H<sub>2</sub>S. Σε ατμοσφαιρική πίεση και με υψηλό συντελεστή αξιοποίησης αερίου (~75%), συγκέντρωση <10ppm H<sub>2</sub>S στο καύσιμο μπορεί να είναι ανεκτή στην άνοδο (το επίπεδο ανοχής εξαρτάται από την σύνθεση του αερίου στην άνοδο και την μερική πίεση του H<sub>2</sub>), και συγκέντρωση <1ppm SO<sub>2</sub> είναι αποδεκτή στο



οξειδωτικό. [83] Αυτά τα όρια συγκέντρωσης αυξάνουν όταν η θερμοκρασία αυξάνεται, αλλά μειώνονται στην αύξηση της πίεσης.

Πίνακας 13 - Η σύνθεση του αερίου και οι μολυσματικοί παράγοντες που εισέρχονται από τον φουσητήρα του αεριοποιητή ύστερα από θερμό καθαρισμό του αερίου, και τα Όριο Ανοχής των MCFC στις προσμείξεις

Fuel Gas <sup>a</sup> (mol percent)	Contaminants <sup>b,c</sup>	Content <sup>b,c</sup>	Remarks <sup>b</sup>	Tolerance <sup>c,d</sup> Limit
19.2 CO	Particulates	<0.5 mg/l	Also includes ZnO from H <sub>2</sub> S cleanup stage	<0.1 g/l for large particulates >0.3 μm
13.3 H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	2600 ppm		<10,000 ppm
2.6 CH <sub>4</sub>	AsH <sub>3</sub>	<5 ppm		< 1 ppm
6.1 CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	<10 ppm	After first-stage cleanup	<0.5 ppm
12.9 H <sub>2</sub> O	HCl	500 ppm	Also includes other halides	<10 ppm
45.8 N <sub>2</sub>	Trace Metals	<2 ppm	Pb	<1 ppm
		<2 ppm	Cd	30+ ppm
		<2 ppm	Hg	35+ ppm
		<2 ppm	Sn	NA
	Zn	<50 ppm	From H <sub>2</sub> S hot cleanup	<20 ppm
Tar	4000 ppm	Formed during desulfurization cleanup stage	<2000 ppm <sup>e</sup>	

<sup>a</sup> – Το υγροποιημένο αέριο καύσιμο εισέρχεται στην MCFC 650 ° C

<sup>b</sup> – [80]

<sup>c</sup> – [88]

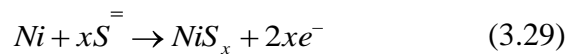
<sup>d</sup> – [81]

<sup>e</sup> – βενζόλιο

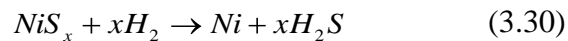
Οι τρόποι με τους οποίους το H<sub>2</sub>S επηρεάζει την απόδοση των κυψελών έχουν διερευνηθεί εκτενώς. [84][85][86][87] Οι δυσμενείς επιπτώσεις του H<sub>2</sub>S συμβαίνουν λόγω της:

- Χημειορόφησης των επιφανειών από Ni και του «μπλοκαρίσματος» των ενεργών ηλεκτροχημικά θέσεων.
- Δηλητηρίασης των θέσεων του καταλύτη όπου συμβαίνει η αντίδραση διάσπασης του νερού.
- Οξείδωσης του SO<sub>2</sub> σε μία αντίδραση καύσης, και επακόλουθη αντίδραση του με τα ανθρακικά ιόντα στον ηλεκτρολύτη.

Η αρνητική επίδραση του H<sub>2</sub>S στην απόδοση των MCFC απεικονίζεται στο Διάγραμμα 17. Η τάση ενός κυτάρου διαστάσεων 10cm x 10cm στους 650°C μειώνεται όταν H<sub>2</sub>S συγκέντρωσης 5ppm προστίθεται στο αέριο καύσιμο (10% H<sub>2</sub> / 5% CO<sub>2</sub> / 10% H<sub>2</sub>O / 75% He). Οι μετρήσεις δείχνουν ότι χαμηλές συγκεντρώσεις H<sub>2</sub>S δεν επηρεάζουν το δυναμικό του ανοικτού κυκλώματος, αλλά έχουν σημαντική επίπτωση στην τάση κυττάρων καθώς η πυκνότητα του ρεύματος αυξάνεται προοδευτικά. Η μείωση της τάσης δεν είναι μόνιμη<sup>18</sup>, όταν αέριο καύσιμο χωρίς H<sub>2</sub>S εισάγεται εντός της κυψέλης, η τάση επιστρέφει στα επίπεδα μιας κυψέλης με καθαρό καύσιμο. Αυτά τα αποτελέσματα μπορούν να εξηγηθούν από τις χημικές και ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν και εμπλέκονται το H<sub>2</sub>S και το S<sup>=</sup>. Το νικέλιο της ανόδου αντιδρά με το H<sub>2</sub>S και σχηματίζεται σουλφίδιο του νικελίου:



Όταν η σουλφιδιωμένη άνοδος επιστρέφει σε ανοιχτόκύκλωμα, το NiS<sub>x</sub> μειώνεται κατά H<sub>2</sub>:



Ομοίως, όταν ένα αέριο καύσιμο χωρίς H<sub>2</sub>S εισάγεται σε μια σουλφιδιωμένη άνοδο, μπορεί επίσης να εμφανιστεί μείωση του NiS<sub>x</sub> προς Ni. Αναλυτικό έργο σχετικά με την επίδραση του

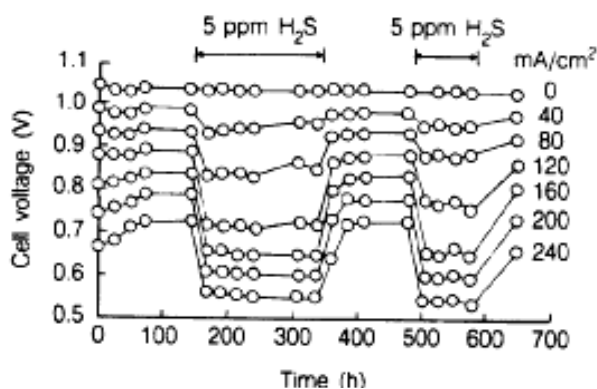
---

<sup>18</sup> Οι επιπτώσεις του H<sub>2</sub>S στην τάση της κυψέλης είναι αναστρέψιμες, εάν η συγκέντρωση του H<sub>2</sub>S είναι σε επίπεδα κάτω από εκείνα που απαιτούνται για σχηματισμό σουλφιδίου του νικελίου.

H<sub>2</sub>S στην απόδοση των κυψελών έχει παρουσιαστεί από τον Vogel [84][85] και τον Remick. [86][87]

Η ταχεία εξισορρόπηση του αερίου της αντίδρασης διάσπασης του νερού στην άνοδο παρέχει μία έμμεση πηγή H<sub>2</sub> από την αντίδραση του CO και H<sub>2</sub>O. Αν το H<sub>2</sub>S δηλητηριάσει τις ενεργές επιφάνειες για την πραγματοποίηση της αντίδρασης, η εξισορρόπηση μπορεί να μην συμβεί και ως συνέπεια η περιεκτικότητα σε H<sub>2</sub> θα είναι μικρότερη από την αναμενόμενη. Ευτυχώς, τα στοιχεία [86][87] δείχνουν ότι η αντίδραση διάσπασης δεν δηλητηριάζεται σημαντικά από το H<sub>2</sub>S. Στην πραγματικότητα, το Cr που χρησιμοποιείται σε σταθεροποιημένες ανόδους από Ni φαίνεται να δρα ως καταλύτης με ανοχή στο θείο για την αντίδραση διάσπασης του νερού. [87]

Το CO<sub>2</sub> που απαιτείται για την αντίδραση της καθόδου, αναμένεται να τροφοδοτηθεί από την ανακύκλωση των καυσαερίων της ανόδου (μετά την καύση του υπολειμματικού H<sub>2</sub>) προς την κάθοδο. Ως εκ τούτου, οποιαδήποτε λύματα θείου στην άνοδο θα είναι παρόντα στην είσοδο της καθόδου εκτός και αν έχουν γίνει προβλέψεις για την αφαίρεση του θείου. Αν απουσιάζει διεργασία απομάκρυνσης θείου, το θείο εισέρχεται στην είσοδο της καθόδου ως SO<sub>2</sub>, το οποίο αντιδρά (σταθερά ισορροπίας είναι 10<sup>15</sup>-10<sup>17</sup>) με τα ανθρακικά ιόντα και παράγονται θειικά αλκάλια. Αυτά τα θειικά ιόντα μεταφέρονται μέσω του ηλεκτρολύτη στην άνοδο κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της κυψέλης. Κατά την άνοδο, το SO<sub>4</sub><sup>=</sup> ανάγεται σε S<sup>=</sup>, αυξάνοντας έτσι τη συγκέντρωση του S<sup>=</sup> εκεί.



Διάγραμμα 17 - Επίδραση του H<sub>2</sub>S συγκέντρωσης 5ppm στην απόδοση μιας MCFC κλίμακας Bench

(10cm x 10cm) στους 650°C, σύνθεση αέριου καυσίμου (10% H<sub>2</sub> / 5% CO<sub>2</sub> / 10% H<sub>2</sub>O / 75% He) με συντελεστή αξιοποίησης H<sub>2</sub> 25% [87]

Με βάση την παρούσα κατάσταση μελέτης και κατανόησης της επίδρασης του θείου στις MCFC και με τα διαθέσιμα δομικά στοιχεία των κυψελών, προβλέπεται ότι για μακροχρόνια λειτουργία (40.000 ώρες) των MCFCs απαιτείται καύσιμο αέριο με συγκέντρωση θείου<sup>19</sup> σε επίπεδα της τάξης 0.01ppm ή λιγότερο, εκτός αν το σύστημα εκκενώνεται από θείο σε περιοδικά χρονικά διαστήματα ή αν καθαρίζεται από το θείο ο βρόχος του καυστήρα της κυψέλης. [85] Η ανοχή σε θείο θα είναι περίπου 0,5ppm (βλ. Πίνακα 9) στην τελευταία περίπτωση. Σημαντική προσπάθεια έχει αφιερωθεί στην ανάπτυξη τεχνικών για την απομάκρυνση του θείου χαμηλού κόστους, καθώς η έρευνα και η ανάπτυξη συνεχίζονται. [89][90]

Αλογονίδια: Οι ενώσεις αλογόνου που περιέχονται είναι καταστροφικές για τις MCFC, επειδή μπορεί να οδηγήσουν σε σοβαρή διάβρωση του δομικού υλικού της καθόδου. Θερμοδυναμικοί υπολογισμοί [91] δείχνουν ότι το HCl και το HF αντιδρούν με τα τηγμένα ανθρακικά άλατα (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) για να σχηματιστούν CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O καθώς και με τα αντίστοιχα αλογονίδια αλκαλίων. Επιπλέον, ο ρυθμός της απώλειας ηλεκτρολυτών στο κύτταρο αναμένεται να αυξηθεί λόγω της υψηλής πίεσης ατμών του LiCl και του KCl. Η συγκέντρωση των Cl<sup>-</sup> σε καύσιμα που προέρχονται από άνθρακα είναι τυπικά στην κλίμακα 1 έως 500ppm. Έχει προταθεί [92] ότι το επίπεδο συγκέντρωσης του HCl θα πρέπει να διατηρείται κάτω από 1 ppm στο αέριο καύσιμο, ίσως κάτω από 0,5ppm, [56] αλλά το ανεκτό επίπεδο για μακροπρόθεσμη λειτουργία δεν έχει ακόμα τεκμηριωθεί.

Ενώσεις του αζώτου: Ενώσεις όπως το NH<sub>3</sub> και το HCN δεν φαίνεται να βλάπτουν τις MCFC σε μικρές συγκεντρώσεις. [79][88] Ωστόσο, εάν NO<sub>x</sub> παραχθεί από την καύση των λυμάτων της ανόδου στο βρόχο του καυστήρα της κυψέλης, θα μπορούσε να αντιδράσει μη αντιστρεπτά με τον ηλεκτρολύτη στην κάθοδο και να σχηματιστούν νιτρικά άλατα. Στο έργο του Gillis η ανοχή σε NH<sub>3</sub> των MCFC ήταν 0,1ppm, αλλά ο Πίνακας 9 υποδεικνύει ότι το επίπεδο θα μπορούσε να είναι 1% κατ όγκο. [56]

---

<sup>19</sup> Η επίδραση τόσο του COS όσο και του CS<sub>2</sub> φαίνεται να είναι ισοδύναμη με την επίδραση του H<sub>2</sub>S στις MCFCs[85]

Στερεά σωματίδια: Αυτοί οι ρύποι μπορεί να προέρχονται από μια πληθώρα πηγών και η παρουσία τους είναι μια σημαντική ανησυχία, επειδή μπορεί να φράξουν τα περάσματα του αερίου και / ή να φράξουν την επιφάνεια της ανόδου. Η εναπόθεση άνθρακα και οι συνθήκες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον έλεγχο του σχηματισμού του έχουν παρουσιαστεί νωρίτερα σε αυτό το κεφάλαιο. Στερεά σωματίδια όπως το ZnO, το οποίο χρησιμοποιείται για την αφαίρεση του θείου, μπορεί να συμπαρασύρεται στο καύσιμο αέριο. Τα αποτελέσματα από το έργο του Pigeaud [81] δείχνουν ότι το όριο ανοχής των MCFC σε σωματίδια μεγαλύτερα από 3μm διάμετρο είναι <0,1g/l.

Άλλες Ενώσεις: Πειραματικές μελέτες δείχνουν ότι συγκέντρωση 1ppm αερίου AsH<sub>3</sub> σε καύσιμο αέριο δεν επηρεάζει την απόδοση των κυττάρων, αλλά όταν το επίπεδο αυξάνεται σε 9ppm As, η τάση πέφτει γρήγορα κατά περίπου 120mV σε 160mA/cm<sup>2</sup>. [80] Ιχνοστοιχεία, όπως Pb, Cd, Hg και Sn στο καύσιμο αέριο, δημιουργούν ανησυχίες, επειδή μπορούν να εναποτεθούν στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ή να αντιδράσουν με το ηλεκτρολύτη. [25] Ο Πίνακας 9 δείχνει τα όρια ανοχής σε αυτά τα ιχνοστοιχεία.

### 3.2.5. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ

Η τάση εξόδου της MCFC μειώνεται από τις διάφορες αντιστάσεις: ωμικές, εκκίνησης, συγκέντρωσης, που αυξάνονται με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος. Η μεγαλύτερη απώλεια για το εύρος των πυκνοτήτων ρεύματος είναι η γραμμική απώλεια  $iR$ . Το μέγεθος αυτής της απώλειας ( $iR$ ) μπορεί να περιγραφεί από τις ακόλουθες εξισώσεις: [73][94][95]

$$\Delta V_j (mV) = -1.21\Delta J \quad \text{για} \quad 50 \leq J \leq 150 \quad (3.31)$$

$$\Delta V_j (mV) = -1.76\Delta J \quad \text{για} \quad 150 \leq J \leq 200 \quad (3.32)$$

Όπου  $J$  η πυκνότητα ρεύματος (mA/cm<sup>2</sup>) στην οποία λειτουργεί η κυψέλη.

### 3.2.6. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΡΚΕΙΑΣ ΖΩΗΣ

Η αντοχή της συστοιχίας είναι κρίσιμο ζήτημα στην εμπορευματοποίηση των MCFC. Η απόδοση πρέπει να διατηρείται σε επαρκή επίπεδα πάνω από την επιθυμητή διάρκεια ζωής, που αναφέρεται για τις MCFC ως μια μέση δυνητική μείωση από 2mV/1000h σε μια συστοιχία διάρκειας ζωής 40.000h. [38] Οι σύγχρονες MCFC, [64][73][75][96][97] παρουσιάζουν κατά μέσο όρο μείωση τάσης συναρτήσει του χρόνου:

$$\Delta V(mV) = -5mV/1000\acute{\omega}ρες \quad (3.33)$$

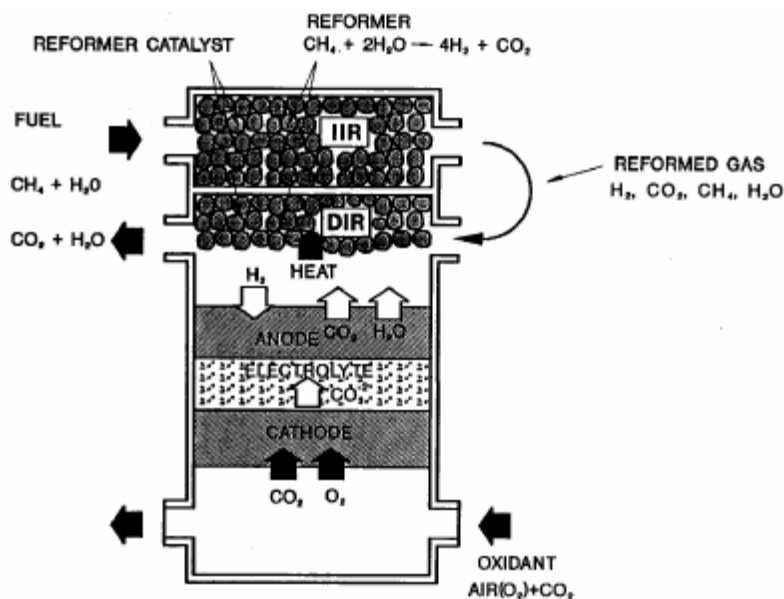
### 3.2.7. ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ

Σε ένα συμβατικό σύστημα κυψελών καυσίμου, το ανθρακούχο καύσιμο τροφοδοτείται σε έναν επεξεργαστή καυσίμου όπου εκεί αναμορφώνεται ο ατμός για την παραγωγή H<sub>2</sub> (καθώς και άλλων προϊόντων, CO και CO<sub>2</sub> για παράδειγμα), το οποίο στη συνέχεια εισάγεται στη κυψέλη καυσίμου και οξειδώνεται ηλεκτροχημικά. Η εσωτερική αναμόρφωση εξαλείφει την ανάγκη για ένα ξεχωριστό επεξεργαστή καυσίμου για την αναμόρφωση ανθρακούχων καυσίμων. Αυτή η λογική είναι πρακτική σε υψηλής θερμοκρασίας κυψέλες καυσίμου, όπου η αντίδραση αναμόρφωσης του ατμού<sup>20</sup> μπορεί να διατηρηθεί με καταλύτες. Η εσωτερική αναμόρφωση πραγματοποιείται με στενή σύζευξη της αντίδρασης αναμόρφωσης και της αντίδρασης ηλεκτροχημικής οξείδωσης εσωτερικά της κυψέλης. Η εσωτερική αναμόρφωση εξαλείφει την ανάγκη για εξωτερικό επεξεργαστή καυσίμου. Αναγνωρίστηκε νωρίς ότι η προσέγγιση εσωτερικής αναμόρφωσης παρέχει μια άκρως αποτελεσματική, απλή, αξιόπιστη και οικονομικά αποδοτική εναλλακτική λύση σε ένα συμβατικό σύστημα MCFC. [98] Η έρευνα και η ανάπτυξη μέχρι σήμερα στις ΗΠΑ και την Ιαπωνία κινούνται σε αυτή την κατεύθυνση. [94][99]

---

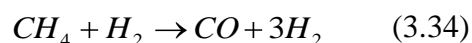
<sup>20</sup> Αναμόρφωση με ατμό του CH<sub>4</sub> τυπικά εκτελείται στους 750 έως 900 ° C. Κατά συνέπεια, στη χαμηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας των MCFCs, απαιτείται καταλύτης υψηλής δραστηριότητας. Η μεθανόλη είναι επίσης ένα κατάλληλο καύσιμο για εσωτερική αναμόρφωση. Δεν απαιτείται πρόσθετος καταλύτης, διότι η άνοδος από Ni- είναι επαρκώς δραστηκή.

Υπάρχουν δύο εναλλακτικές προσεγγίσεις για την εσωτερική αναμόρφωση: η εσωτερική έμμεση αναμόρφωση (IIR) και η άμεση εσωτερική αναμόρφωση (DIR). Στην πρώτη προσέγγιση, το τμήμα του αναμορφωτή είναι χωριστά, αλλά δίπλα στην άνοδο. Σε αυτή τη περίπτωση η κυψέλη εκμεταλλεύεται το θερμικό όφελος, καθώς η θερμότητα της εξώθερμης αντίδρασης του κυττάρου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ενδόθερμη αντίδραση αναμόρφωσης. Ένα άλλο πλεονέκτημα είναι ότι ο αναμορφωτής και τα περιβάλλοντα κύτταρα δεν έχουν άμεση φυσική επίδραση το ένα πάνω στο άλλο. Ένα μειονέκτημα είναι ότι η μετατροπή του μεθανίου σε υδρογόνο δεν προωθείται τόσο καλά, όσο στην DIR. Στην DIR, η κατανάλωση υδρογόνου μειώνει τη μερική πίεση, οδηγώντας έτσι το μεθάνιο αναμόρφωσης της αντίδρασης, (Εξίσωση (3.34)), προς τα δεξιά. Το Σχήμα 10 απεικονίζει μια προσέγγιση, όπου οι IIR και DIR έχουν συνδυαστεί.



Σχήμα 10 - IIR / DIR σενάριο λειτουργίας [38]

Το μεθάνιο είναι κοινό καύσιμο στις MCFC εσωτερικής αναμόρφωσης, όπου η αντίδραση της αναμόρφωσης

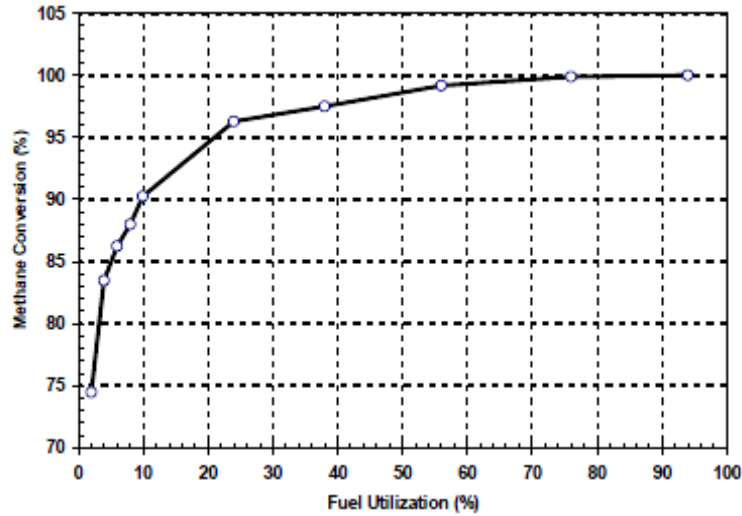


λαμβάνει χώρα ταυτόχρονα με την ηλεκτροχημική οξείδωση του υδρογόνου στην άνοδο. Η αντίδραση της αναμόρφωσης είναι ενδόθερμη, με  $\Delta H_{650^\circ C} = 53,87 \text{ kcal/mol}$ , [98] ενώ η συνολική

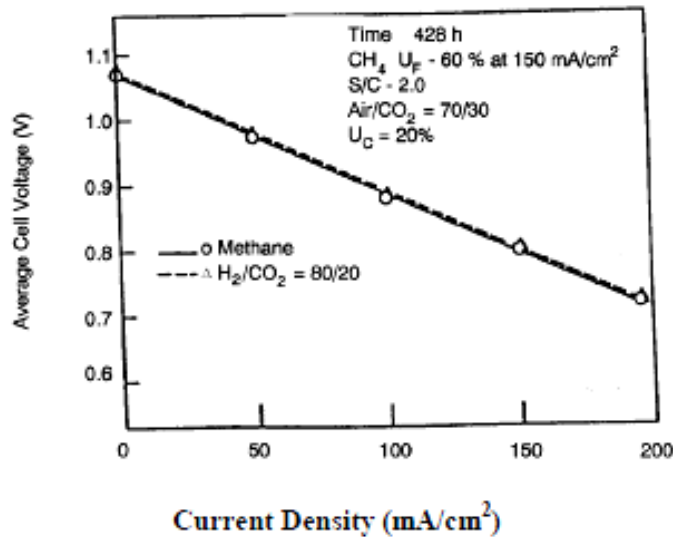
αντίδραση της κυψέλης καυσίμου είναι εξώθερμη. Σε μια MCFC εσωτερικής αναμόρφωσης, η θερμότητα που απαιτείται για τη αντίδραση της Εξίσωσης (3.34) παρέχεται από τη θερμότητα της αντίδρασης της κυψέλης καυσίμου, καταργώντας έτσι την ανάγκη εξωτερικής ανταλλαγής θερμότητας που απαιτείται από ένα συμβατικό επεξεργαστή καυσίμου. Επιπλέον, ο παραγόμενος ατμός από την αντίδραση της Εξίσωσης (3.1) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ενίσχυση της αντίδρασης αναμόρφωσης και της αντίδρασης διάσπασης του νερού για να παραχθεί επιπλέον  $H_2$ . Η προς τα εμπρός κατεύθυνση της αντίδρασης αναμόρφωσης (Εξίσωση (3.34)) ευνοείται από υψηλή θερμοκρασία και χαμηλή πίεση, έτσι μια MCFC εσωτερικής αναμόρφωσης είναι καταλληλότερο να λειτουργεί κοντά στην ατμοσφαιρική πίεση.

Ένας ενισχυμένος Ni καταλύτης (π.χ. Ni ενισχυμένος με  $MgO$  ή  $LiAlO_2$ ) διατηρεί την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό στους  $650^\circ C$  για να παραχθεί επαρκές  $H_2$  για να καλύψει τις ανάγκες της κυψέλης καυσίμου. Η αλληλεξάρτηση μεταξύ της μετατροπής του  $CH_4$  σε  $H_2$  και του συντελεστή αξιοποίησης του σε μια MCFC εσωτερικής αναμόρφωσης στους  $650^\circ C$  απεικονίζεται στο Διάγραμμα 18. Επί του ανοικτού κυκλώματος, περίπου το 83%  $CH_4$  μετατρέπεται σε  $H_2$ , το οποίο αντιστοιχεί με την συγκέντρωση ισορροπίας στους  $650^\circ C$ . Όταν το ρεύμα προέρχεται από το κύτταρο,  $H_2$  καταναλώνεται και  $H_2O$  παράγεται και η μετατροπή του  $CH_4$  αυξάνεται, προσεγγίζοντας το 100% του συντελεστή αξιοποίησης καυσίμου μεγαλύτερο από περίπου 65%. Έτσι, με κατάλληλη θερμική διαχείριση και με προσαρμογή του συντελεστή αξιοποίησης του  $H_2$  με το ποσοστό μετατροπής του  $CH_4$ , μπορεί να ληφθεί παρόμοια απόδοση σε συστοιχίες MCFC εσωτερικής αναμόρφωσης με φυσικό αέριο και με σύνθετο αέριο αναμόρφωσης που περιέχει  $H_2$  και  $CO_2$ , Διάγραμμα 19. Η έννοια της εσωτερικής αναμόρφωσης έχει στεφθεί με επιτυχία σε μια συστοιχία 5kW [100] με διάρκεια ζωής για περισσότερο από 15.000h σε μια συστοιχία και άνω 10.000h σε μια συστοιχία 250kW. [101] Η απόδοση μιας συστοιχίας 2kW με την πάροδο του χρόνου απεικονίζεται στο Διάγραμμα 20. [22]

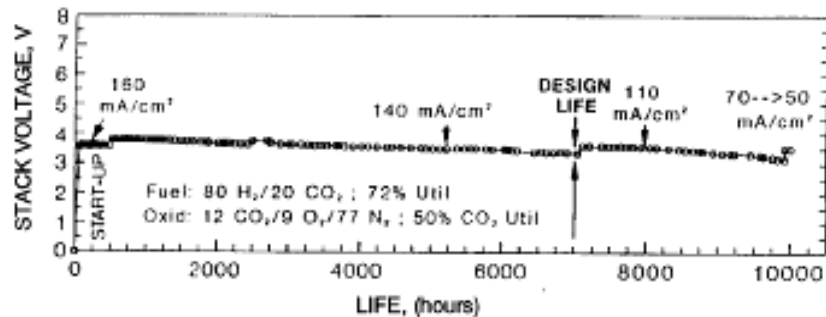




Διάγραμμα 18 - Μετατροπή του  $CH_4$  σε συνάρτηση με το συντελεστή αξιοποίησης των καυσίμων σε μια DIR Κυψελών Καυσίμων (MCFC στους  $650^\circ C$  και  $1 atm$ , αναλογία ατμού/άνθρακα = 2,0, >99% μετατροπή μεθανίου επιτυγχάνεται με συντελεστή αξιοποίησης καυσίμων > 65% [102]



Διάγραμμα 19 - Χαρακτηριστικά Τάσης Ρεύματος μιας συστοιχίας  $3 kW$ , DIR με 5 κελιά επιφάνειας  $5,016 cm^2$  λειτουργώντας με 80%  $H_2$ / 20%  $CO_2$  και μεθάνιο [94]



Διάγραμμα 20 - Δεδομένα απόδοσης μιας συστοιχίας MCFC επιφάνειας  $0.37m^2$ ,  $2kW$ , Εσωτερικής Αναμόρφωσης στους  $650^\circ C$  και  $1atm$  [22]

Καταλύτες άμεσης εσωτερικής αναμόρφωσης (DIR): Ο καταλύτης της ανόδου απενεργοποιείται από τα ανθρακικά αλκάλια που περιέχει το περιβάλλον της. Επί του παρόντος, στην άμεση εσωτερική αναμόρφωση η απενεργοποίηση του καταλύτη οφείλεται κυρίως στην φάση ατμών των αλκαλίων. Ο μηχανισμός απενεργοποίησης περιλαμβάνει επιταχυνόμενη σύντηξη του ηλεκτρολύτη, πλήρωση των πόρων συνδέοντας τους και κάλυψη της επιφάνειας. Η κατασκευή του υλικού από μέταλλο μη διαβροχής όπως το νικέλιο έχει μετριάσει τον ερπυσμό του ηλεκτρολύτη πάνω από την επιφάνεια του υλικού προς τον καταλύτη. Ανθεκτικά στα αλκάλια υποστηρίγματα όπως από οξείδιο του μαγνησίου, αργλικό ασβέστιο, και α-αλουμίνα έχουν ερευνηθεί για τη μείωση των επιδράσεων της φάσης ατμών αλκαλίων. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι αυτά τα υποστηρίγματα υφίστανται σε διαφορετικό βαθμό αποσύνθεσης. Καταλύτες με βάση το ρουθίνιο και το ρόδιο είναι πιο σταθεροί, αλλά είναι πάρα πολύ δαπανηροί. [104][105] Η FCE εντόπισε ένα πιο ενεργό και σταθερό DIR καταλύτη, προβάλλοντας διάρκεια ζωής καταλύτη άνω των 40.000h και επιδιώκοντας την περαιτέρω βελτίωση της διάρκειας ζωής του καταλύτη. Μια άλλη προσέγγιση είναι η εφαρμογή ενός φραγμού τύπου Getter για την παγίδευση των πτητικών αλκαλίων πριν φθάσουν στους καταλύτες. Μια πορώδη μεμβράνη από Ni ή SiC τοποθετείται μεταξύ του εσωτερικού καταλύτη και του ηλεκτρολύτη που περιέχει τα συστατικά. [46]

## 4. ΤΡΕΧΟΥΣΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ - ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ— ΑΝΑΠΤΥΞΗ

Συστήματα κυψελών καυσίμου MCFC επί του παρόντος έχουν εγκατασταθεί και τεθεί σε λειτουργία σε διάφορες τοποθεσίες σε όλο το κόσμο. Η τυπική ισχύς είναι μερικές εκατοντάδες kW, ωστόσο έχουν αναπτυχθεί και συστήματα μικρότερης ισχύος, 40 έως 125 kW για μεσαίου μεγέθους εμπορικές και βιομηχανικές εφαρμογές, ενώ πρόκειται να τεθούν σε λειτουργία και συστήματα πολλών MW στην Ευρώπη, τις ΗΠΑ και την Ιαπωνία.

Παρόλο που αυτή τη στιγμή βρίσκονται εγκατεστημένα και εν λειτουργία εκατοντάδες συστήματα, πραγματοποιείται εντατική έρευνα και ανάπτυξη από ερευνητικούς οργανισμούς, βιομηχανικές επιχειρήσεις και πανεπιστήμια. Στην πραγματικότητα, υπάρχουν ακόμα αρκετά τεχνικά θέματα να λυθούν πριν τα συστήματα MCFC μπορέσουν να διεισδύσουν στην αγορά και να ανταγωνιστούν τα παραδοσιακά συστήματα παραγωγής ενέργειας. Ειδικότερα, η αύξηση της ωφέλιμης ζωής και η μείωση του κόστους αποτελούν δύο σημαντικές προτεραιότητες στις οποίες είναι εστιασμένη η έρευνα.

Η ανθεκτικότητα περιορίζεται από τη διάβρωση εντός των δομικών στοιχείων της κυψέλης και παρατηρείται απώλεια ηλεκτρολυτών και διάλυση της καθόδου εντός της μήτρας της κυψέλης. Ενώ η αύξηση της ανθεκτικότητας της συστοιχίας συνεπάγεται επίσης μείωση του κόστους λειτουργίας και συντήρησης του συστήματος, συμπεριλαμβανομένης της αντικατάστασης της συστοιχίας, απαιτούνται περαιτέρω ενέργειες για την μείωση του κόστους. Αυτές περιλαμβάνουν την αύξηση της πυκνότητας ισχύος (για μείωση του κόστους επένδυσης διατηρώντας ίση απόδοση ενέργειας) καθώς και τη διερεύνηση λιγότερο δαπανηρών διαδικασιών κατασκευής. Επιπλέον, η μαζική παραγωγή θα συμβάλει σημαντικά στην μείωση του κόστους.

Στην τρέχουσα ενότητα θα αναγνωστεί η τρέχουσα κατάσταση ανάπτυξης μέσα από την παρουσίαση εγκατεστημένων και εν λειτουργία συστημάτων.

## *POSCO Energy TCS1 Fuel Cell Energy Park [106]*



Η «*POSCO Energy's 11.2MW TCS1 Fuel Cell Park*» εγκατάσταση συστήματος κυψελών καυσίμου, μια από τις 18 εγκαταστάσεις συστημάτων κυψελών καυσίμου στη Νότια Κορέα του 1MW ή μεγαλύτερες, είναι η μεγαλύτερη εγκατάσταση κυψελών καυσίμου MCFC στον κόσμο και η μεγαλύτερη διασυνδεδεμένη εγκατάσταση συστήματος κυψελών καυσίμου παραγωγής ενέργειας κάθε είδους στον κόσμο.

Χρησιμοποιήθηκε ως σχέδιο επίδειξης από τη Power POSCO για να αποδείξει την αποτελεσματικότητα των κυψελών καυσίμου στην παραγωγή και διανομή ηλεκτρικής ενέργειας κλίμακας, το 11,2MW TCS1 Fuel Cell Energy Park εμπορεύεται επίσης υψηλής ποιότητας απορριπτόμενη θερμότητα (μέσω μακροπρόθεσμης συμφωνίας με Korea Electric Power Corporation - PPA) με τον τοπικό δήμο για χρήση σε μονάδα επεξεργασίας λυμάτων. Η ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται στο TCS1 έχει υπολογιστεί να είναι αρκετή για να τροφοδοτήσει 20.000 σπίτια της Νότιας Κορέας. Ο προμηθευτής κυψελών καυσίμου, η FuelCell Energy, διαπραγματεύτηκε σύμβαση με την Posco να τους παρέχει επιπλέον κυψέλες καυσίμου ισχύος 70MW μέχρι το τέλος 2013. Μέχρι σήμερα, η Νότια Κορέα έχει επιδείξει ηγετική θέση

στην αγορά κυψελών καυσίμου με 18 εγκαταστάσεις σταθμών κυψελών καυσίμου 1 MW ή μεγαλύτερες, παρέχοντας το βασικό φορτίο στο δίκτυο.

Ο ρόλος της FuelCell Energy στη βιομηχανία κυψελών καυσίμου χρονολογείται από τη δεκαετία του 1970, όταν η εταιρεία άρχισε να εκτελεί εκτεταμένη έρευνα και ανάπτυξη στην τεχνολογία κυψελών καυσίμου για στρατιωτικές εφαρμογές. Από τότε, η FCE έχει εμπορευματοποιηθεί την κατοχυρωμένη με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας κυψέλη καυσίμου (DFC) τεχνολογίας MCFC και έχουν παραχθεί πάνω από 900GWh ηλεκτρικής ενέργειας σε πάνω από 50 εγκαταστάσεις σε όλο τον κόσμο. Η FuelCell Energy υποστηρίζει ότι έχει οδηγήσει την τιμή του ρεύματος κυψελών καυσίμου σε περίπου 0.15\$/kWh, μια τιμή που θα είναι ανταγωνιστική με τη τιμή του δικτύου σε πολλές αγορές των ΗΠΑ. Εκτός από τα σχέδια στη Νότια Κορέα, η FuelCell Energy έχει ή πρόκειται να εγκαταστήσει στις Ηνωμένες Πολιτείες συστήματα κυψελών καυσίμου 190MW. Ο σταθμός των 11,2MW είναι χτισμένος σε μόνο σε ένα στρέμμα. Όπως σημειώνεται από τον Taehyoung Kim, Group Leader, Fuel Cell Division, POSCO Power: «Αυτή η εγκατάσταση καταδεικνύει πώς οι κυψέλες καυσίμου παρέχουν καθαρή, χωρίς θόρυβο και συνεχή ενέργεια με σχετικά μικρές απαιτήσεις χώρου. Μια σειρά από πάρκα κυψελών καυσίμου πολλών μεγαβάτ διανέμουν ηλεκτρική ενέργεια σε όλο το δίκτυο ενισχύοντας την αξιοπιστία του.»

Οι σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας κυψελών καυσίμου είναι δημοφιλείς στη Νότια Κορέα, όπου το 2010, εκδόθηκε ένα ριζοσπαστικό πρότυπο για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (RPS) που αποσκοπεί στην προώθηση της καθαρής ενέργειας, τη μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα και την ανάπτυξη μια τοπικής «πράσινης» βιομηχανίας για την προώθηση της οικονομικής ανάπτυξης. Ξεκινώντας το 2012, η κορεατική «Low Carbon, Green Growth» αναπτυξιακή πολιτική προβλέπει 350MW από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας ετησίως μέχρι το 2016, και 700MW ανά έτος μέχρι το 2022. Οι κυψέλες καυσίμου που λειτουργούν με φυσικό αέριο και βιοαέριο κέρδισαν μια περίοπτη θέση στο πλαίσιο του μηχανισμού RPS χάρη στην αποτελεσματική και αξιόπιστη παραγωγή εξαιρετικά καθαρής ενέργειας.

## ***PROJECT FellowSHIP – Viking Lady [107]***



Το πλοίο εφοδιασμού Viking Lady είναι το πρώτο εμπορικό πλοίο στο οποίο λειτουργεί εγκατάσταση κυψελών καυσίμου μεγάλης κλίμακας επί του σκάφους. Είναι επίσης το πρώτο πλοίο που χρησιμοποιεί τεχνολογία κυψελών καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας. Η επιλογή της τεχνολογίας κυψελών καυσίμου βασίστηκε στη διαθεσιμότητα των καυσίμων και την ωριμότητα της διαθέσιμης τεχνολογίας. Η μονάδα ισχύος MCFC, που αναπτύχθηκε από την MTU στη Γερμανία, είχε λειτουργήσει με επιτυχία σε αρκετές χερσαίες εγκαταστάσεις και τροποποιήθηκε κατάλληλα για λειτουργία σε θαλάσσιο περιβάλλον. Το project FellowSHIP<sup>21</sup> (φάση II) ήταν υπεύθυνο για την τροποποίηση, την εγκατάσταση, τον έλεγχο και τη λειτουργία του συστήματος. Όταν το project τελείωσε τον Ιούλιο του 2010, το σύστημα είχε λειτουργήσει για 7000 ώρες, αποδεικνύοντας απερίφραστα ότι η υπάρχουσα τεχνολογία κυψελών καυσίμου μπορεί να ενσωματωθεί σε περιβάλλον πλοίου.

Το LNG είναι το κύριο καύσιμο του ηλεκτρικού συστήματος πρόωσης φυσικού αερίου του Viking Lady και το πλοίο ενδύκνεται για τις δοκιμές των κυψελών καυσίμου MCFC δεδομένου

---

<sup>21</sup> Στο project FellowSHIP, φάση II, συνεργάστηκαν: οι ιδιοκτήτες του πλοίου Eidesvik Offshore ASA, Wärtsilä Ship Design AS, Wärtsilä Norway AS, MTU Onsite Energy, and DNV Research & Innovation, και υποστηρίχθηκε οικονομικά από Research Council of Norway, Innovation Norway, and the German Federal Ministry of Economics and Technology

ότι δεν απαιτείτο πρόσθετο σύστημα καυσίμων. Στην τρέχουσα εγκατάσταση, η MCFC παρέχει συνεχές ρεύμα (DC) στους μετατροπείς και αυτοί με τη σειρά τους εναλλασσόμενο ρεύμα (AC) στο πλοίο. Το ηλεκτρικό σύστημα πρόωσης του πλοίου ως εκ τούτου καταναλώνει ενέργεια από τις κυψέλες καυσίμου ίση με την ενέργεια που παρεχόταν από τις βασικές γεννήτριες.

Η συστοιχία κυψελών καυσίμου, μαζί με τα απαιτούμενα βοηθητικά υποσυστήματα τοποθετήθηκαν σε ένα μεγάλο, ειδικά διαμορφωμένο κουτί διαστάσεων (13x5x4,4 m). Τα ειδικά ηλεκτρικά εξαρτήματα (μετασχηματιστές, μετατροπείς και DC bus), με σκοπό την προστασία της κυψέλης καυσίμου από δυνητικά επιβλαβείς διαταραχές στο δίκτυο ηλεκτρικής ενέργειας, βρίσκονται σε ένα πρότυπο 20-ft container. Το συνολικό βάρος των δοχείων είναι 110 τόνοι, αλλά τόσο το βάρος και ο όγκος θα μπορούσε να μειωθεί σημαντικά στο μέλλον σε ένα πλήρως ολοκληρωμένο σύστημα. Καθώς η εγκατάσταση του FellowSHIP έγινε εκ των υστέρων, ο υφιστάμενος σχεδιασμός επιτρέπει την προσωρινή εγκατάσταση στο κατάστρωμα, για την δοκιμαστική περίοδο του συστήματος ισχύος στην ξηρά και ως εκ τούτου το μέγεθος και το βάρος δεν είναι τα βέλτιστα.

Η περίοδος δοκιμής στην ξηρά εξασφαλίζει τόσο την σωστή λειτουργία όλων των συστημάτων ισχύος, τον έλεγχο των διεπαφών μεταξύ των δύο δοχείων και τα συνολικά συστήματα ασφαλείας και έτσι ελαχιστοποιείται ο χρόνος που απαιτείται για τροποποιήσεις επί του σκάφους. Το Viking Lady παραδόθηκε για λειτουργία στη Βόρεια Θάλασσα τον Απρίλιο του 2009 και τον Σεπτέμβριο του ίδιου έτους εγκαταστάθηκε το σύστημα κυψελών καυσίμου MCFC 330kW. Η κυψέλη καυσίμου συνδέεται με το κύριο πίνακα διανομής, για πρώτη φορά το Δεκεμβρίου 2009. Μετά την αρχική δοκιμή, το Viking Lady έγινε το πρώτο πλοίο που απέκτησε το συμβολισμό FC-Safety, όπως περιγράφεται στα Πρότυπα της DNV (DNV, 2008).

Κατά το πρώτο έτος λειτουργίας της, δεν υπήρξαν ενδείξεις αποικοδόμησις για τη συστοιχία κυψελών καυσίμου, υποδεικνύοντας ότι τα μέτρα που είχαν ληφθεί για την προστασία των κυψελών ήταν τα κατάλληλα, με αποτέλεσμα η συστοιχία να προστατεύεται από τις ηλεκτρικές διαταραχές. Επιπλέον, κατά το σχεδιασμό τόσο της συστοιχίας, του δοχείου που θα την περιέβαλε και των βοηθητικών υποσυστημάτων, λήφθηκαν υπόψη οι κινήσεις του πλοίου, οι δονήσεις του κύτους και η αλατότητα του αέρα. Τον Ιανουάριο του 2012, η κυψέλη καυσίμου ψύχεται και διατηρείται για μελλοντικά projects. Συνολικά καταγράφηκαν 18500 ώρες

λειτουργίας χωρίς σημάδια σοβαρής μείωσης της απόδοσης. Περίπου το ήμισυ των ωρών λειτουργίας που καταγράφηκαν ήταν σε λειτουργία στο ρελαντί.

Σε πλήρες φορτίο οι κυψέλες καυσίμου που παρήχαν ηλεκτρική ενέργεια είχαν μετρούμενη ηλεκτρική απόδοση της τάξης του 52.1%, με βάση την κατώτερη θερμογόνο δύναμη του LNG. Αν και δεν ήταν δυνατό να παρθούν ακριβείς μετρήσεις του φυσικού αερίου για την απόδοση του δικτύου στις τρέχουσες ρυθμίσεις του συστήματος, αυτή εκτιμάται ότι θα είναι 48,5% συμπεριλαμβανομένης της εσωτερικής κατανάλωσης και 44,5% όταν προσμετράται και η μετατροπή DC/AC. Δοκιμάστηκε εναλλάκτης θερμότητας που παρήγαγε θερμό νερό από την εξάτμιση των κυψελών καυσίμου, με περίπου 80kW θερμότητας να ανακτώνται. Αυτό αύξησε την συνολική απόδοση του καυσίμου ελαφρώς πάνω από 55%. Με βέλτιστη ενσωμάτωση του συστήματος, υπάρχει η δυνατότητα για αύξηση της ηλεκτρικής απόδοσης κοντά στο 50% και αποδοτικότητα των καυσίμων έως και 60%.

Η εγκατάσταση του FellowSHIP δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως κύρια ή βοηθητική ισχύς, αλλά θεωρείται συμπληρωματική. Οι κύριες μηχανές του Viking Lady πρέπει να είναι πάντα on-line. Σε ορισμένες συνθήκες λειτουργίας, π.χ. σε ήρεμο καιρό και ενώ είναι αγκυροβολημένο στο λιμάνι, απαιτείται μείωση του φορτίου των κυψελών καυσίμου, προκειμένου να αποφευχθεί οι κύριες μηχανές να λειτουργούν σε δυσμενείς συνθήκες φορτίου. Η αλλαγή φορτίου σε MCFC πρέπει να είναι αργή, αλλά όταν οι μεταβολές φορτίου εκτελούνται με έναν ελεγχόμενο τρόπο, και σε συνθήκες χαμηλού φορτίου δεν είναι επικίνδυνη για τις κυψέλες καυσίμου και μπορεί ακόμα και να παρατείνει τη διάρκεια ζωής της συστοιχίας.. Παρ'όλα αυτά, ο στόχος είναι η συνεχής λειτουργία σε σχεδόν πλήρες φορτίο, ώστε να καταστεί δυνατή η πλήρης διερεύνηση των περιβαλλοντικών ωφελειών και η εξοικονόμηση καυσίμων που προσφέρει αυτή η τεχνολογία.

Αν και το κόστος, το βάρος και ο όγκος της εγκατάστασης δοκιμής ήταν υψηλά, ο στόχος της εγκατάστασης και της λειτουργίας ενός συστήματος ισχύος κυψελών καυσίμου σε θαλάσσιο περιβάλλον, στέφθηκε με επιτυχία επί του σκάφους Viking Lady. Στα μελλοντικά σχέδια MCFC θαλάσσιου περιβάλλοντος θα πρέπει να δοθεί μεγαλύτερη έμφαση στην θερμική ολοκλήρωση, αξιοποιώντας την υψηλής ποιότητας θερμότητα των καυσαερίων, καθώς και τη συμπερίληψη



κάποιας μορφής αποθήκευσης ενέργειας, που επιτρέπει σταθερές συνθήκες φορτίου για την κυψέλη καυσίμου.

Για να διερευνηθούν τα πιθανά οφέλη του συνδυασμού κυψελών καυσίμου και κινητήρων με συσκευές αποθήκευσης ενέργειας, το Viking Lady θα φιλοξενήσει ένα άλλο μεγάλης κλίμακας project. Το FellowSHIP θα συνεχιστεί και μια μπαταρία θα εγκατασταθεί εντός του 2013 για υβριδική λειτουργία με τις μηχανές εσωτερικής καύσης και τις κυψέλες καυσίμου. (Eason, 2012) Το project θα προβεί σε τροποποιήσεις για να επιτρέψει στο πλοίο να τροφοδοτείται μόνο από τη συνδυασμό κυψελών καυσίμου και μπαταρία κατά τη διάρκεια ορισμένων πορειών δοκιμής και στη λειτουργία λιμανιού.

## ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] A.J. Appleby, F.R. Foulkes, *Fuel Cell Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, N.Y., 1989.
- [2] *Report of the DOE Advanced Fuel-Cell Commercialization Working Group*, Edited by S.S Penner, DOE/ER/0643, prepared by the DOE Advanced Fuel Cell Working Group (AFC2WG) or the United States Department of Energy under Contract No. DEFG03-93ER30213, March 1995
- [3] M.W. Chase, et al., “JANAF Thermochemical Tables,” Third Edition, American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Bureau of Standards (now National Institute of Standards and Technology), 1985
- [4] P.W. Atkins, “Physical Chemistry,” 3rd Edition, W.H. Freeman and Company, New York, NY, 1986
- [5] “Fuel Cell Handbook,” J. Appleby and F. Foulkes, Texas A&M University, Van Nostrand Reinhold, New York (out of print), republished by Krieger Publishing Co., Melbourne, FL, 1989.
- [6] Winkler, W., *Thermodynamics*, in *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, S.C. Singhal and K. Kendall, Editors. 2003, Elsevier Ltd.: Oxford, UK. p. 53 - 82.
- [7] S.N. Simons, R.B. King and P.R. Prokopius, in *Symposium Proceedings Fuel Cells Technology Status and Applications*, Figure 1, p. 46, Edited by E.H. Camara, Institute of Gas Technology, Chicago, IL, 45, 1982.
- [8] P. V. Hendriksen, S. Koch, M. Mogensen, Y. L. Liu, and P. H. Larsen, in *Solid Oxide Fuel Cells VIII*, eds S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV2003-07, 2003, p. 1147
- [9] E.J. Cairns and H.A. Liebafsky, *Energy Conversion*, p. 9, 63, 1969.
- [10] H.C. Maru, L.G. Marianowski, Extended Abstracts, Abstract #31, Fall Meeting of the Electrochemical Society, October 17-22, 1976, Las Vegas, NV, Pg. 82, 1976.R.H
- [11] J. Mittendorf, G. Wilemski, *J. Electrochem. Soc.*, 131, 1784, 1984.
- [12] R.H. Arendt, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 942, 1982.
- [13] H.C. Maru, L.G. Marianowski, Extended Abstracts, Abstract #31, Fall Meeting of the Electrochemical Society, October 17-22, 1976, Las Vegas, NV, Pg. 82, 1976.R.H.

- [14] H.R. Kunz, *J. Electrochem. Soc.*, 134, 105, 1987.
- [15] A. Pigeaud, H.C. Maru, L. Paetsch, J. Doyon, R. Bernard, in *Proceedings of the Symposium on Porous Electrodes: Theory and Practices*, edited by H.C. Maru, T. Katan and M.G. Klein, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, Pg. 234, 1984
- [16] H.C. Maru, L. Paetsch, A. Pigeaud, in *Proceedings of the Symposium on Molten Carbonate Fuel Cell Technology*, edited by R.J. Selman and T.D. Claar, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, Pg. 20, 1984.
- [17] R.J. Petri, T.G. Benjamin, in *Proceedings of the 21st Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Volume 2*, American Chemical Society, Washington, DC, Pg. 1156, 1986
- [18] R.J. Selman, *Energy*, 11, 153, 1986.
- [19] M. Farooque, ERC, "Development on Internal Reforming Carbonate Fuel Cell Technology, Final Report," prepared for U.S. DOE/METC, DOE/MC/23274-2941, Pgs. 4-19 - 4-29, October, 1990.
- [20] FCE correspondence, June 2002
- [21] R. Huff, "Status of Fuel Cell Technologies," 1986 Fuel Cell Seminar, October 26-29, 1986, Tucson, AZ, 1986.
- [22] M. Farooque, data from ERC testing, 1992 and 2002
- [23] C.E. Baumgartner, V.J. DeCarlo, P.G. Glugla, J.J. Grimaldi, *J. Electrochem. Soc.*, 132, 57, 1985.
- [24] P.G. Glugla, V.J. DeCarlo, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 1745, 1982
- [25] C. Yuh, M. Farooque, R. Johnsen, ERC, "Understanding of Carbonate Fuel Cell Resistances in MCFCs," in *Proceedings of the Fourth Annual Fuel Cells Contractors Review Meeting*, U.S. DOE/METC, Pgs. 53 - 57, July, 1992 and FCE correspondence, 2002.
- [26] C.E. Baumgartner, V.J. DeCarlo, P.G. Glugla, J.J. Grimaldi, *J. Electrochem. Soc.*, 132, 57, 1985.
- [27] W.M. Vogel, L.J. Bregoli, H.R. Kunz, S.W. Smith, in *Proceedings of the Symposium on Molten Carbonate Fuel Cell Technology*, edited by R.J. Selman and T.D. Claar, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, Pg. 443, 1984

- [28] M.L. Orfield, D.A. Shores, in Corrosion 86, Paper No. 88, National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, 1986
- [29] D.A. Shores, in Proceedings of the 22nd Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Volume 2, American Institute of Aeronautics & Astronautics, New York, NY, Pg. 1023, 1987
- [30] Communication with FCE, July 2002
- [31] "Development of Improved Molten Carbonate Fuel Cell Technology," Final Report prepared by United Technologies Corp. for the Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, under Contract #RP1085-4, July 1983.
- [32] T.D. Kaun, in Proceedings of the Fourth International Symposium on Molten Salts, edited by M. Blander, D.S. Newman, M.L. Saboungi, G. Mamantov, K. Johnson, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, Pg. 489, 1984.
- [33] A.J. Appleby, "Advanced Fuel Cells and Their Future Market," Energy Conservation Strategies, Progress Series, edited by W.E. Murphy, L.H. Fletcher, American Society of Aeronautics and Astronautics, New York, NY, date unknown
- [34] A. Pigeaud, A.J. Skok, P.S. Patel, H.C. Maru, Thin Solid Films, 83, 1449, 1981.
- [35] R.A. Donado, L.G. Marianowski, H.C. Maru, J.R. Selman, J. Electrochem. Soc., 131, 2541, 1984.
- [36] R.A. Donado, L.G. Marianowski, H.C. Maru, J.R. Selman, J. Electrochem. Soc., 131, 2535, 1984.
- [37] R.B. Swaroop, J.W. Sim, K. Kinoshita, J. Electrochem. Soc., 125, 1799, 1978
- [38] M. Farooque, ERC, "Development on Internal Reforming Carbonate Fuel Cell Technology, Final Report," prepared for U.S. DOE/METC, DOE/MC/23274-2941, Pgs. 3 - 18, October, 1990
- [39] D.A. Shores, P. Singh, in Proceedings of the Symposium on Molten Carbonate Fuel Cell Technology, edited by R.J. Selman and T. D. Claar, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, Pg. 271, 1984.
- [40] G. Kucera, K. Myles, A. Brown, M. Roche, D. Chu, E. Indacochea, "ANL's Research and Development of Alternate Components for MCFCs," in Proceedings of the Fourth Annual Fuel Cells Contractors Review Meeting, U.S. DOE/METC, July 1992, Pgs. 31 - 41.

- [41] M Farooque, H.C. Maru, "Carbonate Fuel Cells Overview," in Proceedings of the American Chemical Society Meeting, August 2001.
- [42] N. Minh, "High Temperature Fuel Cells," in CHEMTECH, journal published by the American Chemical Society, Vol. 21, No. 1, January, Pgs. 32-37, 1991
- [43] Y. Yamamasu, T. Kakihara, E. Kasai, T. Morita, IHI, "Component Development and Durability Test of MCFC," in The International Fuel Cell Conference Proceedings, NEDO/MITI, Tokyo, Japan, Pgs. 161-164, 1992
- [44] H. Urushibata, T. Murahashi, MELCO, "Life Issues of Molten Carbonate Fuel Cell," in The International Fuel Cell Conference Proceedings, NEDO/MITI, Tokyo, Japan, Pgs. 223-226, 1992.
- [45] S. Takashima, K. Ohtsuka, T. Kara, M. Takeuchi, Y. Fukui, H. Fujimura, Hitachi, "MCFC Stack Technology at Hitachi," in The International Fuel Cell Conference Proceedings, NEDO/MITI, Tokyo, Japan, Pgs. 265-268, 1992
- [46] C. Yuh, M. Farooque, "Carbonate Fuel Cell Materials," in Advanced Materials and Processes, journal published by the American Society of Materials, July, 2002
- [47] J. Hirschenhofer, D. Stauffer, R. Engleman, Fuel Cells A Handbook (Revision 3) prepared by Gilbert/Commonwealth, Inc. for the U.S. Department of Energy under Contract No. DE-ACO1-88FE61684, January 1994.
- [48] K. Tanimoto, Y. Miyazaki, M. Yanagida, S. Tanase, T. Kojima, N. Ohtori, H. Okuyama, T. Kodama, Government Industrial Research Institute, Osaka, "Cell Performance of Molten Carbonate Fuel Cell with Alkali and Alkaline Earth Carbonate Mixtures," in The International Fuel Cell Conference Proceedings, NEDO/MITI, Pgs. 185-188, Tokyo, Japan, 1992.
- [49] K. Ota, S. Mitsushima, K Kato, N. Kamiya, Yokohama National University, "Solubilities of Metal Oxides in Molten Carbonate, " in Proceedings of the Second Symposium on Molten Carbonate Fuel Cell Technology, Volume 90 - 16, The Electrochemical Society, Inc. Pennington, NJ, Pgs. 318-327, 1990.
- [50] T. Benjamin, et al., "Status of the M-C Power MCFC Commercialization Program," IECEC-97, Honolulu, Hawaii, July 27 - August 1, 1997
- [51] A. Yuh, M. Farooque, "Carbonate Fuel Cell Materials," in Advanced Materials and Processes, journal published by the American Society of Materials, July, 2002.

- [52] H. Maru, et al., "ERC Direct Carbonate Fuel Cell Program Overview," DOE Contractor's Review Meeting, Morgantown, WV, August 26-28, 1997
- [53] R.O.Petkus, "Successful Test of a 250 kW Molten Carbonate Fuel Cell Power Generator at Miramar," POWER-GEN International '97, Dallas, TX, December 1997.
- [54] A. Pigeaud, ERC, and G. Wilemski, Physical Sciences, "Effects of Coal-Derived Trace Species on the Performance of Carbonate Fuel Cells," in Proceedings of the Fourth Annual Fuel Cells Contractors Review Meeting, U.S. DOE/METC, Pgs. 42-45, July 1992
- [55] D. Rastler, EPRI, G. Devore, Destec Engineering, R. Castle, Haldor Topsoe, C. Chi, ERC, "Demonstration of a Carbonate Fuel Cell Stack on Coal-Derived Gas," in Fuel Cell Seminar
- [56] "Effects of Coal-Derived Trace Species on the Performance of Molten Carbonate Fuel Cells," Topical Report prepared by Energy Research Corporation for US DOE/METC, DOE/MC/25009-T26, October, 1991.
- [57] A. Pigeaud, et al., "Trace Contaminant Effects and Emissions with Integrated Coal Gasification and Cleanup," 1994 Fuel Cell Seminar, Pgs. 539-542 (1994).
- [58] L.J. Bregoli and H.R. Kunz, J. Electrochem. Soc., 129, 2711, 1982.
- [59] Benjamin, et al., "Status of MCFC Technology at M-C Power-1992," 1992 Fuel Cell Seminar Program and Abstracts, 1992.
- [60] M.G. Gonikberg, Chemical Equilibria and Reaction Rates at High Pressures, Translated from Russian by M. Artment, edited by S. Monson, published for the National Science Foundation, Washington, D.C., by the Israel Program for Scientific Translations Jerusalem, Israel, Pg. 58, 1963.
- [61] M.G. Gonikberg, Chemical Equilibria and Reaction Rates at High Pressures, Translated from Russian by M. Artment, edited by S. Monson, published for the National Science Foundation, Washington, DC, by the Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, Israel, Pg. 133, 1963.
- [62] H.R. Kunz, L.A. Murphy, in Proceedings of the Symposium on Electrochemical Modeling of Battery, Fuel Cell, and Photoenergy Conversion Systems, edited by J.R. Selman and H.C. Maru, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, Pg. 379, 1986.

- [63] T.G. Benjamin, E.H. Camara, L.G. Marianowski, Handbook of Fuel Cell Performance, prepared by the Institute of Gas Technology for the United States Department of Energy under Contract No. EC-77-C-03-1545, May 1980
- [64] Research and Development on Fuel Cell Power Generation Technology FY1990 Annual Report, NEDO, April 1991
- [65] M. Hosalaetal, "IHI Large Site Molten Carbonate Fuel Cell Advancements," Fuel Cell Program and Abstracts 1990 Fuel Cell Seminar, Phoenix, AR, November 25-28, 1990.
- [66] W.H. Johnson, "Molten Carbonate Fuel Cell Technology Improvement," Quarterly Technical Progress Report No. 23 for the Period Ending May, 1990, prepared for US DOE/METC, DOE/MC/23270-2923, September 1990.
- [67] D.B. Stauffer, et al., "An Aspen/SP MCFC Performance User Block," G/C Report No. 2906, July 1991.
- [68] J.R. Rostrup-Nielsen, in Catalysis Science and Technology, edited by J.R. Anderson and M. Boudart, Springer-Verlag, Berlin, German Democratic Republic, Pg. 1, 1984
- [69] H.A. Leibhafsky, E.J. Cairns, Fuel Cells and Fuel Batteries, John Wiley and Sons, Inc., New York, NY, Pg. 654, 1968.
- [70] T.D. Tawari, E. Pigeaud, H.C. Maru, in Proceedings of the Fifth Annual Contractors Meeting on Contaminant Control in Coal-Derived Gas Streams, DOE/METC-85/6025, edited by D.C. Cicero and K.E. Markel, U.S. Department of Energy, Morgantown, WV, Pg. 425, January 1986.
- [71] G.H.J. Broers, B.W. Trijtel, Advanced Energy Conversion, 5, 365, 1965.
- [72] A. Baker, S. Gionfriddo, A. Leonida, H. Maru, P. Patel, "Internal Reforming Natural Gas Fueled Carbonate Fuel Cell Stack," Final Report prepared by Energy Research Corporation for the Gas Research Institute, Chicago, IL, under Contract No. 5081-244-0545, March, 1984.
- [73] M. Farooque, Data from ERC testing, 1992
- [74] S. Kaneko, et al., "Research on On-Site Internal Reforming Molten Carbonate Fuel Cell," 1989 International Gas Research Conference, 1989.
- [75] M. Farooque, "Development of Internal Reforming Carbonate Fuel Cell Stack Technology," Final Report, DOE/MC/23274-2941, October 1991

- [76] J.M. King, A.P. Meyer, C.A. Reiser, C.R. Schroll, "Molten Carbonate Fuel Cell System Verification and Scale-up," EM-4129, final report prepared by United Technologies Corp. for the Electric Power Research Institute, Research Project 1273-1, July 1985.
- [77] S.H. Lu, J.R. Selman, in Proceedings of the Symposium on Molten Carbonate Fuel Cell Technology, edited by R.J. Selman, T.D. Claar, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, Pg. 372, 1984.
- [78] T. Tanaka, et al., "Research on On-Site Internal-Reforming Molten Carbonate Fuel Cell," 1989 International Gas Research Conference, Pg. 252, 1989.
- [79] G.L. Anderson, P.C. Garrigan, in Proceedings of the Symposium on Molten Carbonate Fuel Cell Technology, edited by R.J. Selman, T.D. Claar, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, Pg. 297, 1984.
- [80] A. Pigeaud, in Proceedings of the Sixth Annual Contractors Meeting on Containment Control in Coal-Derived Gas Streams, DOE/METC-86/6042, edited by K.E. Markel and D.C. Cicero, U.S. Department of Energy, Morgantown, WV, Pg. 176, July 1986.
- [81] A. Pigeaud, "Study of the Effects of Soot, Particulate and Other Contaminants on Molten Carbonate Fuel Cells Fueled by Coal Gas," Progress Report prepared by Energy Research Corporation for U.S. Department of Energy, Morgantown, WV, under Contract No. DE-AC21-84MC21154, June 1987.
- [82] V. Jalan, M. Desai, C. Brooks, in Proceedings of the Symposium on Molten Carbonate Fuel Cell Technology, edited by R. J. Selman, T. D. Claar, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, Pg. 506, 1984
- [83] L.J. Marianowski, Prog. Batteries & Solar Cells, 5, 283, 1984.
- [84] W.V. Vogel and S.W. Smith, J. Electrochem. Soc., 129, 1441, 1982.
- [85] S.W. Smith, H.R. Kunz, W.M. Vogel and S.J. Szymanski, in Proceedings of the Symposium on Molten Carbonate Fuel Cell Technology, edited by R.J. Selman and T.D. Claar, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, Pg. 246, 1984
- [86] R.J. Remick, E.H. Camara, paper presented at the Fall Meeting for The Electrochemical Society, Inc., New Orleans, LA, October 7-12, 1984.
- [87] R.J. Remick, in Proceedings of the Fourth Annual Contractors Meeting on Contaminant Control in Hot Coal-Derived Gas Streams, DOE/METC-85/3, edited by K. E. Markel, U.S. Department of Energy, Morgantown, WV, Pg. 440, May 1984



- [88] M.C. Williams, D.A. Berry, "Overview of the DOE-Funded Fuel Cell Contaminants R&D Program," Fuel Cell Seminar Program and Abstracts, 1990 Fuel Cell Seminar, Phoenix, AR, November 25-28, 1990.
- [89] P.S. Patel, S.M. Rich, H.C. Maru, in Proceedings of the Fourth Annual Contractors Meeting on Contaminant Control in Hot Coal-Derived Gas Streams, DOE/METC-85/3, edited by K. E. Markel, U.S. Department of Energy, Morgantown, WV, Pg. 425, May 1984.
- [90] G.L. Anderson, F.O. Berry, G.D. Harmon, R.M. Laurens, R. Biljetina, in Proceedings of the Fifth Annual Contractors Meeting on Contaminant Control in Coal-Derived Gas Streams, DOE/METC-85/6025, edited by D.C. Cicero, K.E. Markel, U.S. Department of Energy, Morgantown, WV, Pg. 87, January 1986.
- [91] T.P. Magee, H.R. Kunz, M. Krasij, H.A. Cole, "The Effects of Halides on the Performance of Coal Gas-Fueled Molten Carbonate Fuel Cell," Semi-Annual Report, October 1986 - March 1987, prepared by International Fuel Cells for the U.S. Department of Energy, Morgantown, WV, under Contract No. DE-AC21-86MC23136, May 1987.
- [92] G.N. Krishnan, B.J. Wood, G.T. Tong, M.A. Quinlan, in Proceedings of the Fifth Annual Contractors Meeting on Contaminant Control in Coal-Derived Gas Streams, DOE/METC-85/6025, edited by D.C. Cicero and K.E. Markel, U.S. Department of Energy, Morgantown, WV, Pg. 448, January 1986.
- [93] E.A. Gillis, Chem. Eng. Prog., 88, October 1980
- [94] T. Tanaka, et al., "Development of Internal Reforming Molten Carbonate Fuel Cell Technology," in Proceedings of the 25th IECEC, American Institute of Chemical Engineers, New York, NY, August 1990.
- [95] M. Miyazaki, T. Okada, H. Ide, S. Matsumoto, T. Shinoki, J. Ohtsuki, "Development of an Indirect Internal Reforming Molten Carbonate Fuel Cell Stack," in the 27th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference Proceedings, San Diego, CA, August 3-7, 1992, Pg. 290, 1992.
- [96] W.H. Johnson, "International Fuel Cells MCFC Technical Accomplishment," in Proceedings of the Second Annual Fuel Cells Contractor's Review Meeting, US DOE/METC, May 1990

- [97] T. Benjamin, G. Rezniko, R. Donelson, D. Burmeister, "IMHEXR MCFC Stack Scale-Up," in the Proceedings of the 27th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference,
- [98] H.C. Maru, B.S. Baker, Prog. Batteries & Solar Cells, 5, 264, 1984.
- [99] M. Farooque, G. Steinfield, H. Maru, "Comparative Assessment of Coal-Fueled Carbonate Fuel Cell and Competing Technologies," in Proceedings of the 25th IECEC, Vol. 3, American Institute of Chemical Engineers, New York, NY, 1990.
- [100] H.C. Maru and M. Farooque, FCE, "Molten Carbonate Fuel Cell Product Design Improvement," Prepared for U.S. DOE/DARPA, Annual Report, DE-FC21-95MC31184, Pages 5-9, December 1999.
- [101] H.C. Maru and M. Farooque, FCE, "Molten Carbonate Fuel Cell Product Design Improvement," Prepared for U.S. DOE/DARPA, Annual Report, DE-FC21-95MC31184, Pages 4-10, December 2000.
- [102] ERC correspondence, laboratory data, March 1998.
- [103] M. Farooque, data from ERC testing, 1992 and 2002.
- [104] S. Katikaneni, C. Yuh, S. Abens and M. Farooque, "Catalysis Today, 2002".
- [105] S. Katikaneni, C. Yuh and M. Farooque, "The Direct Carbonate Fuel Cell Technology: Advances in Fuel Processing and Internal Reforming," ACS Fuel Chemistry, 46(2) 685-688, Preprints, 2001.
- [106] [http://www.cleanenergyactionproject.com/CleanEnergyActionProject/CS.POSCO\\_Energy\\_TCS1\\_Fuel\\_Cell\\_Energy\\_park\\_Fuel\\_Cell\\_Case\\_Study.html](http://www.cleanenergyactionproject.com/CleanEnergyActionProject/CS.POSCO_Energy_TCS1_Fuel_Cell_Energy_park_Fuel_Cell_Case_Study.html)
- [107] [http://www.dnv.com/binaries/fuel%20cell%20pospaper%20final\\_tcm4-525872.pdf](http://www.dnv.com/binaries/fuel%20cell%20pospaper%20final_tcm4-525872.pdf)