



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΤΜΟΚΙΝΗΤΗΡΩΝ ΚΑΙ ΛΕΒΗΤΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΘΕΡΜΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ
ΣΕ ΥΦΙΣΤΑΜΕΝΗ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ
ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ**

ΞΕΝΟΣ ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ
ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ ΚΑΚΑΡΑΣ
ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2011

Περίληψη:

Η παρούσα εργασία με τίτλο «προσθήκη δυναμικού θερμικού μοντέλου σε υφιστάμενη αναλυτική προσομοίωση κυψέλης καυσίμου στερεού οξειδίου» παρουσιάζει ένα πλήρες αναλυτικό μοντέλο που περιγράφει τη λειτουργία επίπεδης κυψέλης καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC) ομορροής με καύσιμο υδρογόνο σε μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες. Το μοντέλο κατασκευάστηκε και αναπτύχθηκε στην υπολογιστική πλατφόρμα προσομοίωσης gProms βασισμένο στο ηλεκτροχημικό μοντέλο που παρουσίασαν οι Dr. Κυριάκος Πανόπουλος Ph.D. και Dr. Philipp Hofmann Ph.D. μέσα από την εργασία με τίτλο «Detailed dynamic SOFC modeling for electrochemical impedance spectra simulation».

Το νέο μοντέλο προσάρμοσε τις αναλυτικές θερμικές εξισώσεις και τους μηχανισμούς μεταφοράς θερμότητας σε μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στις υφιστάμενες εξισώσεις. Οι τελευταίες περιγράφουν τα ισοζύγια μάζας των αερίων σε συνδυασμό με την περιγραφή ενός μηχανισμού διάχυσης αερίων στο πορώδες του κελιού (Dusty Gas Model) και την ανάλυση των απωλειών κατά βαθμίδες δυναμικού σύμφωνα με τις πιο πρόσφατες θεωρήσεις. Η μαθηματική προσέγγιση που χρησιμοποιήθηκε είναι η διακριτοποίηση των εξισώσεων και των μεταβλητών με την Μέθοδο των Πεπερασμένων Διαφορών. Η κύρια λειτουργία του κελιού εξετάστηκε σε δισδιάστατη ανάλυση. Η παρουσίαση της διαδικασίας θέρμανσης του κελιού εξετάστηκε και παρουσιάστηκε σε τρεις διαστάσεις για την περίπτωση ομορροής και κάθετης ροής.

Η εργασία αποτελείται από επτά κεφάλαια. Στο πρώτο κεφάλαιο εισάγονται οι βασικές γνώσεις για τις κυψέλες καυσίμου και γίνεται πλήρης αναφορά για τις βασικές αρχές λειτουργίας της SOFC. Επίσης παρουσιάζεται η ιστορική αναδρομή της εξέλιξης της SOFC αλλά και τα χαρακτηριστικά της στην σημερινή εποχή. Τέλος γίνεται μια εισαγωγή για τα μεγέθη απόδοσης και τα είδη απωλειών που εμφανίζονται.

Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι εξισώσεις που περιγράφουν το ανεπτυγμένο ηλεκτροχημικό μοντέλο της δυναμικής λειτουργίας μιας SOFC. Αναφέρονται τα ισοζύγια μάζας στα κανάλια των αερίων και στο πορώδες, το μοντέλο διάχυσης dusty gas model, οι εξισώσεις που διέπουν τις απώλειες τάσεων σε βαθμίδες και την παραγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος.

Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η πλήρης και αναλυτική περιγραφή του ανεπτυγμένου θερμικού μοντέλου μέσα από τα ενεργειακά ισοζύγια. Στο κεφάλαιο αυτό αναπτύσσονται και οι εξισώσεις που περιγράφουν την συναγωγή των αερίων με τα στερεά του κελιού. Τέλος δίνονται οι αναλυτικές εξισώσεις των θερμικών ιδιοτήτων των αερίων και των συντελεστών μεταφοράς θερμότητας.

Το τέταρτο κεφάλαιο περιλαμβάνει τα αποτελέσματα και την συζήτηση αυτών μέσα από την εξέταση αρκετών περιπτώσεων λειτουργίας της κυψέλης με χρήση του μαθηματικού μοντέλου που αναπτύχθηκε. Εξετάζεται η θέρμανση του κελιού σε δυναμικές συνθήκες (σε 2D και 3D) και η λειτουργία του υπό φορτίο σε διαφορετικές περιπτώσεις σε μόνιμες συνθήκες. Εξετάζεται η μεταβολή των παραμέτρων εισόδου και πως επιδρούν στην λειτουργία της κυψέλης.

Στο πέμπτο κεφάλαιο εξετάζεται η μεταβολή των παραμέτρων εξόδου της SOFC ως συνάρτηση του χρόνου κατά την εκκίνηση, την αλλαγή φορτίου και την αλλαγή θερμοκρασίας των αερίων στην είσοδο.

Στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η επικύρωση του μοντέλου συγκρίνοντας το με επίσημες μελέτες και εργασίες. Επίσης γίνεται συζήτηση γύρω από την επιλογή του αριθμού των διαστημάτων για την μέθοδο της διακριτοποίηση που χρησιμοποιείται.

Στο τελευταίο κεφάλαιο συγκεντρώνονται τα συμπεράσματα της εργασίας αυτής για την χρησιμότητα του μοντέλου και για την λειτουργία της κυψέλης, προτάσεις για την βελτιστοποίηση της περιγραφή του μοντέλου και για εξέλιξη της παρούσας διατριβής.

Abstract

This thesis, titled as “Addition of a dynamic thermal model to an existing detailed simulation of solid oxide fuel cell” presents a fully detailed model describing the operation of a planar solid oxide fuel cell (SOFC) in co flow consuming hydrogen for fuel in non isothermal conditions. The model is built and developed on the commercially available modeling and simulations platform gProms™ based on the existing electrochemical simulation of the authors Dr. Panopoulos Ph.D. and Philipp Hofmann of the paper titled as «Detailed dynamic SOFC modeling for electrochemical impedance spectra simulation».

The thermal model combines the energy equations and the mechanisms of heat transfer with the existing equations. The latter consists of the physico-chemical governing equations combined with a detailed gas diffusion mechanism (Dusty Gas Model), and a detailed analysis of the SOFC inherent losses with the latest considerations. The mathematical approach used is the discretization of the equations and variables using the Finite Difference Method (FDM). This thesis thoroughly investigates the co flow operation of the SOFC. The operation of the heating of the SOFC examined in the co and cross flow.

The thesis consists of seven chapters. The first chapter includes the general contemplation of fuel cell, specifically for the SOFCs. It presents the history of the solid oxide fuel cells and the use of them nowadays. At the end of the chapter the factors of the efficiency of the cell and the different kinds of losses are presented.

In the second chapter are presented the description of the electrochemical equations, the mass balances in gas channels and in the porous of the electrodes, the description of the Dusty Gas model and the equations of the overpotentials

The third chapter analyzes the equations of the energy balances of the parts of the fuel cell. It includes the equations of the heat transfer coefficients between the gasses and the solid parts of the SOFC.

The fourth chapter includes the output of the simulation from gProms for many operational cases of the cell. The heat up process in dynamic conditions and the operation in steady state is presented. Current densities, distribution of the temperature along the cell and significant parameters of the cell are displayed.

The fifth chapter includes the investigation of the start-up of the cell. It also presents the response of the cell in load changes and other parameter changes.

In the sixth chapter the validation of the model, compared with international studies and searches, is presented. A nodal analysis is discussed.

The final chapter includes all the conclusions of this study, suggestions for future investigation as well as the use of this model.

The model is an important tool for analyzing the SOFC performance in steady or dynamic conditions. It can be used for the planar geometries for co counter and cross flow cases.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Εισαγωγή στην κυψέλη καυσίμου
 - 1.1 Εισαγωγικά
 - 1.2 Βασική αρχή λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου
 - 1.3 Ιστορικό υπόβαθρο των κεραμικών κυψελών
 - 1.4 Χαρακτηριστικά σύγχρονης SOFC
 - 1.5 Βαθμοί απόδοσης
 - 1.6 Ισχύς μιας SOFC
 - 1.7 Καύσιμα και οξειδωτικό
 - 1.8 Αναμορφωτής καυσίμου
 - 1.9 Μονάδα επεξεργασίας της παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος (power conditioning)
2. Εισαγωγή στην μαθηματική προσέγγιση και μοντελοποίηση – Ηλεκτροχημικό μοντέλο
 - 2.1 Εισαγωγή – Θεωρητικό υπόβαθρο για την αναλυτική περιγραφή της SOFC.
 - 2.2 Περιγραφή ηλεκτροχημικού μοντέλου
 - 2.3 Εξισώσεις μεταφοράς μάζας και διάχυσης στο πορώδες (Dusty Gas Model)
 - 2.4 Βαθμίδες δυναμικού και ηλεκτρικό ρεύμα
3. Θερμικό μοντέλο
 - 3.1 Περιγραφή θερμικού μοντέλου
 - 3.2 Εξισώσεις ενέργειας
 - 3.3 Συντελεστές μεταφοράς θερμότητας
4. Λειτουργία κυψέλης
 - 4.1 Θέρμανση του κελιού
 - 4.2 Λειτουργία της SOFC με φορτίο - Παρουσίαση αποτελεσμάτων υπό μόνιμες συνθήκες
 - 4.3 Εξέταση της λειτουργίας της SOFC σε διαφορετικούς συντελεστές εκμεταλλεύσεως καυσίμου

- 4.4 Λειτουργία της SOFC σε διαφορετικά φορτία – Χαρακτηριστικές και παρουσίαση αποτελεσμάτων
- 4.5 Μελέτη των επιδόσεων της SOFC με την μεταβολή των παραμέτρων
- 5. Λειτουργία της κυψέλης σε δυναμικές συνθήκες
 - 5.1 Έναρξη λειτουργίας
 - 5.2 Απόκριση της SOFC σε αλλαγή ηλεκτρικού φορτίου
 - 5.3 Απόκριση της SOFC σε αλλαγή θερμοκρασίας εισόδου των αερίων
- 6. Επικύρωση του μοντέλου
 - 6.1 Σύγκριση του μαθηματικού μοντέλου
 - 6.2 Επικύρωση του μοντέλου
 - 6.3 Ανάλυση αριθμού διαστημάτων για την διακριτοποίηση
- 7. Συμπεράσματα
 - 7.1 Συμπεράσματα επί του μοντέλου
 - 7.2 Χρησιμοποίηση του μοντέλου για βελτίωση της λειτουργίας της κυψέλης
 - 7.3 Μελλοντικές προτάσεις

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΛΙΣΤΑ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

A	επιφάνεια [m ²]
A_{cell}	ενεργή επιφάνεια [m ²]
A_{ch}	κάθετη επιφάνεια του καναλιού του αερίων (άνοδος ή κάθοδος) [m ²]
A_{ij}	παράμετρος για την θερμική αγωγιμότητα μείγματος [-]
$c_{el,k}$	συγκέντρωση στοιχείου στο κανάλι [mol cm ⁻³] ή σε επιφάνεια [mol cm ⁻²]
C_{ij}	παράμετρος για την θερμική αγωγιμότητα του μείγματος [-]
$C_{p_{pen}}, C_{p_i}$	ειδική θερμοχωρητικότητα του pen και της διπολικής πλάκας [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
C_{v_i}	ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο του στοιχείου i [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
d_{an}	πάχος ανόδου [m]
d_{ca}	πάχος καθόδου [m]
d_{pen}, d_l	πάχος pen και διπολικής πλάκας [m]
$d_{electrolyte}$	πάχος ηλεκτρολύτη [m]
$d_{H,el}$	υδραυλική διάμετρος του καναλιού (άνοδος ή κάθοδος) [m]
$D_{k,j}$	δυναμικός συντελεστής διάχυσης [cm ² s ⁻¹]
$D_{KN,k}$	συντελεστής διάχυσης Knudsen [cm ² s ⁻¹]
E	τάση [V]
E_{cell}	τάση λειτουργίας της SOFC [V]
E^0	πρότυπη τάση (εξαρτώμενη από θερμοκρασία) [V]

E_i	ενέργεια ενεργοποίησης για την αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
e_{el}	εσωτερική ενέργεια του αερίου (άνοδος ή κάθοδος) [J mol ⁻¹]
e_{SOFC}	ηλεκτρικός βαθμός απόδοσης της SOFC
F	σταθερά Faraday = $6.023 \cdot 10^{23} \cdot 1.602 \cdot 10^{-19}$ [Cb /mol]
ΔG	γραμμομοριακή διαφορά της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs της αντίδρασης (1) [J mol ⁻¹]
ΔG^0	πρότυπη γραμμομοριακή διαφορά της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs της αντίδρασης (1) [J mol ⁻¹]
h_{el}	ενθαλπία αερίου στην πλευρά της ανόδου ή της καθόδου [J mol ⁻¹]
h_i	ενθαλπία χημικού στοιχείου [J mol ⁻¹]
H	ύψος [m]
I	ρεύμα [A]
j	πυκνότητα ρεύματος [A cm ⁻²]
\bar{j}	μέση πυκνότητα ρεύματος [A cm ⁻²]
$j_{0,el}$	πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής [A cm ⁻²]
$j_{F,el}$	πυκνότητα ρεύματος Faraday [A cm ⁻²]
K_{an}	αριθμός χημικών στοιχείων στην πλευρά της ανόδου
K_{ca}	αριθμός χημικών στοιχείων στην πλευρά της καθόδου
$K_{el,pen}$	συντελεστής μετάδοσης θερμότητας αερίου με το pen [K] m ⁻² s ⁻¹ K ⁻¹]
$K_{el,l}$	συντελεστής μετάδοσης θερμότητας αερίου με την διπολική πλάκα [K] m ⁻² s ⁻¹ K ⁻¹]
LHV	κατώτερη θερμογόνος ικανότητα [KJ mol ⁻¹]

l	μήκος κελιού [m]
MW_k	μοριακό βάρος του k στοιχείου [Kg mol ⁻¹]
M_i	μοριακό βάρος του i στοιχείου για τις θερμικές αγωγιμότητες [Kg mol ⁻¹]
m_i	μοριακή μάζα στοιχείου i [kg]
n	αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται στην αντίδραση (1)
\dot{n}_k	γραμμομοριακή ροή του k στοιχείου [mol s ⁻¹ cm ⁻²]
\dot{N}	παροχή ροής [L min ⁻¹]
Nu	αριθμός Nusselt [-]
p_i	μερική πίεση του συστατικού i [atm]
$P_{el,tot}$	ολική πίεση του καναλιού (άνοδος ή κάθοδος) [bar]
P_{op}	πίεση λειτουργίας της SOFC [bar]
P_{SOFC}	ηλεκτρική ισχύς SOFC [W]
$P_{th,fuel}$	θερμική ισχύς καυσίμου στην είσοδο σύμφωνα με την LHV [W]
Q	πηλίκιο αντίδρασης
r_{pore}	διάμετρος πορώδους [m]
\dot{i}_{TPB}	ηλεκτροχημικός ρυθμός αντίδρασης (mol cm ⁻² s ⁻¹)
R	ειδική αντίσταση επιφάνειας [Ohm cm ²]
R_g	σταθερά ιδανικών αερίων [8.314 J mol ⁻¹ K ⁻¹]
R_{ohm}	ειδική ωμική ηλεκτρική αντίσταση [ohm cm ²]
Re_{ch}	αριθμός Reynolds για κάθε αέριο [-]
\dot{s}_k	καθαρός γραμμομοριακός ρυθμός παραγωγής [mol cm ⁻² s ⁻¹]
ΔS_{el}	διαφορά εντροπίας [J mol ⁻¹]
t	χρόνος [s]

T	θερμοκρασία [K]
u_{ch}	ταχύτητα αερίου στα κανάλια [m s^{-1}]
w	πλάτος κελιού [m]
W_{ch}	ενεργό πλάτος καναλιού (πλάτος καναλιού συν το κομμάτι κάτω από το πλευρικό στερεό διασυνδέσεως) [m]
U_f	συντελεστής εκμεταλλεύσεως καυσίμου [-]
U_o	συντελεστής εκμεταλλεύσεως οξυγόνου [-]
V	τάση [V]
V_{ch}	όγκος αερίου στο κανάλι [m^3]
V_m^0	πρότυπος γραμμομοριακός όγκος [mol L^{-1}]
x	διάσταση x
X	γραμμομοριακό κλάσμα [mol mol^{-1}]
y	διάσταση y
Y	κλάσμα μάζας [kg kg^{-1}]
z	διάσταση z

Ελληνικά σύμβολα:

$\alpha_{an,el}$	συντελεστής ανοδικής συμμετρίας για την εξίσωση Butler-Volmer [-]
$\alpha_{ca,el}$	συντελεστής καθοδικής συμμετρίας για την εξίσωση Butler-Volmer [-]
$a_{O^{2-}}$	χημική δραστηριότητα των ιόντων οξυγόνου στο κανάλι (σημείωση Kroeger-Vink)

a_{Ni}	ειδική επιφάνεια του καταλύτη του Νικελίου [$\text{cm}^2 \text{cm}^{-3}$]
$a_{V_o^{**}}$	χημική δραστηριότητα των κενών θέσεων του ηλεκτρολύτη (σημείωση Kroeger-Vink)
γ_i	συντελεστής sticking [-]
Γ	διαθέσιμη πυκνότητα επιφανειακής θέσης [mol cm^{-2}]
ε	παράμετρος πορώδους [-]
$\varepsilon_{pen, El}$	συντελεστής εκπομπής ακτινοβολίας για pen και διπολική πλάκα [-]
$\eta_{ohm,act,conc}$	απώλειες δυναμικού λόγω ωμικών, ενεργοποίησης, συγκεντρώσεων
η_i	ιξώδες στοιχείου i [$\mu\text{Pa s}$]
$\eta_{mix,el}$	ιξώδες αερίου κάθε καναλιού (άνοδος ή κάθοδος) [$\mu\text{Pa s}$]
λ	λόγος αέρα (αναφέρεται στον συντελεστή εκμεταλλεύσεως οξυγόνου) [-]
λ_{el}	θερμική αγωγιμότητα αερίου σε κάθε κανάλι (άνοδος ή κάθοδος) [$\text{K m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$]
λ_i	θερμική αγωγιμότητα στοιχείου i [$\text{K m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$]
$\lambda_{pen, I}$	θερμική αγωγιμότητα του pen και της διπολική πλάκας [$\text{K m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$]
λ'_i	όρος συνεισφοράς μετακίνηση του i στοιχείου [$\text{K m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$]
λ''_i	όρος συνεισφοράς εσωτερικής ενέργειας του i στοιχείου [$\text{K m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$]
ν_i	στοιχειομετρικός συντελεστής του i στοιχείου
ρ_{ch}	πυκνότητα αερίου στο κανάλι [kg m^{-3}]

ρ_{pen}, ρ_l	πυκνότητα του pen και της διπολικής πλάκας [kg m^{-3}]
σ_i	αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη [S cm^{-1}]
σ_0	παράμετρος της αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη [$\text{S K}^{-1} \text{cm}^{-1}$]
σ	σταθερά Stefan Boltzman $5.6704 \cdot 10^{-8}$ [$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-4}$]
τ	ελίκωση [-]
Φ_{ij}	παράμετρος Wilke για τον υπολογισμό του ιξώδους του αερίου [-]
$\Phi_{e,el}$	ηλεκτρονική τάση ηλεκτροδίου (ανόδου ή καθόδου) [V]
$\Phi_{i,el}$	ιοντική τάση ηλεκτροδίου (ανόδου ή καθόδου) [V]
$\Delta\Phi_{el}$	βαθμίδα τάσης στο ηλεκτρόδιο (ανόδου η καθόδου) [V]

Δείκτες:

an	άνοδος
ca	κάθοδος
cell	συνολικό κελί
ch	κανάλι (πλευράς ανόδου ή καθόδου)
e	ηλεκτρονική
el	ηλεκτρόδιο: el = an για άνοδο και el = ca για κάθοδο
eq	ισορροπίας
dl	διπλό επίπεδο
F	Faradaic
i	ιοντική φάση (όταν χρησιμοποιείται σε Φ)
I	διπολική πλάκα (interconnect)

i	αριθμός αντίδρασης
in	εισαγωγής
k	αριθμός χημικού στοιχείου
ohm	ωμική
pen	ηλεκτρολύτης μαζί τα ηλεκτρόδια
rev	αναστρέψιμη
tot	συνολικό

Εκθέτες:

in	εισαγωγής
----	-----------

Συντομογραφίες:

AKC	<i>Alkaline Fuel Cell (κυψέλη καυσίμου αλκαλίων)</i>
ASC	<i>anode supported cell</i>
BFDM	<i>backward finite difference method</i>
CFDM	<i>centered finite difference method</i>
DC	<i>direct current (συνεχές ρεύμα)</i>
DGM	<i>Dusty-Gas Model</i>
FDM	<i>Finite Difference Method</i>
FFDM	<i>forward finite difference method</i>
FVM	<i>Finite Volume Method</i>
MCFC	<i>Molten Carbonate Fuel Cell (κυψέλη καυσίμου τηγμένων καρβιδίων)</i>

OCV	open circuit voltage
PEN	positive electrode-electrolyte-negative electrode
PAFC	<i>Phosphoric Acid Fuel Cell (φωσφορική κυψέλη καυσίμου)</i>
PEMFC	<i>Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (κυψέλη καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης)</i>
PSTR	<i>perfectly stirred reactor</i>
SOFC	<i>solid oxide fuel cell (κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου)</i>
TPB	<i>triple phase boundary (σύνορο τριπλής φάσης)</i>
Ο.Σ.	οριακές συνθήκες
Α.Σ	αρχικές συνθήκες

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Εισαγωγή στην κυψέλη καυσίμου

1.1 Εισαγωγικά

Μια κυψέλη καυσίμου χρησιμοποιεί τη χημική ενέργεια του καυσίμου για να παράγει ηλεκτρικό ρεύμα καθαρά και αποδοτικά. Σε ιδανικές συνθήκες τα παράγωγα αυτής της μετατροπής είναι θερμότητα και νερό. Το σημαντικό όμως με αυτή τη τεχνολογία είναι η δυναμική σε ένα μεγάλο φάσμα εφαρμογών. Μπορεί να παράγει ενέργεια ως μία βοηθητική μονάδα ηλεκτρικής παραγωγής εως και να τροφοδοτήσει ένα φορητό υπολογιστή.

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ

⇒ **Υψηλή απόδοση** σε σχέση με τους άλλους τρόπους παραγωγής ενέργειας αφού το εύρος των βαθμών αποδόσεων κυμαίνεται από 45 εως 60 %.

⇒ Είναι “συμβατές” με το περιβάλλον αφού οι εκπομπές της είναι μικρότερου μεγέθους σε σχέση με τους συμβατικούς τρόπους παραγωγής ενέργειας. **Παραγωγή οξειδίων του αζώτου και του θείου σπάνια παρατηρούνται.** Με την παροχή καθαρού υδρογόνου για καύσιμο τα προϊόντα που παράγονται είναι μόνο θερμότητα και νερό.

⇒ Ένα ακόμα θετικό των κυψελών καυσίμων είναι ότι έχουν το χαρακτηριστικό της μορφοποίησης, καθώς το μέγεθος τους μπορεί να αυξηθεί ή και να μειωθεί. **Ο βαθμός απόδοσης παραμένει ο ίδιος αφού είναι ανεξάρτητος από το μέγεθος του κελιού.**

⇒ **Δεν παράγουν θόρυβο** καθώς δεν έχουν μηχανικά μέρη.

⇒ Κάποιες κατηγορίες κυψελών καυσίμων μπορούν να χρησιμοποιήσουν **μεγάλη ποικιλία καυσίμων.** Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που λειτουργούν μπορούν να αναμορφώσουν στο εσωτερικό τους διάφορες μορφές καυσίμων. Για την τελευταία εργασία δεν απαιτείται η χρήση ακριβών υποσυστημάτων.

ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΚΥΨΕΛΩΝ

Η κατηγοριοποίηση των κυψελών καυσίμου γίνεται ανάλογα με τον ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν και τη θερμοκρασία λειτουργίας τους [1], [2]. Σύμφωνα με τον ηλεκτρολύτη κατηγοριοποιούνται στους εξής τύπους:

- * Κυψέλη καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell – PEM ή PEMFC)

- * Κυψέλη καυσίμου αλκαλίων (Alkaline Fuel Cell - AFC)
- * Φωσφορική κυψέλη καυσίμου (Phosphoric Acid Fuel Cell – PAFC)
- * Κυψέλη καυσίμου τηγμένων καρβιδίων (Molten Carbonate Fuel Cell - MCFC)
- * Κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου (Solid Oxide Fuel Cell – SOFC)

Η κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου είναι μία κυψέλη καυσίμου ανάμεσα σε πολλών ειδών κυψέλες που αναπτύχθηκαν με σκοπό την καθαρή και αποδοτική παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από μια μεγάλη ποικιλία καυσίμων.

Εκτός από τις SOFC, οι υπόλοιπες κύριες κυψέλες καυσίμου είναι οι κυψέλες πολυμερικής μεμβράνης, αλκαλίων, φωσφορικού οξέος, και τηγμένων καρβιδίων. Ανάμεσα σε αυτές, η φωσφορική κυψέλη γνώρισε τη πρώτη εμπορική εκδοχή στην αγορά για βοηθητική μονάδα παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και για συμπαραγωγή. Η κυψέλη τηγμένων καρβιδίων αποτελεί η

Πίνακας 1.1: Εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας, ισχύς που αποδίδει ένα σύστημα κυψέλης καυσίμου και το είδος του ηλεκτρολύτη [1].

	Τύπος Ηλεκτρολύτη	Θερμοκρασία λειτουργίας	Έξοδος συστήματος
PEM (Polymer Electrolyte Membrane)	Ηλεκτρολύτης πολυμερικής φύσεως	50-100 °C	<1KW - 250 KW
AFC (Alkaline Fuel Cell)	Υδροξείδιο του Καλίου (KOH) σε υγρή μήτρα	90-100 °C	10KW - 100KW
PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell)	Πυκνό Φωσφορικό Οξύ	150-200 °C	50KW - 1MW (τυπική μονάδα 250 KW)
MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)	Σύνθετος ηλεκτρολύτης ενώσεων αλκαλικών-μεταλλικών καρβιδίων	600-700 °C	<1KW - 1MW (τυπική μονάδα 250 KW)
SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)	Στερεός ηλεκτρολύτης από οξείδιο του Ζιρκονίτη (ZrO ₂) εμποτισμένο με μικρή ποσότητα οξείδιο του υτρίου (Y ₂ O ₃)	600-1000 °C	<1KW - 3MW

αμέσως επόμενη πρόταση για εμποροποίηση. **Η κεραμική κυψέλη στερεού οξειδίου αποτελεί τη τρίτη γενιά κυψελών.** Η πολυμερικής μεμβράνης αναπτύχθηκε κυρίως για διαστημικούς και μεταφορικούς σκοπούς, ενώ η αλκανίων αποτελεί βασική πηγή ηλεκτρικής ισχύος για διαστημικές πτήσεις.

Πίνακας 1.2: Βαθμός ηλεκτρικής απόδοσης, συνδυασμένος βαθμός απόδοσης (CHP, εκμετάλλευση της παραγόμενης θερμότητας), πρακτικές εφαρμογές και πλεονεκτήματα κάθε τύπου [1].

	Ηλεκτρικός βαθμός απόδοσης	Συνδυασμένος βαθμός απόδοσης (CHP)	Εφαρμογές	Πλεονεκτήματα
PEM (Polymer Electrolyte Membrane)	53-58% (εφαρμογές μεταφοράς) 25-35% (στάσιμες)	70-90%	Εφεδρική ισχύ Οχήματα μεταφορών Μεταφορές Φορητές εφαρμογές	Ο στερεός ηλεκτρολύτης μειώνει τη διάβρωση Χαμηλές θερμοκρασίες Γρήγορη εκκίνηση
AFC (Alkaline Fuel Cell)	60%	>80%	Στρατός Εφαρμογές διαστήματος	Η αντιδράσεις στη κάθοδο πιο γρήγορες άρα υψηλότερη απόδοση Πολλές επιλογές καταλύτη
PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell)	>40%	>85%	Διανεμημένη παραγωγή ενέργειας	Υψηλό συνδυασμένος βαθμός απόδοσης Αυξημένη αντοχή σε ακαθαρσίες μέσα στο υδρογόνο
MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)	45-47%	>80%	Μεγάλες μονάδες παραγωγής διανεμημένης ηλεκτρικής ενέργειας Βοηθητικές εφαρμογές ηλεκτρικής ενέργειας	Υψηλή απόδοση Εύρος καυσίμων Εύρος καταλυτών Ιδανικός βαθμός CHP
SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)	35-43%	<90%	Βοηθητική πηγή ενέργειας Μεγάλες μονάδες παραγωγής ενέργειας	Υψηλή απόδοση Ευελιξία καυσίμων Εύρος καταλυτών Μεγάλος συνδυασμένος βαθμός απόδοσης Ο στερεός ηλεκτρολύτης περιορίζει τα προβλήματα διαχείρισης του

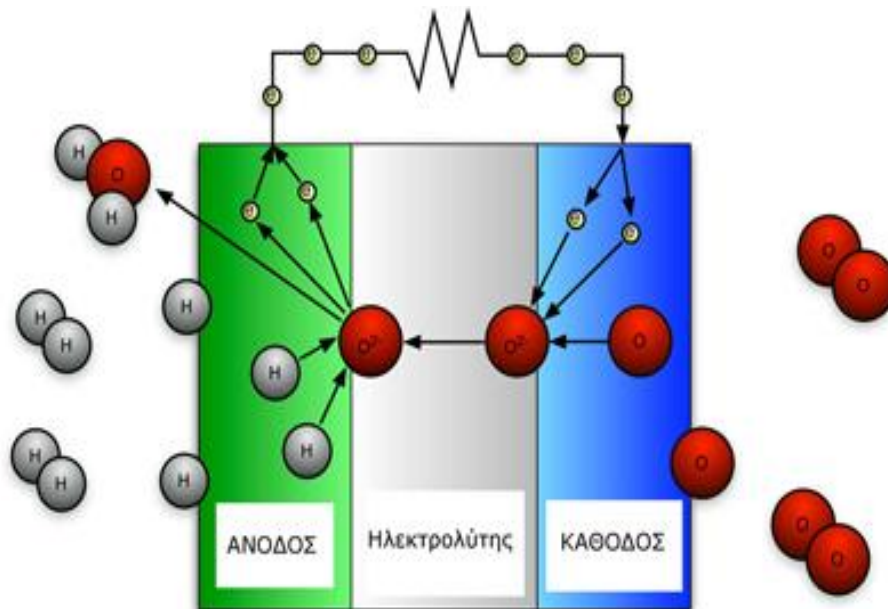
1.2 Βασική αρχή λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου

Η βασική αρχή λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου στερεού οξειδίου φαίνεται στο σχήμα 1.1. Η κυψέλη αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια, το ένα θετικά φορτισμένο και το άλλο αρνητικά, και από τον ηλεκτρολύτη που παρεμβάλλεται μεταξύ τους. Τα ηλεκτρόδια άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα ενώ **αντίθετα ο ηλεκτρολύτης αποτελεί μονωτής αυτού άγοντας τα παραγόμενα ιόντα** από την αντίδραση στο άνω ηλεκτρόδιο (άνοδος). Στην πλευρά της ανόδου

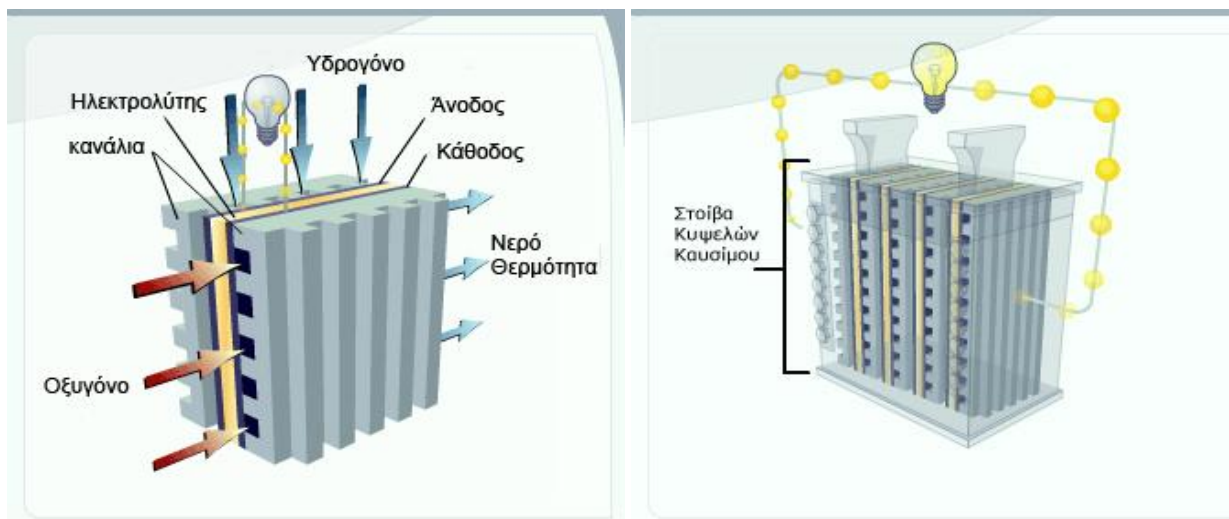
τροφοδοτείται η κυψέλη με υδρογόνο και στην πλευρά της καθόδου με οξειδωτικό. Τα ιόντα οξυγόνου της κυψέλης του σχήματος περνάνε μέσω του ηλεκτρολύτη στην άνοδο και πραγματοποιείται η αντίδραση με το υδρογόνο. Το αποτέλεσμα είναι να παραχθεί νερό, ηλεκτρόνια και θερμότητα. Τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν μέσω των ηλεκτροδίων από την άνοδο στη κάθοδο, όπου συναντούν το οξυγόνο και παράγουν ιόντα αυτού. Και συνεχίζεται ο κύκλος. **Έτσι παράγεται συνεχές ρεύμα στη βραχυκύκλωση ανόδου και καθόδου.**

Μια μονάδα κυψέλης καυσίμου υπό τυπικές συνθήκες λειτουργίας **παράγει τάση κάτω από 1V**. Παρ' όλα αυτά οι κυψέλες καυσίμου δεν αντιμετωπίζονται σαν μονάδα αλλά σαν **συστοιχία πολλών μονάδων** όπου συνδέοντας τις μονάδες σε σειρά ή παράλληλα δημιουργείται σημαντική ηλεκτρική ισχύς.

Στο σχήμα 1.2 φαίνονται μια ολοκληρωμένη συστοιχία κυψελών καυσίμου σε σειρά και τα βασικά στοιχεία μιας μονάδας. Εκτός από την άνοδο, τη κάθοδο και τον ηλεκτρολύτη, είναι και τα κανάλια τα οποία οδηγούν το καύσιμο και το οξειδωτικό μέσα από αυτά. Τα κανάλια δημιουργούνται από την διπολική πλάκα η οποία χρησιμεύει και ως συλλέκτης των ηλεκτρονίων.



Σχήμα 1.1: Αρχή λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου στερεού οξειδίου όπου φαίνονται οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στο κελί και η μεταφορά του φορτίου η οποία δημιουργεί ηλεκτρικό ρεύμα [1].



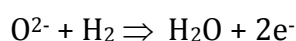
Σχήμα 1.2: Αριστερά διακρίνονται τα βασικά στοιχεία που αποτελείται μια κυψέλη καυσίμου: τα κανάλια καυσίμου, τα κανάλια του οξειδωτικού, ο ηλεκτρολύτης, η άνοδος, η κάθοδος και τα αέρια που εισέρχονται σε κάθε κανάλι αντίστοιχα. Δεξιά μια συστοιχία κυψελών καυσίμου που αποτελείται από σύνδεση μονάδων κυψελών ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή ισχύς [1].

Η βασική αρχή λειτουργίας ισχύει για όλες τις κατηγορίες κυψελών καυσίμου. Η διαφορά βρίσκεται στο **είδος του ιόντος που μεταναστεύει** και εξαρτάται από το είδος του ηλεκτρολύτη. Συγκεκριμένα στην κυψέλη πολυμερικού τύπου τα ιόντα που δημιουργούνται και μεταφέρονται από την άνοδο στην κάθοδο είναι κατιόντα υδρογόνου. Η χημική αντίδραση που πραγματοποιείται διαφέρει από την αντίδραση σε μια κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου.

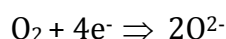
Η αντίδραση σε μια SOFC πρακτικά εκτελείται σε δύο φάσεις. Για καύσιμο υδρογόνο και οξειδωτικό οξυγόνο, **η αντίδραση αποτελείται στην οξείδωση του υδρογόνου στην άνοδο και στη μείωση του οξυγόνου στη κάθοδο**. Το αποτέλεσμα της συνολικής αντίδρασης είναι η παραγωγή νερού στη άνοδο.

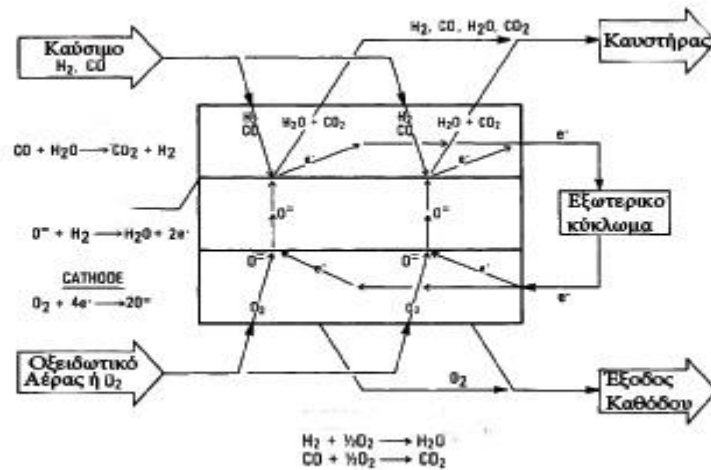
Κατά τη λειτουργία παρέχοντας υδρογόνο (H_2) στην άνοδο αυτό οξειδώνεται και τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται ακολουθούν το εξωτερικό κύκλωμα. Το οξυγόνο (O_2) που παρέχεται στη κάθοδο δέχεται τα ηλεκτρόνια από το εξωτερικό κύκλωμα καθώς αυτό μειώνεται. Το αποτέλεσμα της κίνησης των ηλεκτρονίων στο εξωτερικό κύκλωμα είναι η παροχή σταθερού ηλεκτρικού ρεύματος.

Η ηλεκτροχημική μετατροπή γίνεται ισοθερμοκρασιακά καθώς η κυψέλη χρησιμοποιεί την ελεύθερη ενέργεια του καυσίμου στη θερμοκρασία λειτουργίας. Έτσι στην άνοδο ισχύει η εξής αντίδραση :



Ενώ στη κάθοδο:





Σχήμα 1.3: Απεικόνιση διαδικασιών/αντιδράσεων σε μια SOFC με καύσιμο που περιέχει υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα [21].

Τα παραπάνω αναφέρονται σε καύση καθαρού υδρογόνου. Στη περίπτωση που υπάρχουν και άλλα συστατικά στο καύσιμο (υδρογονάνθρακες), **γίνεται αναμόρφωση του αρχικού καυσίμου** και υπάρχουν και επιπλέον προϊόντα εκτός από το νερό. Η γενική όμως αντίδραση παραμένει η ίδια. Το σχήμα 1.3 δείχνει τις αντιδράσεις σε μια SOFC που χρησιμοποιεί ως καύσιμο υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα.

1.3 Ιστορικό υπόβαθρο των κεραμικών κυψελών

Οι ρίζες της λειτουργίας των κυψελών καυσίμων αναφέρονται από τον Sir William Groove το 1839 [17]. Η κυψέλη καυσίμου που κατασκεύασε χρησιμοποίησε **διαλυμένο θεικό οξύ για ηλεκτρολύτη** σε θερμοκρασία λειτουργίας ίση με θερμοκρασία δωματίου. Οι κεραμικές κυψέλες καυσίμου ήρθαν αρκετά αργότερα με την ανακάλυψη του **ηλεκτρολύτη στερεού οξειδίου από τον Nernst** το 1899 [18]. Η λειτουργία της πρώτης κεραμικής κυψέλης καυσίμου στους 1000 °C έγινε από τους Baur και Preis το 1937 [19].

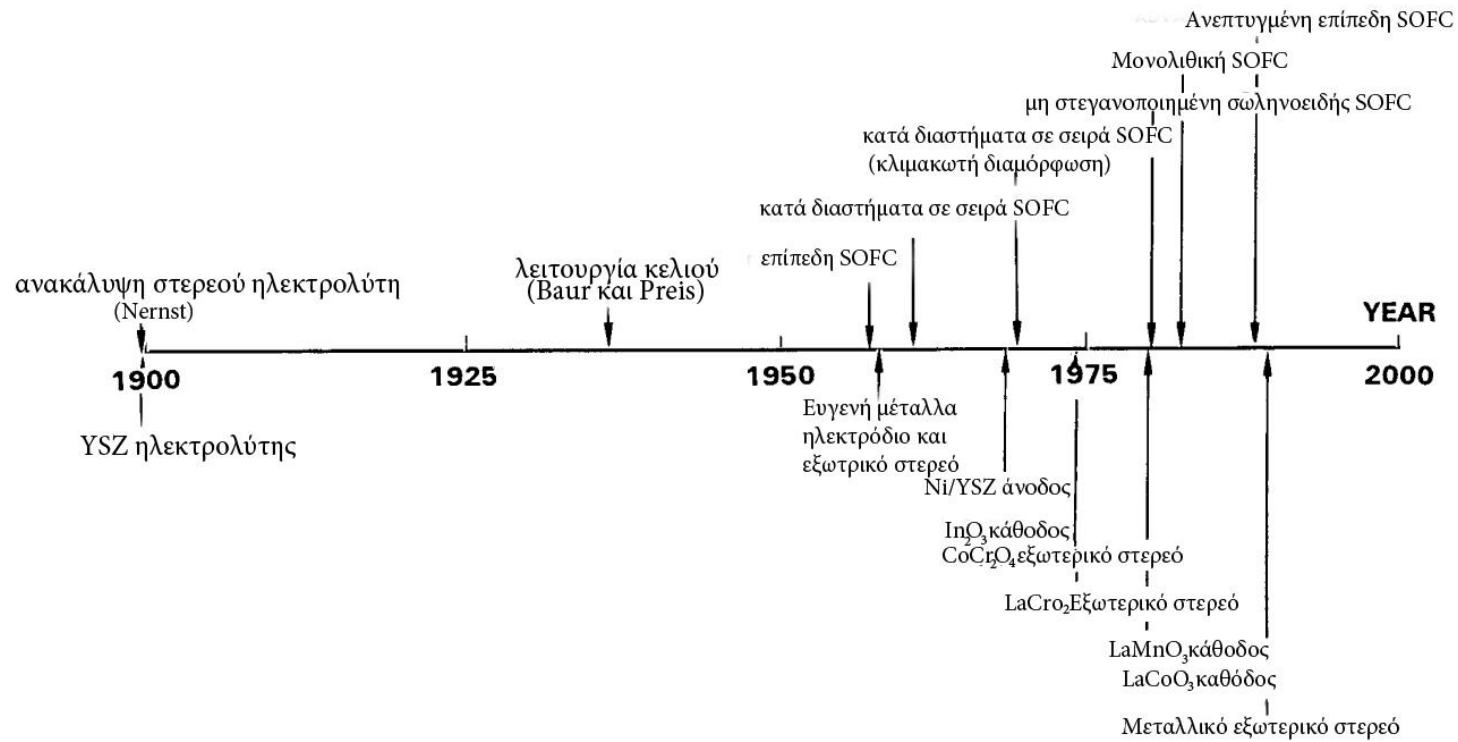
Ο Nernst ανακάλυψε το αγωγίμο στερεό ιόντων οξυγόνου, τον ονομαζόμενο «φεγγίτη» κατά τον ίδιο, στο τέλος του 19ου αιώνα [18]. Ο Nernst πρότεινε να χρησιμοποιηθούν σταθερές συνθέσεις όπως ZrO_2 και 15% κατά βάρος Y_2O_3 (ονομάζοντας την μάζα του Nernst) ως «φεγγίτες», για να αντικαταστήσουν τα ανθρακικά νήματα των ηλεκτρικών λαμπτήρων. Ο «φεγγίτης» του Nernst λειτούργησε για εκατοντάδες ώρες σε σταθερό ρεύμα, όπου τυχαία ανακάλυψε ότι γινόταν **ηλεκτρόλυση**. Οποιαδήποτε απώλεια οξυγόνου γινόταν στην άνοδο, ερχόταν σε ισορροπία από την ίση ποσότητα οξυγόνου που προσδιόταν στο «φεγγίτη» από τη κάθοδο. Αυτό το φαινόμενο αποτελεί **η αντίστροφη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου**. Το 1935 ο Schottky δημοσίευσε ένα έγγραφο προτείνοντας την μάζα του Nernst να χρησιμοποιηθεί ως στερεός ηλεκτρολύτης κυψέλης καυσίμου [20].

Το 1937 ο Baur και ο Preis παρουσίασαν τη λειτουργία της πρώτης κεραμικής κυψέλης καυσίμου [19]. Χρησιμοποίησαν κυρίως ZrO_2 για βάση του ιοντικού αγωγού (για παράδειγμα ZrO_2 μαζί με 10 % κατά βάρος MgO ή 15

% Y_2O_3 επιπλέον) σε σχήμα σωληνοειδής χοάνης για ηλεκτρολύτη, σίδηρο ή άνθρακα για την άνοδο και Fe_3O_4 για τη κάθοδο. Παρατηρήθηκαν σε ανοιχτοκύκλωση τάσεις μεταξύ 1.1 και 1.2 V στους 1000 με 1050 °C. Ο Baur και ο Preis κατασκεύασαν μια κεραμική κυψέλη καυσίμου-μπαταρία που αποτελούνταν από οκτώ χοάνες $ZrO_2-Y_2O_3$ συμπληρωμένες με κοκ και βυθισμένες σε ένα κοινό μαγνητικό λουτρό. Με υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα ή φωταέριο ως καύσιμο η τάση του ανοικτού κυκλώματος του κελιού ήταν 0.8 V ανά κελί (0.2 V χαμηλότερα από την θεωρητική τιμή). **Με πυκνότητα ρεύματος περίπου 0.3 mA cm⁻², η τάση του κελιού ήταν 0.65 V**, με αντίστοιχη εσωτερική αντίσταση από 1.8 έως 2.6 Ω. Αν και παρουσιάστηκε η λειτουργία **τα ρεύματα εξόδου ήταν πολύ χαμηλά για πρακτική χρήση**.

Τα πρώτα βήματα για την ανάπτυξη των κεραμικών κυψελών σε πρακτικό επίπεδο ξεκίνησαν στις αρχές του 1960 [21]. Τις κατασκευές τις χαρακτήριζαν ηλεκτρολύτες με μεγάλο πάχος και αντιμετώπιζαν σημαντικές εσωτερικές ωμικές απώλειες αντίστασης. Αυτό οδήγησε στην ανάπτυξη λεπτών τοιχωμάτων με αποτέλεσμα την βελτίωση της λειτουργίας του κελιού. Το 1970 προτάθηκε η κλιμακωτή ρύθμιση (η σχεδίαση κατά διαστήματα), όπου χρησιμοποίησε τη πρακτική των λεπτών τοιχωμάτων. Ένας αριθμός από λεπτές μεμβράνες τοποθετήθηκε σε ένα πορώδες. Η ανάπτυξη σε αυτή τη διαμόρφωση ακόμα συνεχίζεται, όπου στοίβες μεγέθους KW κυψελών στερεού οξειδίου δοκιμάζονται. Το 1980 σχεδιάζεται **μη στεγανοποιημένη σωληνοειδής μορφής** κυψέλη με πολλά πλεονεκτήματα συγκριτικά με της προηγούμενης δεκαετίας προσέγγιση. Αυτή η διαμόρφωση περιλαμβάνει ανεξάρτητα λεπτά κελιά μορφοποιημένα σε μια διαμόρφωση σωληνοειδή. Η διαμόρφωση αυτή συνδέεται ηλεκτρικά σε μία δέσμη με ατμόσφαιρα μειωμένου καυσίμου. Αυτή η κατασκευή αποτελεί ως τώρα την μεγαλύτερη σε εύρος ισχύ σωληνοειδή SOFC που έχει κατασκευαστεί και έχει λειτουργήσει για χιλιάδες ώρες. Το 1982 παρουσιάστηκε **ο μονολιθικός σχεδιασμός**, στον οποίο κυψέλες διαμορφώνονται σε μία κατασκευή μορφής κηρήθρας όπου έφερε εξαιρετικά υψηλές πυκνότητες ισχύος. Την ίδια περίοδο **εμφανίστηκε ενδιαφέρον στη επίπεδη κυψέλη του 1960**, όπου λόγω της τεχνολογίας της παρούσας εποχής ενδεικνύοταν η διαμόρφωση και η επεξεργασία αυτού του τύπου.

Οι πρώτες συστοιχίες SOFC χρησιμοποίησαν ευγενή μέταλλα όπως πλατίνα, για τη κατασκευή των ηλεκτροδίων και των στερεών διασύνδεσης. Στις αρχές του 1970 νικέλιο/YSZ, In_2O_3 και $CoCr_2O_4$ χρησιμοποιήθηκαν για την άνοδο, την κάθοδο και το εξωτερικό στερεό αντίστοιχα. Το $CoCr_2O_4$ αργότερα αντικαταστάθηκε από το $LaCr_2O_3$ και στη συνέχεια το 1980 το $LaMnO_3$ και το $LaCoO_3$ προτάθηκαν για την κατασκευή της καθόδου. Πρόσφατα, κράματα υψηλών θερμοκρασιών δοκιμάστηκαν για τη επιλογή υλικού στις επίπεδες κυψέλες.



Σχήμα 1.4 : Ιστορικό των κυψελών καυσίμων με εκκίνηση τις αρχές του 19^{ου} αιώνα και μέχρι σήμερα να συνεχίζεται η ανάπτυξη τους [21].

1.4 Χαρακτηριστικά σύγχρονης SOFC

Μια σύγχρονη SOFC αποτελείται από την σύνθεση του πυκνού ηλεκτρολύτη, τα πορώδη ηλεκτρόδια της ανόδου και καθόδου μαζί με το εξωτερικό στερεό διασύνδεσης (διπολική πλάκα). Η τελευταία σχηματίζει τα κανάλια της ανόδου και της καθόδου. Στα κανάλια αυτά οδηγούνται το καύσιμο και το οξειδωτικό. Ως καύσιμο μπορεί να χρησιμοποιήσει το καθαρό υδρογόνο, το μονοξείδιο του άνθρακα και γενικότερα υδρογονάνθρακες **ενώ για οξειδωτικό σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις χρησιμοποιείται ο αέρας**. Η κυψέλη στερεού οξειδίου λειτουργεί σε υψηλές θερμοκρασίες και σε πιέσεις ατμοσφαιρικές ή πιο υψηλές.

Η χρήση στερεού ηλεκτρολύτη (κεραμικό υλικό) εξαλείφει τη περίπτωση της διάβρωσης του υλικού και τα προβλήματα διαχείρισης. Επιτρέπει ευέλικτους σχεδιασμούς του κελιού και βελτίωση της απόδοσης λειτουργίας. **Για την ιδανική αγωγιμότητα των ιόντων, ο ηλεκτρολύτης πρέπει να λειτουργεί σε υψηλές θερμοκρασίες μεταξύ 600 έως 1000 °C**. Οι υψηλές αυτές θερμοκρασίες προκαλούν γρήγορες αντιδράσεις και επιτρέπουν την αναμόρφωση του υδρογονάνθρακα. Η αυξημένη θερμότητα που παράγεται μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμένο κύκλο αξιοποίησης θερμότητας. Αυτό καθιστά αναγκαίο την χρήση απαιτητικών υλικών και την επίτευξη συγκεκριμένων συνθηκών κατά τη διαδικασία της αντίδρασης.

Οι κυψέλες καυσίμων που λειτουργούν στους 800 με 1000 °C **ονομάζονται ενδιάμεσων θερμοκρασιών (Intermediate Temperature SOFCs – IT-SOFCs)** και επιτρέπουν τη χρήση μεγαλύτερου εύρους υλικών. **Οι κυψέλες υψηλών θερμοκρασιών γενικά χρησιμοποιούν όλες κεραμικά υλικά**, ενώ οι ενδιάμεσων θερμοκρασιών χρησιμοποιούν ένωση κεραμικού και μετάλλων. Οι τελευταίες **για την διπολική πλάκα μπορεί να χρησιμοποιήσουν ανοξειδωτο χάλυβα** αντί για ακριβά υλικά και σε μεγάλη περιεκτικότητα σε χρώμιο κράματα ή οξείδια.

Ένας τυπικός ηλεκτρολύτης κατασκευάζεται από οξείδιο του ζirkονίου (ZrO_2), εμποτισμένο με μικρή ποσότητα οξειδίου του υτρίου (Y_2O_3), ένα οξείδιο (YSZ) ιοντικά αγωγίμο σε υψηλές θερμοκρασίες. **Η άνοδος κατασκευάζεται συνήθως από το κεραμομέταλλο νικελίου και ζirkονίου το οποίο παρέχει υψηλή ηλεκτροχημική απόδοση**, καλή χημική σταθερότητα και βρίσκεται με χαμηλό κόστος. Από την άλλη η κάθοδος κατασκευάζεται από $LaMnO_3$ το οποίο πληρεί τις προϋποθέσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητα σε οξειδωτική ατμόσφαιρα, επαρκή συμβατότητα με τον ηλεκτρολύτη και αποδεκτή θερμική επέκταση που να συμβαδίζει με τα άλλα στοιχεία του κελιού [3], [4].

Δύο σημαντικοί σχεδιασμοί κελιών είναι **τα electrolyte supported και τα electrode supported**. Στη πρώτη κατηγορία ο ηλεκτρολύτης είναι πιο παχύς από τα ηλεκτρόδια και προορίζεται μόνο για υψηλές θερμοκρασίες. Στη δεύτερη κατηγορία ένα από τα δύο ηλεκτρόδια είναι το πιο παχύ στοιχείο από τα τρία με τον ηλεκτρολύτη να έχει μικρό πάχος. Αυτό για να πετύχουν τη **μείωση των ωμικών απωλειών σε μικρότερες θερμοκρασίες**. Παρ' όλα αυτά συνήθως παρατηρείται η συνολική αντίσταση στις μεσαίες θερμοκρασίες μεγαλύτερη από ότι στις υψηλές.

Τέλος πρόσφατες προσπάθειες στη τεχνολογία κυψελών καυσίμων επιδιώκουν να μειώσουν αισθητά το πάχος των κελιών με την προοπτική να

διατηρήσουν σταθερή την ηλεκτροχημική συμπεριφορά. Έτσι θα υφίσταται η ίδια ισχύς με μικρότερο κόστος [5], [6], [7].

Οι περισσότερες κυψέλες καυσίμου πρακτικά χρειάζεται να μετατρέψουν το αρχικό καύσιμο υδρογονανθράκων σε αέριο πλούσιο σε υδρογόνο. Μία επιλογή για τη μετατροπή αυτή, είναι να γίνει έμμεσα σε ένα σύστημα επεξεργασίας καυσίμου, όπως ένα **εξωτερικό καταλύτη αναμόρφωσης με ατμό**. Μια άλλη επιλογή είναι να γίνει σε έναν αντιδραστήρα μερικής οξειδωσης [8], [9]. Στις περισσότερες περιπτώσεις ενός αναμορφωτή χρειάζεται θερμότητα να οδηγήσει στην αντίδραση αναμόρφωσης. Μία μέθοδος να επιτευχθεί η διαδικασία αυτή είναι να τροφοδοτηθούν τα αέρια των καναλιών της ανόδου και καθόδου στην έξοδο του κελιού σε ένα καυστήρα όπου στον χώρο αυτό καίγεται επιπλέον καύσιμο. Η θερμότητα που παράγεται στο καυστήρα χρησιμοποιείται στη προθέρμανση του καυσίμου και του αέρα αλλά και στην θερμότητα που χρειάζεται ο αναμορφωτής. Παρ' όλα αυτά ένας πιο κομψός και πιο αποδοτικός τρόπος να βρεθεί θερμότητα για τη παραπάνω διαδικασία είναι να μεταφερθεί στο εσωτερικό του κελιού [10], [11]. Η καταλυτική αναμόρφωση με ατμό πραγματοποιείται συνήθως στους 1023 με 1173 K και αυτό είναι εφικτό στις κυψέλες στερεού οξειδίου υψηλών θερμοκρασιών (SOFCs). Επειδή λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες και πραγματοποιείται στο εσωτερικό η διαδικασία της αναμόρφωσης **ονομάζονται εσωτερικής αναμόρφωσης SOFCs (IR-SOFC, internal reforming SOFC)**. Ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας η θερμοκρασία για την αντίδραση αναμόρφωσης ποικίλει από 40 έως 70% της συνολικής θερμοκρασίας που παράγεται μέσα στη κυψέλη. Έτσι στις IR-SOFCs δεν υπάρχει επιπλέον αναμορφωτής καυσίμου και προκύπτει ένας πιο ελκυστικός και αποδοτικός σχεδιασμός της κυψέλης. Τέλος οι απαιτήσεις για επιπλέον αέρα στο κανάλι της καθόδου μειώνονται [12], [13].

Γενικά υπάρχουν δύο βασικές προσεγγίσεις για την διαδικασία της εσωτερικής αναμόρφωσης σε μία κυψέλη καυσίμου: **η ενσωματωμένη (IIR-integrated internal reforming) και η απευθείας (DIR-direct internal reforming)**. Στη πρώτη προσέγγιση ο χώρος της αντίδρασης είναι ξεχωριστός αλλά παρακείμενος στην άνοδο και θερμικά αγωγίμος κοντά σε αυτή. Στη τελευταία προσέγγιση το καύσιμο (μεθάνιο) παρέχεται κατευθείαν στη κυψέλη και η αντίδραση γίνεται απευθείας στην άνοδο [10]. Ένα πλεονέκτημα της ενσωματωμένης εσωτερικής αναμόρφωσης είναι ότι ο χώρος που λαμβάνει χώρα η αντίδραση και το περιβάλλον του κελιού δεν έχουν καμία φυσική επίδραση μεταξύ τους. Παρ' όλα αυτά η μετατροπή του μεθανίου σε υδρογόνο δεν πραγματοποιείται σε μεγάλη έκταση όσο στην άμεση περίπτωση. Στην άμεση εσωτερική αναμόρφωση μέρος του ατμού που απαιτείται για την αντίδραση μπορεί να ανακτηθεί από την ηλεκτροχημική αντίδραση του υδρογόνου που πραγματοποιείται στην άνοδο. Λόγω της συνεχόμενης κατανάλωσης του υδρογόνου η ισορροπία της αντίδρασης της αναμόρφωσης μπορεί να επεκταθεί περαιτέρω αυξάνοντας τη μετατροπή του μεθανίου [14] και οδηγώντας έτσι σε αποτελεσματικότερη αξιοποίηση του υδρογόνου. Από την άλλη απαιτείται υλικό ανόδου το οποίο θα έχει καλή καταλυτική δράση για τη περίπτωση της αναμόρφωσης ώστε να επιτευχθεί αποδοτική παραγωγή ισχύος [13].

Σε μία SOFC η αναμόρφωση μπορεί να γίνει εσωτερικά, όπου η κατασκευή του κεραμικού ηλεκτροδίου της ανόδου από νικέλιο/ζιρκόνιο παρέχει επαρκή δράση στην αναμόρφωση με ατμό (steam reforming) και στις αντιδράσεις μετατόπισης

χωρίς τη χρήση επιπλέον καταλύτη [8], [10]. Ένα πρόβλημα που είναι συνυφασμένο με την απευθείας αναμόρφωση είναι **η εναποθέτηση του άνθρακα στην άνοδο** και μεταγενέστερη ηλεκτροκαταλυτική απενεργοποίηση. Αυτό έχει ως συνέπεια την μείωση της απόδοσης του κελιού αλλά και της αντοχής του. Ο μεγάλος λόγος ατμού προς άνθρακα στους τυπικούς συμβατικούς αναμορφωτές ατμού για να καταστείλουν τον σχηματισμό άνθρακα είναι μη ελκυστικός όταν μειώνεται η ηλεκτρική απόδοση του κελιού από την διάλυση του ατμού του καυσίμου [15]. Παρόλο αυτά, εξελιγμένα υλικά ανόδου επιτρέπουν την εσωτερική άμεση διαδικασία της αναμόρφωσης σε χαμηλούς λόγους ατμού προς άνθρακα δίνοντας σημαντικά πλεονεκτήματα. Για περισσότερα για την εσωτερική αναμόρφωση και τα πλεονεκτήματά της στο [16].

Οι κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (και γενικότερα κυψέλες άλλου τύπου) προσφέρουν αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με τους συμβατικούς τρόπους παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας όπως : υψηλούς βαθμούς απόδοσης, ευελιξία στη μορφοποίηση της κατασκευής, μηδαμινός περιορισμός στη τοποθέτηση και παραγωγή ισχύος με ελάχιστες εκπομπές ρύπων. Συγκρίνοντας με τις κυψέλες των άλλων κατηγοριών, **οι SOFC παρουσιάζουν τα εξής χαρακτηριστικά** [22]:

- **Στις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις στα ηλεκτρόδια είναι γρήγορες**, με αποτέλεσμα να μην χρειάζεται καταλύτης σε αυτά. Σε υψηλές θερμοκρασίες όμως η επιλογή των υλικών είναι περιορισμένη για λόγους αντοχή υλικών.
- Οι κυψέλες στερεού οξειδίου δεν παρουσιάζουν πρόβλημα στην έκθεση σε μονοξείδιο του άνθρακα. Στη πραγματικότητα υπάρχει η δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί και ως καύσιμο. Οι κυψέλες **μπορούν να λειτουργήσουν σε σχετικά μεγάλα ποσοστά ακαθαρσιών στο καύσιμο**.
- Οι SOFC έχουν τη δυνατότητα χρήσης μεγάλης ποικιλίας καυσίμων. Εκτός από το υδρογόνο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί βενζίνη, αλκοόλες, φυσικό αέριο και πολλά ακόμη. Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών, καύσιμα προέλευσης υδρογονανθράκων μπορούν να αναμορφωθούν εσωτερικά της κυψέλης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την **μη χρήση εξωτερικού και ίσως ακριβού αναμορφωτή καυσίμου**.
- Εκλύουν μεγάλες ποσότητες θερμότητας, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για συμπαραγωγή σε συμβατικούς τρόπους παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στις πρώτες βαθμίδες. **Ο συνολικός βαθμός απόδοσης μπορεί να αυξηθεί σημαντικά εκμεταλλεύοντας την αχρησιμοποίητη θερμότητα του κελιού**.
- Λόγω του στερεού ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν οι κυψέλες στερεού οξειδίου, ο χειρισμός του ηλεκτρολύτη **δεν παρουσιάζει πρόβλημα διαχείρισης (απώλεια υλικού και αλλαγή σύστασης)**. Σε αντίθεση με κυψέλες υγρών ηλεκτρολυτών, οι SOFC δεν χρειάζονται να αποθηκεύουν επιπλέον ποσότητα ηλεκτρολύτη.
- Λόγω της στερεάς κατάστασης όλων των στοιχείων του κελιού, οι SOFC μπορούν να πάρουν γεωμετρικές αδύνατες σε άλλες περιπτώσεις κελιών. Παρόλο αυτά η κατασκευή των δύσκολων αυτών γεωμετριών αποτελεί τεχνική πρόκληση.

- Τα στοιχεία τους παρουσιάζουν σχετικά χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Τα επιμέρους στοιχεία πρέπει να είναι πολύ μικρά για να μειώνονται οι εσωτερικές ηλεκτρικές απώλειες.

1.5 Βαθμοί απόδοσης

Στους συμβατικούς θερμικούς σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής η χημική ενέργεια μετατρέπεται σε μηχανική και στη συνέχεια η μηχανική σε ηλεκτρική. Στον θερμικό κύκλο που χαρακτηρίζει τη μετατροπή θερμικής σε μηχανική ενέργεια, υπάρχει περιορισμός στο βαθμό απόδοσης σύμφωνα με το τύπο του Carnot :

$$\varepsilon = 1 - T_l/T_h$$

όπου ε ο βαθμός απόδοσης Carnot, T_l η χαμηλή θερμοκρασία του κύκλου και T_h η υψηλή θερμοκρασία. Σύμφωνα με τον παραπάνω περιορισμό για να υπάρξει μεγάλος βαθμός απόδοσης απαιτείται αύξηση της υψηλής θερμοκρασίας και πτώση της χαμηλής. Αυτό πρακτικά δεν είναι εύκολο να επιτευχθεί γιατί τη χαμηλή θερμοκρασία την ορίζει το περιβάλλον και την υψηλή την περιορίζουν τα υλικά κατασκευής λόγω αντοχής.

Μια κυψέλη καυσίμου όμως δεν περιορίζεται από τον βαθμό απόδοσης του Carnot γιατί μετατρέπει απευθείας τη χημική ενέργεια σε ηλεκτρική πετυχαίνοντας έτσι μεγαλύτερους βαθμούς απόδοσης.

Σε μια SOFC η μέγιστη ενέργεια που έχει το κελί ορίζεται από την εξίσωση του Nernst:

$$E_r = -\frac{\Delta G^0}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

όπου ΔG^0 είναι η πρότυπη διαφορά ελεύθερης ενέργειας του Gibbs, το n είναι ο αριθμός των mol του οξυγόνου που χρειάζεται να οξειδώσει ένα mol καυσίμου (πολλαπλασιάζεται επί δύο), το R η παγκόσμια σταθερά αερίων, T η θερμοκρασία, F ο συντελεστής Faraday και Q η θερμότητα των αντιδρώντων της ηλεκτροχημικής αντίδρασης.

Η μερική παράγωγος της E προς την θερμοκρασία κρατώντας σταθερή τη πίεση και η μερική παράγωγος την E προς την πίεση κρατώντας σταθερή τη θερμοκρασία δίνονται από τις εξισώσεις:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta S}{zF} \quad \text{και} \quad \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V}{zF}$$

Επειδή η διαφορά εντροπίας είναι αρνητική **αυξάνοντας την θερμοκρασία μειώνεται η ηλεκτρεγερτική δύναμη E** του κελιού. Επειδή η διαφορά όγκου είναι αρνητική σε μια αντίδραση **αυξάνοντας την πίεση αυξάνεται η ενέργεια του κελιού E .**

Τα παραπάνω παρατηρούνται σύμφωνα με τις θερμοδυναμικές εξισώσεις. Κατά την αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας **βελτιώνεται η μεταφορά της μάζας, αυξάνεται ο ρυθμός αντίδρασης, χαμηλώνει η αντίσταση των**

υλικών. Απ' την άλλη υπάρχει περιορισμός στην επιλογή υλικών λόγω θερμικής αντοχής και δημιουργούνται προβλήματα στα υλικά, αλληλεπίδρασης, υποβάθμισης και συμπύκνωσης.

Αύξηση της πίεσης λειτουργίας αυξάνει την απόδοση της SOFC, λόγω ότι **αυξάνεται και η μερική πίεση των αντιδρώντων** με αποτέλεσμα να **αυξάνεται και ο ρυθμός μεταβολής της μάζας.** Από την άλλη δημιουργεί περιορισμούς στην επιλογή των υλικών και μπορεί να προκαλέσει πρόβλημα στη στεγανότητα στο κανάλι καυσίμου αλλά και της δομής της κυψέλης γενικότερα.

Στη λειτουργία του κελιού θερμοδυναμικά ισχύει ότι η θερμότητα που απορροφάται από τη κυψέλη καυσίμου σε σταθερή θερμοκρασία ισούται με τη διαφορά εντροπίας των αντιδρώντων:

$$Q = T \cdot \Delta S = \Delta H - \Delta G$$

Αφού η διαφορά εντροπίας στην αντίδραση είναι αρνητική σε μια κυψέλη καυσίμου, η θερμότητα παράγεται από αυτήν. Πρακτικά στη λειτουργία της η **θερμότητα αυτή αυξάνει τη θερμοκρασία λειτουργίας.** Γενικότερα απώλειες λόγω αυξημένης θερμοκρασίας αποφεύγονται χρησιμοποιώντας συστήματα ψύξης του κελιού απορροφώντας τη θερμότητα που παράγεται. Ένας άλλος τρόπος είναι είναι τροφοδοτηθεί το κανάλι καθόδου με μεγαλύτερη ποσότητα αέρα. Αυτός αποτελεί τον άμεσο τρόπο ψύξης του κελιού.

Ο γενικός βαθμός απόδοσης ενός κελιού αποκλειστικά **χωρίς αναμορφωτή καυσίμου και μονάδα επεξεργασίας** της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας είναι το γινόμενο του ηλεκτροχημικού βαθμού απόδοσης e_E επί του θερμικού e_H :

$$e_{FC} = e_E \cdot e_H$$

Ο ηλεκτροχημικός βαθμός απόδοσης αποτελείται από το γινόμενο του θερμοδυναμικού βαθμού απόδοσης επί του βαθμού απόδοσης της τάσης επί βαθμού απόδοσης του ρεύματος:

$$e_E = e_T \cdot e_V \cdot e_J$$

Σε μια SOFC και γενικότερα σε μια κυψέλη καυσίμου η διαφορά της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs θα μπορούσε να μετατραπεί ολόκληρη σε ηλεκτρική ενέργεια. Όμως θερμοδυναμικά η κυψέλη καυσίμου έχει ένα μέγιστο βαθμό απόδοσης όπου δίνεται από:

$$e_T = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H}$$

Ο βαθμός απόδοσης της τάσης ισούται με το λόγο της τάσης λειτουργίας του κελιού υπό φορτίο προς τη τάση ισορροπίας Nernst:

$$e_v = \frac{E_r}{E}$$

Το κελί θεωρητικά έχει μέγιστη τάση τη τάση που ορίζεται από την εξίσωση του Nernst. Όταν συνδεθεί φορτίο, τότε λόγω του ρεύματος που παράγεται στο κλειστό κύκλωμα, δημιουργούνται απώλειες τάσης (η). Το άθροισμα αυτών των απωλειών ισούται με τις απώλειες ενεργοποίησης, τις απώλειες διάχυσης, τις απώλειες αντιδράσεων και τις ωμικές απώλειες. **Οι απώλειες αυτές δε μπορούν να εξαλειφθούν αλλά να περιορισθούν με την επιλογή κατάλληλων υλικών και συγκεκριμένη κατασκευή του κελιού.**

$$\eta = \eta_A + \eta_D + \eta_R + \eta_\Omega$$

Η θερμοκρασία, η πίεση, η σύνθεση του ηλεκτρολύτη και τα υλικά των ηλεκτροδίων επηρεάζουν τις απώλειες του κελιού. Για παράδειγμα **αυξάνοντας τη θερμοκρασία βελτιώνεται η μεταφορά μάζας, αυξάνεται ο ρυθμός αντίδρασης και συνήθως μειώνεται η αντίσταση του κελιού, άρα μειώνονται οι απώλειες με αποτέλεσμα την αύξηση του βαθμού απόδοσης.**

Απώλειες Ενεργοποίησης (η_A)

Στις χημικές αντιδράσεις συγκεκριμένα στις ηλεκτροχημικές, τα αντιδρώντα πρέπει να ξεπεράσουν ένα ενεργειακό εμπόδιο. Αυτό **το ενεργειακό εμπόδιο ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης** το οποίο προκαλεί τις αντίστοιχες απώλειες. Οι απώλειες αυτές μπορούν να χαρακτηριστούν ως η επιπλέον ενέργεια που χρειάζονται τα αντιδρώντα να φτάσουν σε μια αρχική τιμή ρυθμού αντίδρασης. Δηλαδή η ενέργεια που απαιτείται για να ξεκινήσει η αντίδραση.

Οι απώλειες αυτές οφείλονται σε ένα ή περισσότερα βήματα στη περιοχή του ηλεκτροδίου που γίνεται η αντίδραση. Τα αργά αυτά βήματα που συμβάλλουν στις απώλειες, μπορεί να είναι η προσρόφηση του αντιδρώντος στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, η μεταφορά του ηλεκτρονίου, η εκρόφηση του προϊόντος και γενικότερα οποιοδήποτε βήμα σε μια αντίδραση.

Ο ρυθμός αντίδρασης στο ηλεκτρόδιο είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας της πίεσης και των παραμέτρων του υλικού. **Σε υψηλές θερμοκρασίες ο ρυθμός αντίδρασης είναι γρήγορος και οι απώλειες μικρές.**

Απώλειες συγκέντρωσης (η_D)

Προκαλούνται όταν η αντίδραση στο ηλεκτρόδιο εμποδίζεται από φαινόμενα μεταφοράς μάζας, όπως η ταχύτητα παροχής του αντιδρώντος ή/και η ταχύτητα εκρόφησης του προϊόντος είναι μικρότερη από την αποφόρτιση του ρεύματος.

Όταν στο ηλεκτρόδιο πραγματοποιείται αποκλειστικά το φαινόμενο της διάχυσης, είτε επειδή υπάρχει χαμηλή συγκέντρωση του αντιδρώντος είτε επειδή η μετατροπή του φτάνει στο 100% στο κελί αποκτάται η τιμή του οριακού ρεύματος (j_L) (απότομη πτώση στη τάση του κελιού).

$$\eta_D = \frac{RT}{zF} \ln\left(1 - \frac{j}{j_L}\right)$$

Οι απώλειες εξαρτώνται από τις ιδιότητες της μεταφοράς μάζας του συστήματος. Αυτές είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας, της πίεσης, της συγκέντρωσης και των φυσικών ιδιοτήτων του υλικού.

Απώλειες αντίδρασης (η_R)

Οφείλονται στο ρυθμό μεταβολής της αντίδρασης να παρέχει αντιδρώντα ή να αφαιρεί προϊόντα όταν είναι μικρός. Στις SOFC επειδή η θερμοκρασία είναι μεγάλη οι απώλειες αυτές θεωρούνται πολύ μικρές έως αμελητέες. Οι απώλειες αυτές μοιάζουν με τις απώλειες συγκεντρώσεων.

Ωμικές απώλειες (η_Ω)

Οφείλονται στην αντίσταση του ηλεκτρολύτη να άγει ιόντα (και των ηλεκτροδίων) και των ηλεκτρονίων να περάσουν από τους εξωτερικούς συλλέκτες.

$$E_{cell} = E_r - \eta_A - \eta_D - \eta_R - \eta_\Omega$$

Απώλειες ρεύματος

Αναφέρεται στην απόδοση σε μία SOFC κατά πόσο τα αντιδρώντα μετατρέπονται σε προϊόντα και πόσα ηλεκτρόνια εμπλέκονται σε εναλλακτικές αντιδράσεις, όπως η διάβρωση χωρίς να συμβάλλουν στη παραγωγή ρεύματος.

Συνήθως οι απώλειες ρεύματος εκφράζονται με το συντελεστή αξιοποίησης καυσίμου (U_f). **Λόγω των απωλειών συγκέντρωσης οι SOFCs λειτουργούν κάτω από το 100% συντελεστή αξιοποίησης.**

Ο θερμικός βαθμός απόδοσης αφορά το καύσιμο και ορίζεται ο λόγος της θερμικής ενέργειας των συστατικών του καυσίμου που είναι διαθέσιμα στη κυψέλη καυσίμου να παράγει ηλεκτρικό ρεύμα προς το ποσό της θερμικής ενέργειας που περιέχεται σε όλα τα συστατικά που μπορούν να συμμετέχουν σε καύση στο ρεύμα καυσίμου που τροφοδοτείται στο κανάλι.

$$e_H = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta H_{com}}$$

Ο γενικός βαθμός απόσης ενός συστήματος ισούται με:

$$e_{s/h} = \frac{P_{fc} + P_{hc} + P_C}{P_f}$$

P_{fc} : Η ισχύς της κυψέλης

P_{hc} : Ισχύς που χρησιμοποιείται από τη θερμότητα που παράγεται από τη κυψέλη και χρησιμοποιείται σε συμβατικούς θερμοηλεκτρικούς σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (ατμοστρόβιλοι, αεριοστρόβιλοι)

P_C : Κομμάτι της θερμότητας που δεν χρειάζεται η κυψέλη και χρησιμοποιείται για κάλυψη θερμικών αναγκών (θέρμανση νερού)

P_f : Καθαρή ισχύς καυσίμου που εισάγεται στη κυψέλη

1.6 Ισχύς μιας SOFC

Σε χαμηλά ρεύματα οι μεγαλύτερες απώλειες οφείλονται στις απώλειες ενεργοποίησης. Αυτό φαίνεται από την απότομη πτώση της τάσης καθώς αυξάνεται το ρεύμα. Όσο το ρεύμα αυξάνεται επικρατούν οι ωμικές απώλειες και μάλιστα με γραμμικότητα. Σε υψηλά ρεύματα η αντίσταση του κελιού ελέγχεται από περιορισμούς φαινομένων μεταφοράς μάζας έχοντας ως αποτέλεσμα μια απότομη μείωση της τάσης. Σε ιδανικές συνθήκες χωρίς να υπάρχει καμία απώλεια δυναμικού η τάση λειτουργίας θα ήταν μια σταθερή τιμή για όλες τις τιμές των ρευμάτων. Τα παραπάνω φαίνονται στο αριστερό διάγραμμα του σχήματος 1.5.

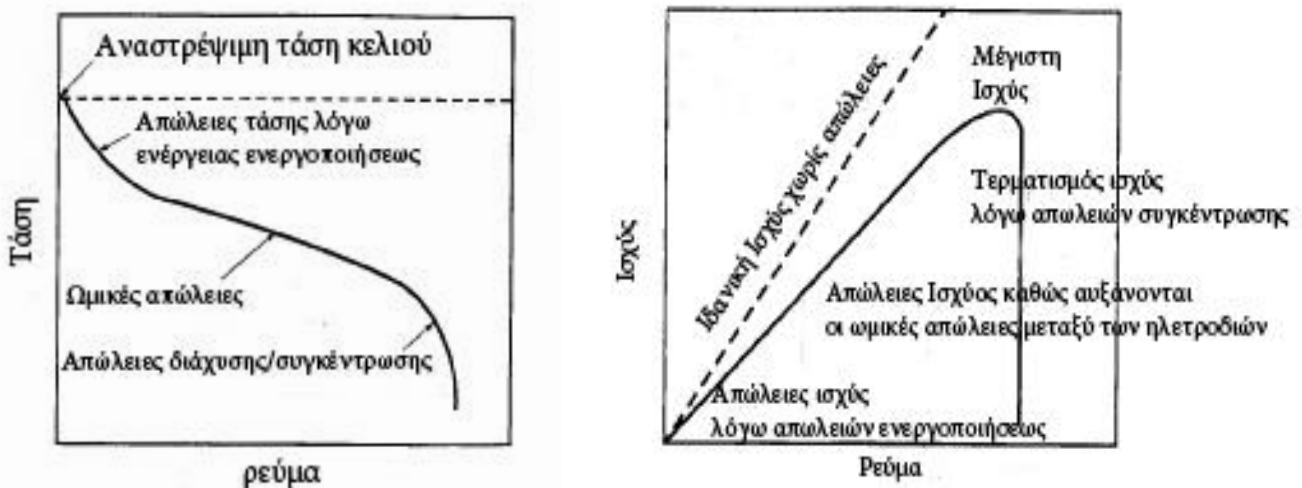
Η εξωτερική ισχύς μιας κυψέλης καυσίμου γενικότερα είναι το γινόμενο της τάσης επί το ρεύμα :

$$P_w = EI$$

Από το τύπο της ισχύος και το διάγραμμα της ισχύος στο σχήμα 1.5 παρατηρείται ότι για χαμηλά ρεύματα $I \rightarrow 0$ η ισχύς μηδενίζεται αλλά και για υψηλά ρεύματα η τάση $E \rightarrow 0$ με αποτέλεσμα και πάλι η ισχύς να μηδενίζει. Η υποθετική γραμμή αποτελεί την ιδανική περίπτωση χωρίς απώλειες. **Το ρεύμα στο οποίο αντιστοιχεί το κλείσιμο της ισχύος ονομάζεται οριακό ρεύμα.**

Στα περισσότερα κελιά που έχουν μια μελετημένη κατασκευή του πορώδους των ηλεκτροδίων το οριακό ρεύμα δεν επιτυγχάνεται ποτέ ακόμα και σε πολύ υψηλά ρεύματα και η σχέση τάσης με ρεύματος είναι περίπου γραμμική. Σε τέτοιες καταστάσεις η συνάρτηση ισχύος και ρεύματος τείνει να είναι παραβολική. Γενικά είναι πολύ δύσκολο να προσδιοριστεί η μέγιστη ισχύς όταν όλες οι μορφές των απωλειών εμφανίζονται. Παρ' όλα αυτά ο προσδιορισμός αυτός μπορεί να επιτευχθεί σε κάποιες περιορισμένες περιπτώσεις.

Σχήμα 1.5: Τυπικό διάγραμμα τάσης-ρεύματος μιας κυψέλης SOFC σε λειτουργία με



φορτίο. Το διάγραμμα αυτό μας καταδεικνύει τους διάφορους τύπους απωλειών τάσεων [21].

Παράδειγμα όταν η τάση του κελιού μεταβάλλεται γραμμικά με το ρεύμα. Σε αυτή τη περίπτωση η εξίσωση της τάσης σε συνάρτηση με το ρεύμα δίνεται από την:

$$E = E_r - R_f I$$

όπου με R_t συμβολίζονται οι συνολικές απώλειες τάσης (ειδικά οι ωμικές). Τότε αντικαθιστώντας στον γενικό τύπο της ισχύος προκύπτει:

$$P_w = I(E_r - R_f I)$$

παρατηρώντας ότι η μορφή της συνάρτησης ισχύος και ρεύματος είναι παραβολική (όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως στα διαγράμματα).

Οι συνθήκες για μέγιστη ισχύ προσδιορίζονται με παραγωγή της ισχύος όπου:

$$I = \frac{E_r}{2R_f}, E = \frac{E_r}{2}$$

προκύπτει το ρεύμα για μέγιστη ισχύ και παρατηρείται ότι όταν η τάση του κελιού ισούται με τη μισή αναστρέψιμη τάση του Nernst τότε επιτυγχάνεται μέγιστη ισχύς :

$$P_{w(\max)} = \frac{E_r^2}{4R_f}$$

Παρατήρηση ότι σε μέγιστη ισχύ ο βαθμός απόδοσης της τάσης είναι 50 %:

$$e_v = \frac{E}{E_r} = \frac{1}{2} = 50\%$$

1.7 Καύσιμα και οξειδωτικό

Οι SOFC παρέχουν μεγάλη ευελιξία ως προς την χρήση διαφορετικών καυσίμων. **Οι κεραμικές κυψέλες έχουν ως βάση το υδρογόνο για καύσιμη ύλη.**

Το υδρογόνο βρίσκεται σε πολλά καύσιμα με πλέον διαδεδομένο το φυσικό αέριο αποτελούμενο από το μεθάνιο (CH_4). Εναλλακτικά καύσιμα αποτελούν: το μονοξείδιο του άνθρακα, οι υδρογονάνθρακες γενικότερα, ο αεριοποιημένος άνθρακας και γενικότερα ανθρακούχες πηγές, το diesel, η νάφθα, το υγραέριο, η κηροζίνη και το βιοαέριο από βιομάζα και απόβλητα από υλικά οδόστρωσης. **Πρακτικά τα πιο διαδεδομένα καύσιμα είναι οι υδρογονάνθρακες.**

Το υδρογόνο πρέπει να παραχθεί εφόσον δεν βρίσκεται ελεύθερο στη φύση. Υπάρχουν πολλές γνωστές μέθοδοι παραγωγής του, όπως η καταλυτική αναμόρφωση, η ηλεκτρόλυση του νερού, η μερική οξείδωση, η καταλυτική πυρόλυση και η διάσπαση. **Από τις παραπάνω η αποδοτικότερη είναι η εσωτερική αναμόρφωση και η ακριβότερη η ηλεκτρόλυση του νερού.**

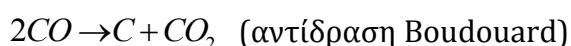
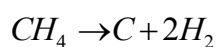
Για να γίνει αναμόρφωση χρειάζεται αναμορφωτής καυσίμου, μια διάταξη η οποία μετασχηματίζει το καύσιμο σε καθαρό υδρογόνο. Το πλεονέκτημα στις κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου είναι ότι δεν χρειάζονται τη διάταξη αυτή λόγω των αυξημένων θερμοκρασιών που παράγονται. Η αναμόρφωση γίνεται εσωτερικά στη κυψέλη απευθείας. Για την επίτευξη της αναμόρφωσης χρειάζεται η εισαγωγή ατμού. **Οι θερμοκρασίες που απαιτούνται για την αντίδραση είναι 500 με 700 °C όπου επιτυγχάνονται στις υπό μελέτη κυψέλες.**

Η απόδοση του κελιού αυξάνεται όταν καθαρό οξυγόνο παρέχεται ως οξειδωτικό ωστόσο ο αέρας χρησιμοποιείται τις περισσότερες φορές λόγω της διαθεσιμότητάς του. Η διαφορά στη τάση λειτουργίας μεταξύ χρήσης οξυγόνου και αέρα αυξάνεται όταν αυξάνεται η τιμή της πυκνότητας ρεύματος καθώς οι απώλειες διάχυσης παίζουν σημαντικό ρόλο κατά τη διάρκεια μείωσης του οξυγόνου. Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών σε ένα σύστημα SOFC χρειάζεται ένα σύστημα παροχής αέρα, προθερμαντήρας και κυκλοφορητής αέρα.

1.8 Αναμορφωτής καυσίμου

Στη σημερινή τεχνολογία όλων των ειδών των κυψελών καυσίμου χρησιμοποιείται ως καύσιμο το υδρογόνο. Και αυτό γιατί το υδρογόνο αντιδρά καταλυτικά με ικανοποιητικό ρυθμό, ώστε να είναι δυνατή η χρήση του των κυψελών σε πρακτικές εφαρμογές. Το υδρογόνο πρέπει να παραχθεί εφόσον δεν βρίσκεται στη φύση ως «ελεύθερο» στοιχείο. Υπάρχουν πολλές γνωστές μέθοδοι παραγωγής του χημικές και άλλες που χρησιμοποιούνται πολλά χρόνια στη βιομηχανία και για τις οποίες υπάρχει εμπειρία. Το επικρατέστερο καύσιμο για την εξαγωγή του υδρογόνου είναι το φυσικό αέριο αποτελούμενο κυρίως από μεθάνιο. Η πιο αποδοτική μέθοδος για την εξαγωγή του υδρογόνου είναι η καταλυτική αναμόρφωση. Άλλες γνωστές χημικές μέθοδοι παραγωγής (εξαγωγής) του υδρογόνου είναι η μερική οξείδωση, η καταλυτική πυρόλυση και η διάσπαση, ωστόσο η απόδοσή τους είναι χαμηλότερη από αυτή της αναμόρφωσης. Η απόδοση αναφέρεται στην ενέργεια που δαπανάται σε σχέση με τη σύνθεση του παραγόμενου συνθετικού αερίου. Η αναμόρφωση παράγει αέριο μείγμα υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα με τυπική σύνθεση 75 % σε H₂, η οποία επιτυγχάνεται με τις άλλες μεθόδους.

Σημειώνεται ότι η μερική οξείδωση είναι απαραίτητη τουλάχιστον σε πρώτο στάδιο όταν χρησιμοποιούνται βαρύτερα καύσιμα. Για να επιτευχθεί η αντίδραση της αναμόρφωσης, χρειάζεται η εισαγωγή ατμού σε κλειστό δοχείο – αντιδραστήρα. **Με τη χρήση καταλύτη νικελίου απαιτείται σημαντικό ποσό θερμότητας εφόσον οι αντιδράσεις αυτές είναι ισχυρά ενδόθερμες.** Προσοχή χρειάζεται στην ρύθμιση της θερμοκρασίας και της πίεσης (η θερμοκρασία είναι στους 500-700 °C, η πίεση χαμηλή) καθώς και στην εισαγωγή της αναγκαίας ποσότητας ατμού. Όταν δεν υπάρχει αρκετός ατμός ή επικρατεί άνιση κατανομή στο δοχείο προκύπτουν ανεπιθύμητες αντιδράσεις :



Οι αντιδράσεις αυτές είναι πυρολυτικές και η δημιουργία άνθρακα καταστρέφει εκτός των άλλων και τον καταλύτη του αναμορφωτή ενώ φράζει τους πόρους ηλεκτροδίων.

Το παραγόμενο ρεύμα περιέχει όπως δείχνουν οι εξισώσεις υψηλό ποσοστό μονοξειδίου του άνθρακα (CO) το οποίο καταστρέφει τον καταλύτη των ηλεκτροδίων στις κυψέλες. Στη κάθοδο ο αέρας περιέχει συχνά κάποια ποσότητα CO η οποία πρέπει ως ένα σημείο να απομακρυνθεί. Ίχνη μονοξειδίου του άνθρακα καταλαμβάνουν τις επιφάνειες του διεσπαρμένου στα ηλεκτρόδια καταλύτη και ο ρυθμός διάσπασης του υδρογόνου επιβραδύνεται ραγδαία.

Για την απομάκρυνση του CO, χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι (ή και ο συνδυασμός τους) με πιο γνωστή την αντίδραση μετατόπισης του CO με H₂O (water gas shift reaction). Ωστόσο ενώ οι δύο αντιδράσεις συμβαίνουν ταυτόχρονα, η υψηλή θερμοκρασία της αναμόρφωσης ευνοεί την παραγωγή CO. Επομένως η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται σε ξεχωριστό αντιδραστήρα μετά από ψύξη του αναμορφωμένου καυσίμου στους 200 °C [2].

Οι παραπάνω διεργασίες αναφέρονται για βαρύτερα κάυσιμα με μεγαλύτερους υδρογονάνθρακες, όπως το diesel, η νάφθα, ενώ πρόσθετες μονάδες καθαρισμού των ρευμάτων καυσίμου και οξειδωτικού είναι αναγκαίες. Ιδιαίτερα το θείο είναι ανεπιθύμητο σχηματίζοντας βλαβερές για τους καταλύτες ενώσεις, ενώ καταστρέφει τα δομικά υλικά των κυψελών.

Τέλος η επεξεργασία του καυσίμου και η ανοχή της κυψέλης σε ρύπους, όπως το θείο και το μονοξείδιο διαφέρει ανάλογα με το τύπο της κυψέλης και το καύσιμο που χρησιμοποιείται. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως οι τύποι των κυψελών που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες έχουν το πλεονέκτημα της εσωτερικής αναμόρφωσης χωρίς την χρήση ξεχωριστής μονάδας αναμόρφωσης καυσίμου και επίσης δεν είναι αναγκαία η χρήση ευγενών καταλυτών. Αυτό απλοποιεί σημαντικά την λειτουργία του συστήματος και αποτελεί σε πολλές περιπτώσεις ένα σημαντικό πλεονέκτημα. Στις τεχνολογίες υψηλών θερμοκρασιών το μεθάνιο και το μονοξείδιο του άνθρακα αποτελούν καύσιμα και μπορούν να τροφοδοτήσουν τις κυψέλες καυσίμου χωρίς εξωτερική επεξεργασία σύμφωνα με τον πίνακα 1.3.

Πίνακας 1.3: Ανοχή των διαφόρων τεχνολογιών κυψελών καυσίμων σε διάφορες ουσίες (ρύποι) που παρουσιάζονται στα ρεύματα καυσίμου και οξειδωτικού. Η πρώτη στήλη αναφέρεται στις αέριες ουσίες, οι τρεις επόμενες αποτελούν τεχνολογίες χαμηλών θερμοκρασιών, ενώ οι υπόλοιπες κυψέλες υψηλών θερμοκρασιών [2].

Αέριο	PEFC	AFC	PAFC	MCFC	ITSOFC	TSOFC
H ₂	Κάυσιμο	Κάυσιμο	Κάυσιμο	Κάυσιμο	Κάυσιμο	Κάυσιμο
CO	Δηλητηρίαση	Δηλητηρίαση	Δηλητηρίαση	Κάυσιμο	Κάυσιμο	Κάυσιμο
CH ₄	Αραιώνει	Δηλητηρίαση	Αραιώνει	Αραιώνει	Κάυσιμο	Κάυσιμο
CO ₂ και H ₂ O	Αραιώνει	Δηλητηρίαση	Αραιώνει	Αραιώνει	Αραιώνει	Αραιώνει
S (H ₂ S, COS)	-	Δηλητηρίαση	Δηλητηρίαση	Δηλητηρίαση	Δηλητηρίαση	Δηλητηρίαση

1.8 Μονάδα επεξεργασίας της παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος (power conditioning)

Το τμήμα αυτό αποτελεί τις εξής βασικές λειτουργίες:

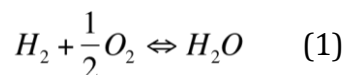
- **Την μετατροπή του παραγόμενου συνεχούς ρεύματος** σε εναλλασσόμενο το οποίο χρησιμοποιείται στις περισσότερες εφαρμογές μέσω κατάλληλων αντιστροφών (inverters)
- **Μετασχηματισμό της παραγόμενης τάσης** ανάλογα με τις ανάγκες κάθε εφαρμογής. Αυτό γίνεται με χρήση μετασχηματιστών προτού μετατραπεί το ηλεκτρικό ρεύμα σε εναλλασσόμενο.
- Ηλεκτρονικά κυκλώματα τροποποίησης του ηλεκτρικού σήματος κατά τη μεταβολή του φορτίου. Αυτό είναι αναγκαίο αφού αύξηση της πυκνότητας ρεύματος, δηλαδή του φορτίου έχει ως συνέπεια τη πτώση τάσης της διαφοράς του δυναμικού στα άκρα της κυψέλης σύμφωνα με τη καμπύλη ρεύματος τάσεως. **Επομένως ρυθμιστικά κυκλώματα διατηρούν σταθερή την παραγόμενη τάση.**
- Συστήματα συγχρονισμού με το ηλεκτρικό δίκτυο. Όταν επιλέγεται το σύστημα να λειτουργεί παράλληλα με το δίκτυο (δηλαδή να συνεργάζεται με αυτό) η ποιότητα του παραγόμενου σήματος, οι αρμονικές και οι ηλεκτρικές συχνότητες έχουν καθορισμένες τιμές και όρια μεταβολών
- Σε πολλές εφαρμογές τα προφίλ των φορτίων διαφόρων εφαρμογών απαιτούν την ενσωμάτωση **ενός συστήματος αποθήκευσης της ηλεκτρικής ενέργειας**. Τα συστήματα αυτά είναι συνήθως επαναφορτιζόμενες ειδικές μπαταρίες οι οποίες «βοηθούν» το σύστημα να ανταποκριθεί στα ταχέως μεταβαλλόμενα φορτία καθώς και στην εκκίνηση τους ή απλά εξασφαλίζουν ανεξαρτησία από το σύστημα αφού οποιαδήποτε στιγμή παρέχουν ισχύ. Οι μπαταρίες αυτές ελέγχονται τις περισσότερες φορές από μικροεπεξεργαστή.

Κεφάλαιο 2

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΚΑΙ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ - ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ

2.1 Εισαγωγή – Θεωρητικό υπόβαθρο για την αναλυτική περιγραφή της SOFC.

Όπως αναφέρεται και στη θεωρία μια κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου είναι μια ηλεκτροχημική πηγή ενέργειας η οποία μετατρέπει ένα κομμάτι της χημικής ενέργειας του καυσίμου που του παρέχεται **κατευθείαν σε ηλεκτρική ενέργεια. Η μετατροπή αυτή συνοδεύεται με την έκλυση θερμότητας** κατά τη διάρκεια των εξωθερμικών ηλεκτροχημικών οξειδωτικών αντιδράσεων. Η γενική ηλεκτροχημική αντίδραση του καυσίμου του υδρογόνου είναι :



Η κυψέλη καυσίμου λειτουργεί σαν μια πηγή ηλεκτρικού δυναμικού E (ηλεκτρεγερτική δύναμη) μεταξύ των ηλεκτροδίων, η οποία μπορεί να φτάσει στο μέγιστο θεωρητικό (η αλλιώς αναστρέψιμο) δυναμικό σε ηλεκτροχημική και χημική ισορροπία των αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης. Ηλεκτροχημική ισορροπία υφίσταται σε μηδενική κίνηση ηλεκτρικού φορτίου (ονομάζεται ανοιχτό κύκλωμα ή τάση μη πολωμένου κελιού)

Σύμφωνα με την θερμοδυναμική, το μέγιστο διαθέσιμο έργο ορίζεται από την ελεύθερη ενέργεια του Gibbs της ηλεκτροχημικής αντίδρασης η οποία σχετίζεται με το ηλεκτρικό δυναμικό με τη παρακάτω εξίσωση:

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{\Delta G^0}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (2)$$

Το πρώτο κομμάτι της εξίσωσης 2 αποτελεί το πρότυπο δυναμικό E^0 εξαρτώμενο της θερμοκρασίας και το δεύτερο κομμάτι περιγράφει την επιρροή των διεργασιών των αντιδρώντων (εδώ οι διεργασίες αναφέρονται στις μερικές πιέσεις) μέσω της θερμότητας που εκλύεται από την ηλεκτροχημική αντίδραση. Ξαναγράφοντας την εξίσωση 2 προκύπτει η γνωστή εξίσωση Nernst για την αντίδραση του υδρογόνου σύμφωνα με την εξίσωση 1, η οποία αποτελεί τη πιο γρήγορη ηλεκτροχημική αντίδραση σε μία SOFC:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}}\right) \quad (3)$$

Όταν η κυψέλη καυσίμου συνδέεται με φορτίο (καταναλωτής ενέργειας) σε ένα κλειστό κύκλωμα (πολωμένο κελί), ηλεκτρικό ρεύμα παράγεται κατά τη

διάρκεια των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων (η διαδικασία έχει περιγράψει στο θεωρητικό μέρος) και εσωτερικές μη αναστρέψιμες απώλειες (θερμότητα) μειώνουν το δυναμικό του κελιού. Οι πιο σημαντικές απώλειες τάσης εξαρτώμενες από το ρεύμα σε μια SOFC είναι οι ωμικές, οι συγκέντρωσης ή διάχυσης και οι απώλειες ενεργοποιήσεως.

Οι απώλειες της τάσης η εξαρτώνται από το ρεύμα και περιλαμβάνουν τους ακόλουθους τρεις μηχανισμούς απωλειών:

- Ωμικές απώλειες η_{ohm} : οι ωμικές απώλειες πραγματοποιούνται στις φάσεις του στερεού ηλεκτρολύτη (στο YSZ ή στο GDC) μέσω των ιόντων που κινούνται και στις φάσεις των ηλεκτροδίων (Ni, LSM) και στα μεταλλικά στερεά διασυνδέσεως λόγω της ροής των ηλεκτρονίων.
- Απώλειες συγκέντρωσης ή διάχυσης η_{conc} : μειώνουν το δυναμικό του Nernst στην ηλεκτροχημικά ενεργή ζώνη αντίδρασης (TPB – triple phase boundary) λόγω της μείωσης του φορτίου που μεταφέρουν τα αντιδρώντα που προκαλείται από την αργή διάχυση των αερίων από τα κανάλια στο πορώδες των ηλεκτροδίων.
- Απώλειες ενεργοποιήσεως η_{act} : μειώνουν το ηλεκτροχημικό δυναμικό λόγω ότι απαιτείται ενέργεια να οδηγήσει τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις στη επιθυμητή κατεύθυνση, για παράδειγμα τη μείωση του οξυγόνου στη κάθοδο και την οξειδωση του υδρογόνου στην άνοδο.

Επομένως η τάση λειτουργίας της κυψέλης ορίζεται ως η αφαίρεση των απωλειών, όπως είναι γνωστό και στη βιβλιογραφία [23], [24], [25], [26], από το αναστρέψιμο δυναμικό που ορίστηκε πιο πάνω:

$$E_{cell} = E_{rev} - \eta_{ohm} - \eta_{conc,an} - \eta_{conc,ca} - \eta_{act,an} - |\eta_{act,ca}| \quad (4)$$

Σύμφωνα με τον Bessler [27] η εξίσωση 4 πράγματι δίνει μια καλή εικόνα της συμμετοχής των παραπάνω μηχανισμών, παρ' όλα αυτά οι απώλειες τάσης δεν παρουσιάζουν την φυσική σημασία των βαθμίδων του δυναμικού. Στην πραγματικότητα, τρία διαφορετικά επίπεδα δυναμικού υπάρχουν σε ένα σύστημα μιας κυψέλης καυσίμου. Αυτά είναι: η καθοδική ηλεκτρική φάση (κάτω ηλεκτρόδιο) δυναμικού $\Phi_{e,ca}$, η ιοντική φάση (ηλεκτρολύτης) δυναμικού Φ_i και η ανοδική ηλεκτρική φάση (άνω ηλεκτρόδιο) δυναμικού $\Phi_{e,an}$.

Η διαφορά δυναμικού μεταξύ καθόδου και ανόδου αποτελούν την δυναμική ενέργεια του κελιού:

$$E_{cell} = \Phi_{e,ca} - \Phi_{e,an} \quad (5)$$

Αυτό προκύπτει από τις δύο βαθμίδες δυναμικού που συμβαίνουν:

1. Στην διεπαφή μεταξύ καθόδου και ηλεκτρολύτη:

$$\Delta\Phi_{ca} = \Phi_{e,ca} - \Phi_{i,ca} \quad (6)$$

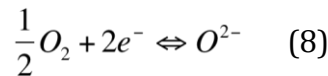
2. Στη διεπαφή μεταξύ ανόδου και ηλεκτρολύτη:

$$\Delta\Phi_{an} = \Phi_{e,an} - \Phi_{i,an} \quad (7)$$

Από τη στιγμή που τα ηλεκτρόδια σε μια κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου αποτελούν συμπεριφορά ηλεκτροδίων και συμπεριφορά ηλεκτρολύτη στη μορφή κατανεμημένων σωματιδίων (Ni - ηλεκτρονική συμπεριφορά και YSZ - ιοντική συμπεριφορά για το ηλεκτρόδιο της ανόδου και LSM - ηλεκτρονική συμπεριφορά και YSZ - ιοντική συμπεριφορά για το ηλεκτρόδιο της καθόδου) οι βαθμίδες δυναμικού ποικίλουν σε συγκεκριμένο βάθος του πορώδους των ηλεκτροδίων. Η κατανομή του δυναμικού περιορίζεται στην ενεργή ηλεκτροχημική ζώνη αντίδρασης, που ονομάζεται σύνορο τριπλής φάσης (TPB-triple phase boundary). Στη ζώνη αυτή συναντιούνται όλα τα αντιδρώντα και πραγματοποιείται η ηλεκτροχημική αντίδραση: Ιόντα O^{2-} , αντιδρώντα αερίου στο πορώδες του ηλεκτροδίου και ηλεκτρόνια στις φάσεις των ηλεκτροδίων. Το σύνορο της τριπλής φάσης βρίσκεται ακριβώς μετά τον ηλεκτρολύτη στα ηλεκτρόδια μήκους μερικών δεκάδων μικρών [28]. Το μήκος της εξαρτάται από την ενεργή ζώνη, τις διάφορες αγωγιμότητες μεταξύ των φάσεων και τις δραστηριότητες των φάσεων των αερίων.

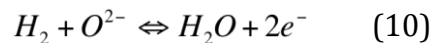
Σε ένα μη πολωμένο κελί που δεν υπάρχει ηλεκτρικό ρεύμα, σε ηλεκτροχημική ισορροπία οι βαθμίδες δυναμικού δίνονται αντίστοιχα για άνοδο και κάθοδο (όπου πραγματοποιούνται οι αντίστοιχες αντιδράσεις για κάθε ηλεκτρόδιο της γενικότερης αντίδρασης σε όλο το κελί) [29]:

Κάθοδος:



$$\Delta\Phi_{eq,ca} = E^0_{O_2/O^{2-}} - \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{a_{O^{2-}}}{p^{0.5}_{O_2} \cdot a_{V_0}}\right) \quad (9)$$

Άνοδος:

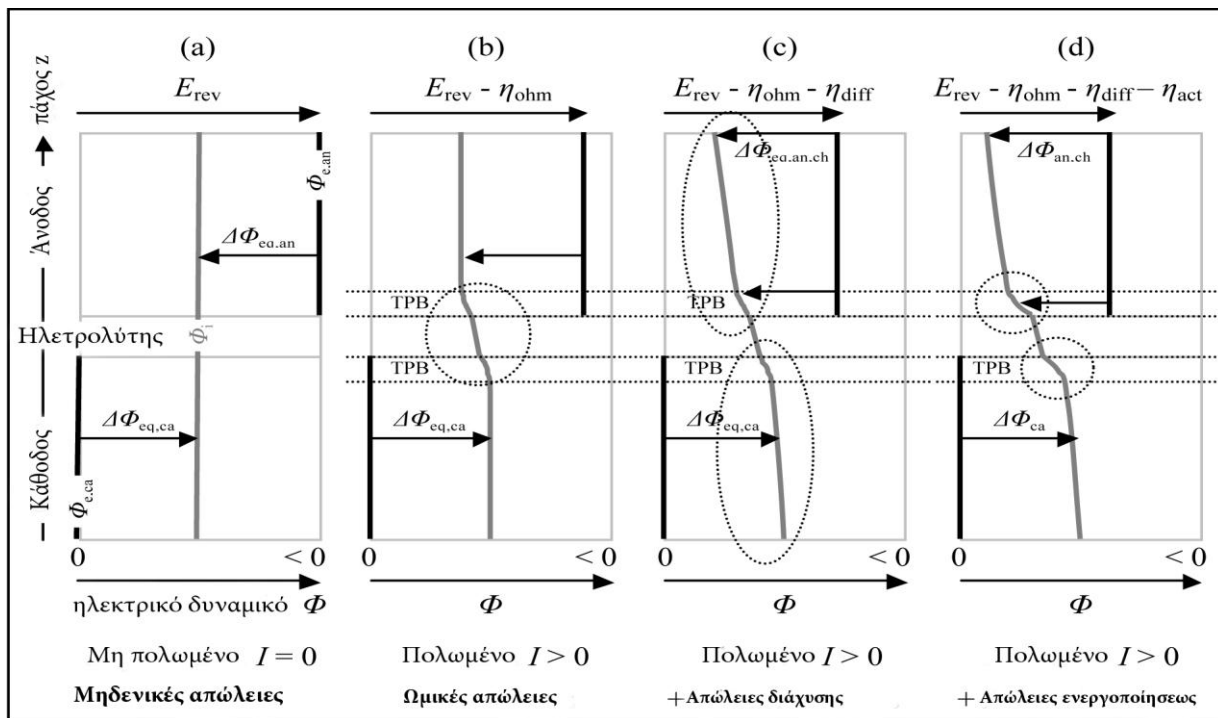


$$\Delta\Phi_{eq,an} = E^0_{H_2O/H_2} - \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{p_{H_2} a_{O^{2-}}}{p_{H_2O} \cdot a_{V_0}}\right) \quad (11)$$

Η διαφορά των δύο δυναμικών ισούται με την αναστρέψιμη τάση του κελιού.

$$E_{rev} = \Delta\Phi_{eq,ca} - \Delta\Phi_{eq,an}$$

Στο σχήμα 2.1 φαίνεται στο 2.1-b η πτώση στο δυναμικό Φ_i της ιοντικής φάσης. Αυτή συμβαίνει στο πάχος της μεμβράνης του ηλεκτρολύτη αλλά και σε ένα τμήμα του ορίου της τριπλής φάσης όπου τα ιόντα οξυγόνου μεταναστεύουν από και προς στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια για να συμμετέχουν στην διανεμημένη μεταφορά του φορτίου.



Σχήμα 2.1: Βαθμίδες δυναμικού σε ανοιχτό κύκλωμα στο (a) και σε κλειστό κύκλωμα όπου προστίθενται οι ωμικές απώλειες (b), οι απώλειες διάχυσης (c) και τέλος οι απώλειες ενεργοποιήσεως. Οι απώλειες αυτές συμβαίνουν ταυτόχρονα, αν και στο σχήμα παρουσιάζονται διακριτά [72].

Όσο πιο μεγάλο είναι το όριο της τριφασικής φάσης μέσα στο ηλεκτρόδιο τόσο μεγαλύτερες είναι οι ιοντικές ωμικές απώλειες. Αυτό γιατί τα ιόντα του οξυγόνου χρειάζεται να περάσουν από τα σωματίδια του ηλεκτρολύτη, που έχουν μικρότερη αγωγιμότητα από ότι το βασικό σώμα του, που βρίσκονται στο πορώδες του ηλεκτρολύτη/ηλεκτροδίου. Από την άλλη η πτώση της τάσης λόγω της μεταφοράς των ηλεκτρονίων στο πορώδες των ηλεκτροδίων θεωρείται αμελητέα σε υψηλές ηλεκτρικές αγωγιμότητες για αυτό σε αυτά τα τμήματα του κελιού οι $\Phi_{e,ca}$ και $\Phi_{e,an}$ παραμένουν σταθερές.

Το δυναμικό που αφορά τις απώλειες συγκεντρώσεων φαίνεται στο 2.1-c και ορίζεται η διαφορά μεταξύ της μεγαλύτερης βαθμίδας δυναμικού $\Delta\Phi_{an,b}$ στη διεπαφή μεταξύ ηλεκτροδίου και καναλιού του αερίου στην άνοδο και στην μικρότερη βαθμίδα δυναμικού $\Delta\Phi_{an,TPB}$ στο όριο της τριπλής φάσης. Αυτή η διαφορά δυναμικού μπορεί να εξηγηθεί στο σχήμα 2.3 και στηρίζεται στη διαφορετική μείωση του δυναμικού $\Delta\Phi_{eq,el}$ του μισού κελιού οφειλόμενη από την διάχυση που προκαλείται από τη κλίση των μερικών πιέσεων των αντιδρώντων. Στο σχήμα 2.3 φαίνεται ότι **οι μερικές πιέσεις στη διεπαφή ηλεκτροδίου/καναλιού διαφέρουν από τις μερικές πιέσεις στην εισαγωγή λόγω της μείωσης (αξιοποιήσεως) του καυσίμου και του οξυγόνου** όταν οι εισαγόμενες ροές διατηρούνται σταθερές κατά την πόλωση του κελιού. Οι απώλειες δυναμικού είναι ανεξάρτητες του υλικού και της γεωμετρίας και αποτελούν θερμοδυναμικής φύσης απώλεια.

Όπως φαίνεται στο τελευταίο σχήμα 2.1-d οι απώλειες δυναμικού ενεργοποιήσεως μειώνουν το δυναμικό του κελιού τοπικά στο όριο της τριπλής φάσεως, προερχόμενες από την επιπλέον ενέργεια που απαιτείται να οδηγήσει τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις στην επιθυμητή κατάσταση. Οι απώλειες αυτές

είναι σε ισορροπία με τις ιοντικές απώλειες μέσα στη ζώνη αυτή. Δηλαδή όσο μεγαλύτερες είναι οι ρυθμοί ηλεκτροχημικών αντιδράσεων και/ή όσο μεγαλύτερη είναι διαθέσιμη TPB, τόσο λιγότερο χρειάζεται τα ιόντα οξυγόνου να ταξιδεύουν μέσα στα ηλεκτρόδια και αντίστροφα. **Τα δυναμικά ενεργοποιήσεως δίνονται από τους τύπους:**

$$\eta_{act,ca} = \Delta\Phi_{ca} - \Delta\Phi_{eq,ca}, \text{ όπου } \Delta\Phi_{ca} < \Delta\Phi_{eq,ca} \quad (12)$$

$$\eta_{act,an} = \Delta\Phi_{an} - \Delta\Phi_{eq,an}, \text{ όπου } \Delta\Phi_{ca} < \Delta\Phi_{eq,ca} \quad (13)$$

Άρα η τάση λειτουργίας του κελιού η E_{cell} προκύπτει από τα τρία δυναμικά πεδία όπου το κελί καυσίμου περιλαμβάνει σιωπηρά τις διάφορες απώλειες, όπου μειώνουν τα δύο δυναμικά σε κάθε μισό κελί. Έτσι όχι μόνο όλη η θεωρητική ενέργεια δεν μετατρέπεται σε ηλεκτρισμό αλλά μέρος της χάνεται στις διάφορες μεταφορές.

2.2 Περιγραφή ηλεκτροχημικού μοντέλου.

Η ανάπτυξη του μαθηματικού μοντέλου μιας επίπεδης κυψέλης καυσίμου ξεκίνησε αρχικά στο EES™, σε μια πλατφόρμα επίλυσης ταυτόχρονων εξισώσεων όπως παρουσιάζεται από τους συγγραφείς στο [30]. Στο μοντέλο αυτό εφαρμόστηκε μερική διαμέριση στην επίπεδη μεμβράνη σε x και y κατεύθυνση που λύθηκε μέσω της μεθόδου των πεπερασμένων όγκων (Finite Volume Method – FVM). Η εργασία αυτή επεκτάθηκε με ένα πιο πολύπλοκο δυναμικό μοντέλο της κυψέλης καυσίμου στερεού οξειδίου [72], ικανό να προσομοιώσει μονοδιάστατες, δισδιάστατες και τρισδιάστατες γεωμετρίες. Το τελευταίο κατασκευάστηκε στην υπολογιστική πλατφόρμα gProms.

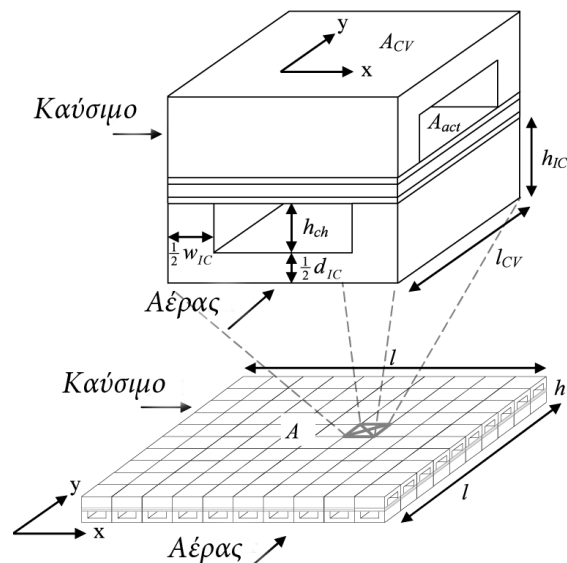
Η προσέγγιση των δυναμικών που αναπτύσσονται στο κελί όπως παρουσιάστηκε στο 2.1, το αναλυτικό μοντέλο που περιγράφει τον μηχανισμό απορρόφησης του αερίου στο πορώδες του ηλεκτροδίου και η αναλυτική περιγραφή των δυναμικών ενεργοποιήσεως για την άνοδο και κάθοδο συμπεριλαμβάνονται στη γενική περιγραφή του κελιού στο gProms.

Στο σχήμα 2.2 φαίνεται ότι το δισδιάστατο και τρισδιάστατο μοντέλο είναι η χωρική επέκταση της περίπτωσης της μιας διάστασης όπου η μελέτη γίνεται στα διαμερισμένα ηλεκτρόδια κατά τη z διεύθυνση, η οποία δίνει μια πολύ καλή προσέγγιση. Η αρχική αυτή προσέγγιση ονομάζεται *κελί-κομβίο πειραματικών ρυθμίσεων*.

Για τη δισδιάστατη μοντελοποίηση οι εξισώσεις και για τα δύο συστήματα ανόδου και καθόδου είναι διαμερισμένα στη κατεύθυνση x που αντιστοιχούν στα παράλληλα κανάλια καυσίμου και αέρα. Χρησιμοποιώντας τις οριακές συνθήκες και τις μεθόδους διακριτοποίησης και τα δύο είδη καναλιών, ομοροής και κάθετης ροής, μπορούν να προσομοιωθούν.

Το τρισδιάστατο μοντέλο περιλαμβάνει τη διακριτοποίηση των ηλεκτροδίων στη κατεύθυνση z, τη διακριτοποίηση του καναλιού καυσίμου στη κατεύθυνση x και τη διακριτοποίηση του καναλιού του οξειδωτικού στη κατεύθυνση y στη περίπτωση της κάθετης ροής (στην ομοροή το κανάλι του οξειδωτικού διακριτοποιείται κατά x). Μαζί με το δισδιάστατο και τρισδιάστατο μοντέλο

μπορούν να προσομοιωθούν μεγεθών κυψέλες στερεού οξειδίου διάφορες μερικές χωρική



όλων των καυσίμου μαζί με τις μεταβλητές. Η διακριτοποίηση

Σχήμα 2.2: Τρισδιάστατη απεικόνιση της SOFC σε κάθετη ροή όπου ο κάθε όγκος ελέγχου ή ο κόμβος στο επίπεδο x-y μελετάται σαν μια κυψέλη μιας διάστασης όπως φαίνεται στο σχήμα 2.3 [72].

λύνεται με τη **μέθοδο των πεπερασμένων διαφορών** (Finite Difference Method – FDM).

Οι παρακάτω κύριες παραδοχές και απλοποιήσεις αποτελούν τη βάση του ηλεκτροχημικού μοντέλου:

- Το υδρογόνο H_2 θεωρείται ως το μόνο στοιχείο ηλεκτροχημικά ενεργό (σύμφωνα με τη πολύ γρήγορη κινητική αντίδρασης του H_2) και έτσι το δυναμικό του Nernst και οι απώλειες ενεργοποίησης εξαρτώνται αποκλειστικά στην αντίδραση οξείδωσης του H_2 (εξίσωση 1).
- Στη μονοδιάστατη γεωμετρία, **τα αέρια κανάλια ακριβώς πάνω από το πορώδες των ηλεκτροδίων είναι μοντελοποιημένα ως τέλειοι αναμειγμένοι αντιδραστήρες** (perfectly stirred reactors – PSTR) χωρίς στάσιμο αέριο επίπεδο. Για πιο αναλυτικά για τις επιδράσεις των αέριων στάσιμων επιπέδων βλέπε [31], [32], [33], [26].
- Για τις δισδιάστατες και τρισδιάστατες γεωμετρίες η ροή των αερίων και στην άνοδο και τη κάθοδο είναι μοντελοποιημένη ως ροή με **ταχύτητα σταθερή σε κάθε κάθετο επίπεδο** (plug flow) αγνοώντας το οριακό επίπεδο ροής και την αξονική διάχυση (για ακτινική διάχυση και επιδράσεις βλέπε [34], [35]).
- Η υδροδυναμική μέσα στο κελί δεν λαμβάνεται υπόψη, καθώς **δεν υπάρχει πτώση πίεσης κατά μήκος των καναλιών**.
- Ο όρος D’Arcy της ιξώδους ροής (πίεση ακολουθώντας τη ροή) του Dusty Gas model για το πορώδες των ηλεκτροδίων έχει αγνοηθεί αφού δεν έχει σημαντική επιρροή στην εξαγωγή των αποτελεσμάτων.

Περιορισμοί στις μεταφορές εξαρτώνται από τα καθεστώτα της διάχυσης λόγω του μικρού μεγέθους του πορώδους.

- Η συλλογή ισοδυναμικού ρεύματος είναι μια κοινή παραδοχή που εξηγείται στο ότι **δεν λαμβάνονται υπόψη οι ωμικές απώλειες στα ηλεκτρόδια**.
- Απώλειες ενεργοποιήσεως που οφείλονται σε κινητικές μεταφορές φορτίου **μοντελοποιήθηκαν με την τροποποιημένη εξίσωση του Butler – Volmer** και δεν εξετάζεται η διανεμημένη μεταφορά φορτίου (η οξειδωση του υδρογόνου συμβαίνει στο σύνορο της τριπλής φάσης, η οποία είναι μειωμένη στην επαφή ηλεκτροδίων και της μεμβράνης του ηλεκτρολύτη). Η προσέγγιση αυτή εξετάζεται από τον Zhu [36] με μεγάλη ακρίβεια, ειδικά για anode supported κελιά καυσίμου, σε αντίθεση με πιο σύνθετες διανεμημένες μεταφορές φορτίου και επιπλέον στοιχειώδη ηλεκτροχημικές κινητικές.
- Μικρές προσεγγίσεις όπως παράμετροι μικροδομών τύπου: το μέγεθος του πορώδους, το μέγεθος των σωματιδίων και η ελίκωση στο ηλεκτρόδια δεν εξετάζονται σε βαθμό διακριτοποίησης

Παρακάτω παρατίθενται οι υποενότητες που παρουσιάζουν αναλυτικά το σύνολο των εξισώσεων που είναι απαραίτητες για τη περιγραφή του ηλεκτροχημικού μοντέλου. Οι ενότητες αφορούν: τις εξισώσεις για τη μεταφορά μάζας στα κανάλια ανόδου (καυσίμου) και καθόδου (οξειδωτικού/αέρα) και στο πορώδες των ηλεκτροδίων, ένα αναλυτικό μηχανισμό που περιγράφει τη διάχυση στο πορώδες των ηλεκτροδίων για τα διάφορα συστατικά, την αναλυτική προσέγγιση των δυναμικών βαθμίδων και τέλος την εξίσωση Butler – Volmer για τις δυναμικές απώλειες ενεργοποίησης. Το ισοζύγιο της μάζας θα μπορούσε να συμπεριληφθεί στο κεφάλαιο με τις ενεργειακές εξισώσεις αλλά διατηρήθηκε στην ηλεκτροχημική περιγραφή.

Η διαμέριση, τα πεδία ορισμού, οι οριακές και αρχικές συνθήκες δίνονται στους αντίστοιχους πίνακες εξισώσεων. Τα πεδία ορισμού της διαμέρισης είναι είτε ανοιχτά που δηλώνονται με ανοιχτές παρενθέσεις (), είτε κλειστά που δηλώνονται με κλειστές παρενθέσεις [] ή είναι ένας συνδυασμός τους. Οι οριακές συνθήκες αποτελούν επιπλέον εξισώσεις για να κλείσουν τα πεδία ορισμού των βασικών εξισώσεων. Οι αρχικές συνθήκες είναι έγκυρες με τα πεδία ορισμού των διαμερισμένων μεταβλητών.

Καθιερωμένες εξισώσεις μετατροπής μεταξύ διαφορετικών τύπων συγκεντρώσεων και μερικών πιέσεων (X, Y, c, ρ, p_i) δεν παρουσιάζονται για λόγους συντομίας. Επίσης παράγοντες μετατροπής μονάδων όπως για παράδειγμα μεταξύ kmol και mol είτε από λεπτά σε δευτερόλεπτα και τα λοιπά εξαιρέθηκαν ώστε οι εξισώσεις να είναι πιο εύκολα αναγνώσιμες.

2.3 Εξισώσεις μεταφοράς μάζας και διάχυσης στο πορώδες (Dusty Gas Model).

Για το διασδιάστατο (2-D) και τρισδιάστατο (3-D) μοντέλο η αρχή διατήρησης των στοιχείων στα αέρια κανάλια υπολογίζεται από την ροή σταθερής ταχύτητας μέσω της εξίσωσης 15 μαζί με την εξίσωση 16 για τη διατήρηση της ολικής μάζας. Για το δισδιάστατο μοντέλο σε ομορροή και κάθετη ροή οι εξισώσεις και οι μεταβλητές διαμερίζονται κατά τη κατεύθυνση x . Από τη στιγμή

που η άνοδος και η κάθοδος είναι παράλληλες αρκεί να υπολογιστεί ένα κανάλι με την αντίστοιχη παροχή για τη κάθοδο και την άνοδο. Τα αποτελέσματα που θα προκύψουν θα είναι τα ίδια με τα αποτελέσματα αν εξεταζόταν ολόκληρο το κελί και αυτό θα διευκρινιστεί στο επόμενο κεφάλαιο.

Πίνακας 2.1: Εξισώσεις που διέπουν τις κύριες διαδικασίες μεταφοράς στα αέρια των καναλιών (2-D και 3-D, τα οποία δηλώνονται με το ch) και διαμέσου στο πορώδες των ηλεκτροδίων (el) στην άνοδο (an) και στη κάθοδο (ca) αντίστοιχα. Τα πεδία ορισμού των εξισώσεων, των μεταβλητών αλλά και των αρχικών (Α.Σ) και οριακών συνθηκών (Ο.Σ.) φαίνονται στο πίνακα αναλυτικά.

Ισοζύγιο μάζας ($\text{kg m}^{-3} \text{ s}^{-1}$) των αερίων της ανόδου και καθόδου (2-D και 3-D) [39]:

$$\frac{\partial(\rho_{ch} Y_{ch,k})}{\partial t} = -\nabla(\rho_{ch} Y_{ch,k} u_{ch}) - \frac{W_{ch} \cdot MW_k}{A_{ch}} \dot{n}_k(0) \quad \text{για } k = 1 \text{ έως } K_g \quad (15)$$

και για $k = 1$ ως K_{ca}

$$\sum_k Y_{ch,k} = 1 \quad (16)$$

Α.Σ.: $Y_{ch,k} = Y_{ch,k}^{in}$ για $k = 1$ ως $K_g - 1$
και για $k = 1$ ως $K_{ca} - 1$

Πεδίο ορισμού:

- 2-D ομορροή: $x = [0 : l_x]$ BFDM διακριτοποίηση (για άνοδος και κάθοδο)
- 2-D αντιρροή: $x = [0 : l_x]$ (BFDM, άνοδος) και $x = [0 : l_x]$ (FFDM, κάθοδος)
- 3-D κάθετη ροή: $x = [0 : l_x]$ and $y = [0 : l_y]$ (BFDM, άνοδος)
 $x = [0 : l_x]$ and $y = [0 : l_y]$ (BFDM, κάθοδος)

Ο.Σ.: Για $k = 1$ ως $K_g - 1$
και για $k = 1$ ως $K_{ca} - 1$

- 2-D ομορροή: ανόδου/καθόδου: $Y_{ch,k}(0) = Y_{ch,k}^{in}$ $u_{ch}(0) = u_{ch}^{in}$
-
- 2-D αντιρροή: ανόδου: $Y_{ch,k}(0) = Y_{ch,k}^{in}$ $u_{ch}(0) = u_{ch}^{in}$
καθόδου: $Y_{ch,k}(l_x) = Y_{ch,k}^{in}$ $u_{ch}(l_x) = u_{ch}^{in}$
- 3-D κάθετη ροή: ανόδου: $Y_{ch,k}(0, y) = Y_{ch,k}^{in}$ $u_{ch}(0, y) = u_{ch}^{in}$
καθόδου: $Y_{ch,k}(x, 0) = Y_{ch,k}^{in}$ $u_{ch}(x, 0) = u_{ch}^{in}$

Συνέχεια πίνακα 2.1

Μεταφορά στο πορώδες της ανόδου και της καθόδου ($\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) [37]:

$$\varepsilon \frac{\partial c_{d,k}}{\partial t} = -\frac{\partial \dot{n}_k}{\partial z} + a_{Ni} \dot{s}_k \quad (17)$$

Α.Σ.: $c_{d,k} = c_{ch,k}$

$$\sum_k X_{el,k} = 1 \quad (18)$$

- $\dot{s}_k = 0$ για $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ ανόδου και καθόδου
- για $k = 1$ ως K_g

Πεδίο ορισμού: $z_{el} = (0 : d_{el})$, $x = [0 : l_x]$ (για 2-D), $y = [0 : l_y]$ (για 3-D)

Ο.Σ.: για άνοδο και κάθοδο

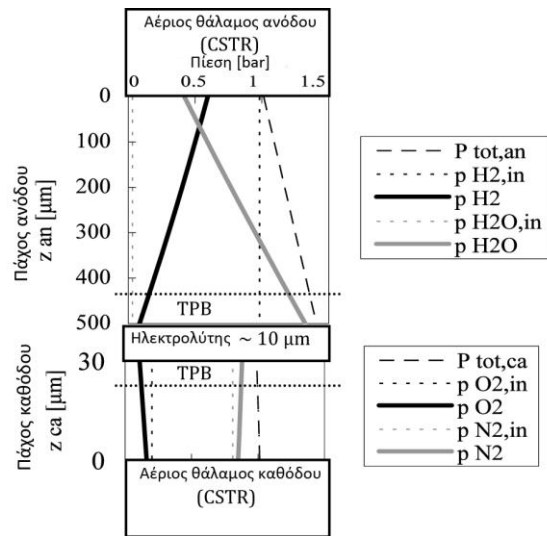
- $X_{el,k}(0) = X_{ch,k}$ (για $k = 1$ ως $\text{K}_g/\text{K}_{ca} - 1$ αντίστοιχα)
- $P_{d,tot}(0) = P_{op}$
- $\dot{n}_k(d_d) = \nu_k \cdot \dot{r}_{TPB}$ (για $k = 1$ ως K_g) όπου ν_k ο στοιχειομετρικός συντελεστής της χημικής αντίδρασης: +1 για H_2 , -1 για H_2O και +0.5 για O_2 και 0 για τα αδρανή αέρια (άζωτο).

$$U_f = \frac{I_{tot} \cdot V_m^0}{2F \cdot \dot{N}_{an}^{in} (X_{\text{H}_2}^{in} + X_{\text{CO}}^{in} + 4 \cdot X_{\text{CH}_4}^{in})} \quad \text{Βαθμός εκμεταλλεύσεως καυσίμου} \quad (19)$$

$$U_o = \frac{I_{tot} \cdot V_m^0}{4F \cdot \dot{N}_{ca}^{in} \cdot X_{\text{O}_2}^{in}} \quad \text{Βαθμός εκμεταλλεύσεως οξυγόνου} \quad (20)$$

$$\lambda = \frac{4F \cdot \dot{N}_{ca}^{in} \cdot X_{\text{O}_2}^{in}}{I_{tot} \cdot V_m^0} = \frac{1}{U_o} \quad \text{Λόγος αέρα} [16] \quad (21)$$

Για όλα τα μοντέλα οι εξισώσεις για το πορώδες μέσο μεταφοράς, όπου η διανομή γίνεται στη z κατεύθυνση, αφορούν αποκλειστικά φαινόμενα διάχυσης και δίνονται από την εξίσωση 17 μαζί με την εξίσωση 18 για το συνολικό ισοζύγιο μάζας. Οι μοριακές παροχές για κάθε στοιχείο \dot{n}_k υπολογίζονται από το μοντέλο Dusty Gas μέσω της σχέσης που διέπει τη μεταβολή των συγκεντρώσεων μέσα στο πορώδες των ηλεκτροδίων που περιγράφεται στην εξίσωση 22 και εξαρτάται από τις οριακές συνθήκες στην διεπαφή μεταξύ ηλεκτροδίου και της μεμβράνης του ηλεκτρολύτη. Οι παραπάνω συνδέουν το μοντέλο της μεταφοράς μάζας με το ηλεκτροχημικό μοντέλο μέσω του νόμου του Faraday στην εξίσωση 32 στην επόμενη παράγραφο.



Σχήμα 2.3: Κατανομή μερικών πιέσεων διαμέσου του πορώδους των ηλεκτροδίων για το ανοδικό H_2/H_2O και καθοδικό O_2/N_2 σύστημα (στη μία διάσταση) [72].

Ο μηχανισμός της διάχυσης στο πορώδες προσδιορίζει την ηλεκτροχημική διαδικασία που πραγματοποιείται στην σύνορο της τριπλής φάσης (TPB) και στο σύστημα των αέριων καναλιών πάνω από τα ηλεκτρόδια όπου η κυψέλη στερεού οξειδίου τροφοδοτείται με καύσιμο και οξειδωτικό. Το σχήμα 2.3 παρουσιάζει τη κατανομή των μερικών πιέσεων του H_2 και του H_2O αέριου καυσίμου διαμέσου στην άνοδο και του O_2 και του N_2 οξειδωτικού αερίου διαμέσου στην κάθοδο.

Το Dusty Gas model που αναπτύχθηκε από τον Mason και τον Malinauskas [38] δίνεται από την εξίσωση 22 η οποία υπολογίζει τις μοριακές ροές κάθε συστατικού \dot{n}_k των εξισώσεων 17. Το DGM (Dusty Gas model) σήμερα χρησιμοποιείται στα πιο αναλυτικά μοντέλα περιγραφής κυψελών καυσίμου και σε σχέση με τη διαφορετική προσέγγιση του Suwanwarangkul [39] το πρώτο προκύπτει πιο εφαρμόσιμο και αποδεκτό για τη μοντελοποίηση μιας SOFC.

Οι δυαδικοί συντελεστές διάχυσης δίνονται από την εξίσωση 23 και υπολογίζονται σύμφωνα με τον Fuller [40], [41] η οποία προκύπτει ως η πιο ακριβής μέθοδος για συνθήκες μιας κυψέλης καυσίμου στερεού οξειδίου από τους Todd and Young [42]. Για τους Knudsen συντελεστές διάχυσης, οι οποίοι δίνονται από την εξίσωση 25 και προέρχονται από τον Mills [43], εξαρτώνται από τη διάμετρο του πορώδους και τη διάχυση Knudsen η οποία μπορεί να είναι σημαντική για διαμέτρους πορώδους κάτω από ένα 1 μm . Όλοι οι συντελεστές διάχυσης διορθώνονται από την εξίσωση 17 από τις ιδιότητες του πορώδους και της ελίκωσης για τον υπολογισμό των ελεύθερων αέριων διαδρόμων στους πόρους. Σύμφωνα με τον Haberman και τον Young [44], η ελίκωση επηρεάζει στο τετράγωνο τους ενεργούς συντελεστές διάχυσης, όπου αργότερα επιβεβαιώθηκε και εφαρμόστηκε από τον DeCaluwe [45].

Πίνακας 2.2: Εξισώσεις και παράμετροι για τον υπολογισμό του μοντέλου DGM (Dusty Gas Diffusion model), των δυαδικών συντελεστών και των συντελεστών διάχυσης Knudsen. Όλες οι εξισώσεις και οι μεταβλητές είναι διαμερισμένες στο κλειστό πεδίο ορισμού $z_{el} = [0 : d_{el}]$, $x = [0 : l_x]$ (για 2-D), $y = [0 : l_y]$ (για 3-D). Υπολογίζουν για την άνοδο και την κάθοδο για κάθε συστατικό από $for\ k,j = 1$ έως K_g/K_{ca} αντίστοιχα.

Εξίσωση DGM (mol cm^{-4}) [73] χωρίς τον όρο της ιξώδους ροής:

$$\frac{\partial c_{el,k}}{\partial z} = - \sum_{j \neq k}^{K_g} \frac{c_{el,j} \cdot \dot{n}_k - c_{el,k} \cdot \dot{n}_j}{c_{el,tot} \cdot (\varepsilon/\tau^2) \cdot D_{k,j}} - \frac{\dot{n}_k}{(\varepsilon/\tau^2) \cdot D_{KN,k}} \quad (22)$$

Έκφραση Fuller [27] για τον δυαδικό συντελεστή διάχυσης ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$):

$$D_{k,j} = 0.00143 \cdot \frac{T^{1.75}}{P_{el,tot} \cdot MW_{k,j}^{0.5} \cdot (V_k^{1/3} + V_j^{1/3})} \quad (23)$$

Όγκοι διάχυσης κατά Fuller [28]:

H_2 : 6.12, H_2O : 13.1, CH_4 : 25.14, CO_2 : 26.7, CO : 18.0, O_2 : 16.3, N_2 : 18.5

Δυαδικό μοριακό βάρος για τους δυαδικούς συντελεστές διάχυσης υπολογισμένο κατά Fuller [28]:

$$MW_{k,j} = 2 \cdot \left(\frac{1}{MW_k} + \frac{1}{MW_j} \right)^{-1} \quad (24)$$

Συντελεστές διάχυσης Knudsen ορισμένη από την κινητική θεωρία [29]:

$$D_{KN,k} = \frac{2 \cdot r_{pore}}{3} \cdot \left(\frac{8R_g T}{\pi \cdot MW_k} \right)^{0.5} \quad (25)$$

2.4 Βαθμίδες δυναμικού και ηλεκτρικό ρεύμα

Η προσέγγιση βαθμίδων δυναμικού για τον υπολογισμό των απωλειών που εμφανίζονται κατά τη λειτουργία του κελιού παρουσιάζεται με λεπτομέρεια στην εισαγωγή στο κεφάλαιο 2.1. Για τη συγκεκριμένη μοντελοποίηση δεν εφαρμόζεται κατανομή μεταφοράς φορτίου, με αποτέλεσμα η μεταφορά φορτίου και οι βαθμίδες δυναμικού να πραγματοποιούνται συγκεντρωμένες στη διεπαφή των ηλεκτροδίων (Ni-YSZ ανόδου ή LSM καθόδου) και στη μεμβράνη του ηλεκτρολύτη όπως ορίζει η παραδοχή στο σύνορο τριπλής φάσης. Οι εξισώσεις για το ηλεκτροχημικό μοντέλο δίνονται στο πίνακα 2.3. Το συνολικό ρεύμα του κελιού, το οποίο υπολογίζεται από την εξίσωση 29 είναι το γινόμενο της μέσης πυκνότητας ρεύματος j_{mean} επί της ενεργά ηλεκτροχημικής επιφάνειας της κυψέλης.

Η μέση πυκνότητα ρεύματος ισούται με την ολοκλήρωση των τοπικών ρευμάτων κατά μήκος του κελιού προς το μήκος του κελιού. Το τοπικό ρεύμα

αναφέρεται στην στοιχειώδη επιφάνεια της διαμέρισης και προέρχεται από δυο διαφορετικές πηγές (εξίσωση 31) κατά την μεταβατική λειτουργία. Η πυκνότητα ρεύματος του ηλεκτρικού διπλού επιπέδου εξαρτάται από τις διπλού

Πίνακας 2.3: Εξισώσεις για το ηλεκτροχημικό μοντέλο[5]. Όλες οι εξισώσεις και οι μεταβλητές είναι διαμερισμένες στο κλειστό πεδίο ορισμού $x = [0 : l_x]$ (για 2-D) και $y = [0 : l_y]$ (για 3-D). Υπολογίζουν τις ανόδου ($el = an$) και τις καθόδου ($el = ca$).

Τάση κελιού (σε V) δεν διαμερίζεται λόγω της παραδοχής για το ισοδυναμικό:
 $E_{cell} = \Phi_{e,ca} - \Phi_{e,an}$ (5)

$$O.S.: \Phi_{e,ca} = 0$$

Βαθμίδα δυναμικού μεταξύ ηλεκτρονίων (e) και ιοντικών (i) αγωγίμων φάσεων (σε V):

$$\Delta\Phi_{el} = \Phi_{e,el} - \Phi_{i,el} \quad (6,7)$$

$$O.S.: \Phi_{i,an} = \Phi_{i,ca} + R_{ohm} \cdot j$$

Διαφορά δυναμικού στη κάθοδο στο μισό κελί (σε V) για το μισό κομμάτι της αντίδρασης στην εξίσωση 8:

$$\Delta\Phi_{eq,ca} = E_{O_2/O^{2-}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{O^{2-}}}{p_{O_2}^{0.5} \cdot a_{V_o^{*}}^{**}} \right) \quad (9)$$

Πτώση δυναμικού στη άνοδο στο μισό κελί (σε V) για το μισό κομμάτι της αντίδρασης στην εξίσωση 10:

$$\Delta\Phi_{eq,an} = E_{H_2O/H_2}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2} \cdot a_{O^{2-}}}{p_{H_2O} \cdot a_{V_o^{*}}^{**}} \right) \quad (11)$$

Αρχική ηλεκτρεγερτική δύναμη (σε V) σε σταθερή πίεση εξαρτώμενη μόνο από τη θερμοκρασία:

$$E_{el}^0 = - \frac{\Delta G_{el}^0}{2F} \quad (26)$$

$$\mu\epsilon \Delta G_{el}^0 = \Delta H_{el} - T\Delta S_{el} \quad (27)$$

Δυναμικό του Nernst (σε V) της τοπικής ηλεκτροχημικής αντίδρασης οξειδωσης του υδρογόνου στην εξίσωση 1:

$$E_{Nernst} = \Delta\Phi_{eq,ca} - \Delta\Phi_{eq,an} \quad (28)$$

Σχέση μεταξύ απωλειών ενεργηποιήσεως (σε V) και βαθμίδων δυναμικού :

$$\eta_{act} = \Delta\Phi_{el} - \Delta\Phi_{eq,el} \quad (12, 13)$$

Ολικό ρεύμα κελιού (σε A):

$$I_{tot} = \bar{j} \cdot A_{cell} \quad \text{για 2-D και 3D} \quad (29)$$

Μέση πυκνότητα ρεύματος (σε A cm⁻²):

$$\bar{j} = j_{mean} = \frac{1}{l_{cell}} \int_0^{l_{cell}} j(x) dx \quad (30)$$

$$\frac{d\bar{j}}{dt} = \alpha_{current} \cdot Sto_{current} \quad , \text{ όπου } \alpha_{current} \text{ ο ρυθμός αύξησης του ρεύματος}$$

Α.Σ.: $\bar{j} = 0$
με τοπική πυκνότητα ρεύματος: $j = j_{F,el} + j_{dl,el}$ (31)

Συνέχεια πίνακα 2.3

Ο νόμος του Faraday σε συνάρτηση με τον ηλεκτροχημικό ρυθμό αντίδρασης και την πυκνότητα ρεύματος του Faraday (σε mol cm⁻² s⁻¹):

$$\dot{i}_{TPB} = \frac{j_F}{2F} \quad (32)$$

Διαφορά δυναμικού στη κάθοδο στο μισό κελί στο TPB (σε V):

$$\Delta\Phi_{eq,ca,TPB} = E_{O_2/O^{2-}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{O^{2-}}}{p_{O_2,TPB}^{0.5} \cdot a_{V_O^{2-}}} \right) \quad (34)$$

Πτώση δυναμικού στη άνοδο στο μισό κελί στο TPB (σε V)

$$\Delta\Phi_{eq,an,TPB} = E_{H_2O/H_2}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2,TPB} \cdot a_{O^{2-}}}{p_{H_2O,TPB} \cdot a_{V_O^{2-}}} \right) \quad (35)$$

Δυναμικό του Nernst (σε V) της τοπικής ηλεκτροχημικής αντίδρασης οξειδώσης μεταξύ του TPB της καθόδου και της ανόδου:

$$E_{Nernst,TPB} = \Delta\Phi_{eq,ca,TPB} - \Delta\Phi_{eq,an,TPB} \quad (36)$$

Εξίσωση υπολογισμού απωλειών διάχυσης (σε V):

$$\eta_{conc} = E_{Nernst} - E_{Nernst,TPB} \quad (37)$$

Ωμική αντίσταση (σε Ohm cm²) διαμέσου της μεμβράνης του ηλεκτρολύτη:

$$R_{ohm} = \frac{d_{electrolyte}}{\sigma_i} \quad (38)$$

Αγωγιμότητα ηλεκτρολύτη (σε S cm⁻¹)[72]:

$$\sigma_i = \frac{\sigma_0}{T} \exp \left(- \frac{E_i}{R_g T} \right) \quad (39)$$

με $\sigma_0 = 3.6 \cdot 10^5 S \cdot K^{-1} cm^{-1}$ και $E_i = 80000 J \cdot mol^{-1} K^{-1}$

επιπέδου χωρητικότητες (φαινόμενα πυκνωτή στο κελί) και υφίσταται μόνο σε αλλαγές των δυναμικών βαθμίδων στο μισό του κελιού. Στην περίπτωση που εξετάζεται δεν θα ληφθεί υπόψη η πυκνότητα ρεύματος του διπλού επιπέδου [70]. Το ρεύμα του Farady I_f είναι άμεσα ανάλογο του ηλεκτροχημικού ρυθμού της αντίδρασης που δίνεται από τον ομώνυμο νόμο στην εξίσωση 32.

Με την εξίσωση 36 υπολογίζονται έμμεσα οι απώλειες συγκέντρωσης και με την ωμική αντίσταση (εξίσωση 38, 39) υπολογίζονται οι ωμικές αντιστάσεις ίσες με το γινόμενο της αντίστασης επί της πυκνότητας ρεύματος. Επίσης η

τάση του κελιού δεν διανέμεται λόγω της παραδοχής ισοδυναμικότητας στο κελί.

Η Butler-Volmer εξίσωση (εξίσωση 40) συσχετίζει τις απώλειες δυναμικού λόγω της ενεργοποίησης η_{act} με τη πυκνότητα ρεύματος Faraday j_F . Στο μοντέλο που παρουσιάζεται χρησιμοποιήθηκε μια τροποποιημένη έκδοση Butler-Volmer που αναπτύχθηκε από τον Zhu [46], που παρήγαγε εκφράσεις για τις πυκνότητες ρευμάτων ανταλλαγής $j_{0,el}$ στις εξισώσεις 41 και 43 από στοιχειώδεις ηλεκτροχημικές κινητικές για το υποτιθέμενο περιοριστικό ρυθμό αντιδράσεων σε κάθε βαθμίδα (πίνακας 2.4).

Πίνακας 2.4: Εξισώσεις και παράμετροι της τροποποιημένης έκδοσης Butler-Volmer για τις απώλειες ενεργοποίησης που συμβαίνουν στη μεταφορά του φορτίου [46]. Όλες οι εξισώσεις και οι μεταβλητές διαμερίζονται στο κλειστό πεδίο ορισμού $x = [0 : l_x]$ (για 2-D) και $y = [0 : l_y]$ (για το 3-D). Υπολογίζουν τις καθόδου ($el=ca$) και τις ανόδου($el=an$).

Εξίσωση Butler-Volmer ($A\ cm^{-2}$):

$$j_{F,el} = j_{0,el} \left[\exp\left(\frac{\alpha_{an,el} F \cdot \eta_{act,el}}{R_g T}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_{ca,el} F \cdot \eta_{act,el}}{R_g T}\right) \right] \quad (40)$$

με $\alpha_{an,el} = 1.5$ και $\alpha_{ca,el} = 0.5$

Πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής ανόδου ($A\ cm^{-2}$):

$$j_{0,an} = k_{H_2} \exp\left(-\frac{E_{H_2}}{R_g T}\right) \frac{(p_{H_2}(d_{an})/p_{H_2}^*)^{0.25} (p_{H_2O}(d_{an}))^{0.75}}{1 + (p_{H_2}(d_{an})/p_{H_2}^*)^{0.5}} \quad p \text{ σε atm} \quad (41)$$

$$\text{με } p_{H_2}^* = \frac{A_{H_2} \Gamma^2 \sqrt{2\pi \cdot R_g \cdot T \cdot MW_{H_2}}}{10 \cdot \gamma_0} \exp(-E_{H_2}^{des}/R_g T) \quad \text{σε atm} \quad (42)$$

με $A_{H_2} = 5.59E+19\ cm^2\ mol^{-1}\ s^{-1}$, $\Gamma = 2.6E+9\ mol\ cm^{-2}$, $E_{H_2}^{des} = 88120\ J\ mol^{-1}$, $\gamma_0 = 0.01$, $k_{H_2} = 207000\ A\ cm^{-2}$, $E_{H_2} = 87800\ J\ mol^{-1}$

Πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής καθόδου ($A\ cm^{-2}$):

$$j_{0,ca} = -k_{O_2} \exp\left(-\frac{E_{O_2}}{R_g T}\right) \frac{(p_{O_2}(d_{ca})/p_{O_2}^*)^{0.25}}{1 + (p_{O_2}(d_{ca})/p_{O_2}^*)^{0.5}} \quad p \text{ σε atm} \quad (43)$$

$$\text{με } p_{O_2}^* = A_{O_2} \exp(-E_{O_2}^{des}/R_g T) \quad \text{σε atm} \quad (44)$$

με $A_{O_2} = 4.9E+8\ atm$, $E_{O_2}^{des} = 200000\ J\ mol^{-1}$, $k_{O_2} = 51900\ A\ cm^{-2}$, $E_{O_2} = 88600\ J\ mol^{-1}$

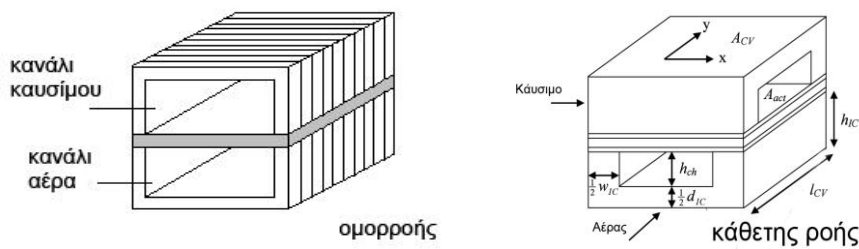
Κεφάλαιο 3

ΘΕΡΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ

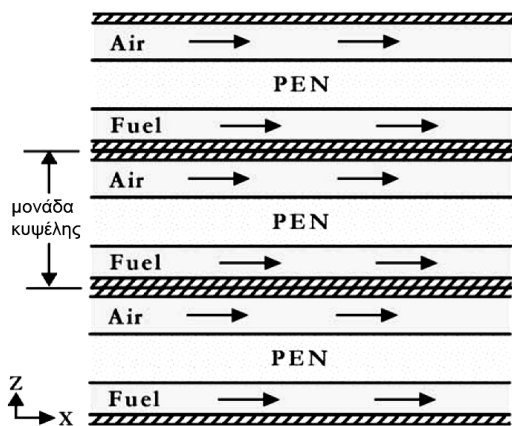
3.1 Περιγραφή θερμικού μοντέλου

Το θερμικό μοντέλο που αναπτύχθηκε στο προγραμματιστικό περιβάλλον gProms περιγράφει την θερμοκρασιακή κατανομή στη μεμβράνη του ηλεκτρολύτη (μαζί με τα ηλεκτρόδια) αλλά και στα υπόλοιπα στοιχεία (αέρια, διπολική πλάκα) της κυψέλης καυσίμου στερεού οξειδίου. Η περιγραφή θα γίνει μονοδιάστατα στην κατεύθυνση x αν και θα αναφέρεται ως δισδιάστατο μοντέλο αφού θα υφίσταται και η μεταβολή των συγκεντρώσεων κατά z . Αντίστοιχα η περιγραφή σε δισδιάστατη κατανομή θα εξεταστεί κατά τις διευθύνσεις x και y που σε αυτή τη περίπτωση θα αναφέρεται ως τρισδιάστατη μελέτη. Παρακάτω θα εξεταστεί η γενική περίπτωση εξισώσεων που θα υπάρχει η δυνατότητα να περιγραφεί η λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου σε ομορροή, αντιρροή (2D) και σε κάθετη ροή (3D) (σχήμα 3.1).

Για το σκοπό της μοντελοποίησης θεωρείται ότι ο ηλεκτρολύτης μαζί με τα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου θα βρίσκονται σε ισοθερμοκρασιακή ισορροπία. **Η σύνθεση αυτή από το σημείο αυτό θα αναφέρεται ως PEN (positive electrode – electrolyte – negative electrode) για λόγους συντομίας και ευανάγνωσης. Επίσης στο μοντέλο αυτό έχει γίνει διαχωρισμός του στερεού σε pen και σε στερεό διασυνδέσεως όπως γίνεται στις πιο πρόσφατες μελέτες [63].** Στη δισδιάστατη προσέγγιση λόγω της ομορροής κατά x , δεν χρειάζεται να εξεταστεί όλο το κελί παρά μόνο ένα κανάλι αφού κατά y δεν υφίστανται θερμικές απώλειες. Αυτό προκύπτει διότι στην ομορροή και αντιρροή λόγω του μικρού πλάτους του κελιού δεν υφίσταται μεταβολή της θερμοκρασίας κατά y με αποτέλεσμα κάθε κανάλι να έχει σε κάθε θέση x την ίδια θερμοκρασία. Στα ακριανά κανάλια όπως και στην άνω και κάτω επιφάνεια θεωρείται ότι υπάρχει θερμική μόνωση.



Σχήμα 3.1: Στη περίπτωση της ομορροής το καύσιμο και ο αέρας κατευθύνονται προς την ίδια διεύθυνση ενώ στη περίπτωση της κάθετης ροής το καύσιμο κατευθύνεται κατά x και ο αέρας κάθετα στη διεύθυνση y [72].



Σχήμα 3.2: Η γεωμετρία της κυψέλης επαναλαμβάνεται, όπου το PEN έχει αντικαταστήσει τον ηλεκτρολύτη και τα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου (εδώ περίπτωση ομορροής) [16].

Η γεωμετρία επαναλαμβάνεται με την διπολική πλάκα να ακολουθεί το αέριο καύσιμο το οποίο ακολουθεί τον ηλεκτρολύτη με τα ηλεκτρόδια τα οποία συναντούν το κανάλι με το οξειδωτικό. Αυτό με τη σειρά του συναντά και πάλι την διπολική πλάκα (σχήμα 3.2).

3.2 Εξισώσεις ενέργειας

Στη κυψέλη καυσίμου, οι κατανομές του τοπικού ρεύματος και της θερμοκρασίας είναι στενά εξαρτημένες. Για τη μελέτη των θερμικών φαινομένων απαιτούνται βασικές γνώσεις μετάδοσης θερμότητας [47].

Η θερμοκρασία στο κελί αυξάνεται λόγω: των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, των ηλεκτρικών αντιστάσεων, από τη χημικότητα του καυσίμου στην άνοδο, από τη μετάδοση θερμότητας λόγω συναγωγής μεταξύ των στερεών στοιχείων του κελιού και των αερίων που έρχεται σε επαφή (καύσιμο, αέρας) και τη μετάδοση θερμότητας μέσω της αγωγής των μορίων των στερεών.

Θεωρείται στη διπολική πλάκα και στο PEN η ισχύς του νόμου Fourier για την θερμική αγωγιμότητα μεταξύ των μορίων του. Στα αέρια ισχύει ο νόμος για την συναγωγή κατά τη κατεύθυνση x και για τη μετάδοση της θερμότητας από τα αέρια προς τα στερεά μέρη [50], [51]. Λόγω των μεγάλων θερμοκρασιών που

αναπτύσσονται σε μια κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου **συμπεριλαμβάνεται στους ενεργειακούς υπολογισμούς και η θερμότητα που μεταφέρεται διαμέσου ακτινοβολίας** μεταξύ του PEN και της διπολικής πλάκας. Επίσης θεωρείται ότι δεν υφίστανται απώλειες θερμότητας μεταξύ των τοίχων δηλαδή των στερεών ορίων [53].

Οι εξισώσεις, που δίνονται στο πίνακα 3.1, **περιγράφουν τα τέσσερα ενεργειακά ισοζύγια σε κάθε στοιχείο του κελιού**. Οι βασικές εξισώσεις [48] έχουν επεκταθεί λαμβάνοντας υπόψη ότι οι πυκνότητες, οι θερμοχωρητικότητες και οι ταχύτητες (η ταχύτητα εξαρτάται από την μαζική παροχή και έμμεσα από το νόμο των ιδανικών αερίων μέσω της πυκνότητας) των μειγμάτων στην άνοδο και κάθοδο εξαρτώνται από την θερμοκρασιακή κατανομή. Οι θερμοχωρητικότητες υπολογίζονται από την εξίσωση Shomate [49].

Πίνακας 3.1: Εξισώσεις ενεργειακού ισοζυγίου [27], [47], [48] στην γενική μορφή για κάθε στοιχείο της κυψέλης συμβολίζοντας με ρ_{an} το στερεό της μεμβράνης (ηλεκτρολύτης) με τα ηλεκτρόδια, με I τη διπολική πλάκα, με a_n το μείγμα της ανόδου (κάυσιμο) και με c_a το μείγμα της καθόδου (αέρας). Μαζί με τις βασικές εξισώσεις παρατίθενται οι οριακές συνθήκες μαζί με τις αρχικές συνθήκες.

Ενεργειακό ισοζύγιο ($\text{KJ s}^{-1} \text{m}^{-3}$) στο κανάλι του καυσίμου:

$$\frac{\partial(\rho_{an}e_{an})}{\partial t} = -\frac{\partial(u_{an}\rho_{an}h_{an})}{\partial x} + K_{an,PEN}(T_{PEN} - T_{an})\frac{1}{H_{an}} + K_{an,I}(T_I - T_{an})\frac{1}{H_{an}} - \sum_{i=H_2,H_2O} v_i \dot{N}_{TPB} h_i \frac{W_{an}}{A_{an}} \quad (45)$$

$$x \in (0, l_x], \quad t \in (0, t_H]$$

Ο.Σ.:

$$\left. \frac{\partial T_{an}}{\partial t} \right|_{x=0} = a_{temp,an} \cdot sto \quad t \in (0, t_H], \quad \text{με } a_{temp,an} \text{ ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας ανόδου} \quad (46)$$

$$\text{Α.Σ.: } T_{an}(0 : l_x) = T_{an}^{in}$$

Ενεργειακό ισοζύγιο ($\text{KJ s}^{-1} \text{m}^{-3}$) στο κανάλι του αέρα:

$$\frac{\partial(\rho_{ca}e_{ca})}{\partial t} = -\frac{\partial(u_{ca}\rho_{ca}h_{ca})}{\partial t} + K_{ca,PEN}(T_{PEN} - T_{ca})\frac{1}{H_{ca}} + K_{ca,I}(T_I - T_{ca})\frac{1}{H_{ca}} - v_{O_2} \dot{N}_{TPB} h_{O_2} \frac{W_{ca}}{A_{ca}} \quad (47)$$

$$x \in (0, l_i), \quad t \in (0, t_H] \quad , \quad \text{όπου } i=x \text{ για ομορροή, } i=-x \text{ για αντιρροή και } i=y \text{ για κάθετη ροή}$$

Ο.Σ.:

$$\left. \frac{\partial T_{ca}}{\partial t} \right|_{x/y=0} = a_{temp,ca} \cdot sto \quad t \in (0, t_H], \quad \text{με } a_{temp,ca} \text{ ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας καθόδου} \quad (48)$$

$$\text{Α.Σ.: } T_{ca}(0 : l_i) = T_{ca}^{in}$$

Ενεργειακό ισοζύγιο ($\text{KJ s}^{-1} \text{m}^{-3}$) στο PEN:

$$\rho_{PEN} c_{PEN} \frac{\partial T_{PEN}}{\partial t} = \lambda_{PEN} \frac{\partial^2 T_{PEN}}{\partial x^2} + \lambda_{PEN} \frac{\partial^2 T_{PEN}}{\partial y^2} - K_{an,PEN}(T_{PEN} - T_{an})\frac{1}{d_{PEN}} - K_{ca,PEN}(T_{PEN} - T_{ca})\frac{1}{d_{PEN}}$$

$$+ \left[\frac{\sigma(T_I^4 - T_{PEN}^4)}{1/\varepsilon_I + 1/\varepsilon_{PEN} - 1} \right] \frac{1}{d_{PEN}} + \sum_{i=H_2, H_2O} v_i \dot{Y}_{TPB} h_i \frac{W_{an}}{w_{an} d_{PEN}} + v_{O_2} h_{O_2} \dot{Y}_{TPB} \frac{W_{an}}{w_{an} d_{PEN}} - jE_{cell} \frac{W_{an}}{w_{an} d_{PEN}} \quad (49)$$

για $x \in (0, l_x)$ και $y \in (0, l_y)$, $t \in (0, t_H]$

Ο.Σ.:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_{PEN}}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0 \text{ και } \frac{\partial T_{PEN}}{\partial x} \Big|_{x=l_x} = 0 \text{ για } t \in (0, t_H], \text{ για } y \in (0, l_y), \\ \frac{\partial T_{PEN}}{\partial y} \Big|_{y=0} = 0 \text{ και } \frac{\partial T_{PEN}}{\partial y} \Big|_{y=l_y} = 0 \text{ για } t \in (0, t_H], \text{ για } x \in [0, l_x] \end{aligned} \quad (50)$$

Α.Σ.: $T_{PEN}(t=0) = T_{an}^{in}$ για $x \in (0, l_x)$ και $y \in (0, l_y)$

Συνέχεια πίνακα 3.1

Ενεργειακό ισοζύγιο ($KJ s^{-1} m^{-3}$) στο στερεό διασυνδέσεως:

$$\rho_I c_{P_I} \frac{\partial T_I}{\partial t} = \lambda_I \frac{\partial^2 T_I}{\partial x^2} + \lambda_I \frac{\partial^2 T_I}{\partial y^2} - K_{an,I} (T_I - T_{an}) \frac{1}{d_I} - K_{ca,I} (T_I - T_{ca}) \frac{1}{d_I} - \left[\frac{\sigma(T_I^4 - T_{PEN}^4)}{1/\varepsilon_I + 1/\varepsilon_{PEN} - 1} \right] \frac{1}{d_I} \quad (51)$$

για $x \in (0, l_x)$ και $y \in (0, l_y)$, $t \in (0, t_H]$

Ο.Σ.:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_I}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0 \text{ και } \frac{\partial T_I}{\partial x} \Big|_{x=l_x} = 0 \text{ για } t \in (0, t_H], \text{ για } y \in (0, l_y), \\ \frac{\partial T_I}{\partial y} \Big|_{y=0} = 0 \text{ και } \frac{\partial T_I}{\partial y} \Big|_{y=l_y} = 0 \text{ για } t \in (0, t_H], \text{ για } x \in [0, l_x] \end{aligned} \quad (52)$$

Α.Σ.: $T_I(t=0) = T_{an}^{in}$ για $x \in (0, l_x)$ και $y \in (0, l_y)$

Εσωτερική ενέργεια της ροής των αερίων:

$$e_{ch} = h_{ch} - \frac{P_{ch}}{\rho_{ch}} \text{ με } ch \in \{an, ca\} \quad (53)$$

Επίσης σημειώνεται ότι η συμπεριφορά των αερίων θεωρείται ως αυτή των ιδανικών αερίων.

Στη περίπτωση της μελέτης της θερμοκρασιακής κατανομής στις δύο και στις τρεις διαστάσεις τροφοδοτείται το κανάλι καυσίμου με καθαρό υδρογόνο και υδρατμό χωρίς να μελετάται η περίπτωση με αναμόρφωση καυσίμου. Στη κάθοδο παρέχεται αέρας.

Στις εξισώσεις, έχει θεωρηθεί ότι η οξειδωση του υδρογόνου γίνεται πάνω στη δομή του PEN [50] για αυτό ο όρος που αφορά την ενθαλπία αντίδρασης θα είναι στο ισοζύγιο του ηλεκτρολύτη με τα ηλεκτρόδια.

Τέλος ως παραμέτρους εξόδου του συστήματος της κυψέλης καυσίμου συνήθως υιοθετούνται η πυκνότητα ισχύος και ο βαθμός απόδοσης του καυσίμου (πίνακας 3.2). Οι βαθμοί εκμεταλλεύσεως του καυσίμου και του

Πίνακας 3.2: Παράγοντες απόδοσης του μοντέλου

Ηλεκτρική Ισχύς (σε W):

$$P_{SOFC} = \bar{j} A_{cell} \cdot E_{cell} \quad (54)$$

Θερμική ισχύς καυσίμου (σε W):

$$P_{th, fuel} = x_{H_2, in} LHV_{H_2}^0 N_{an, in}^0 \quad (55)$$

Βαθμός απόδοσης καυσίμου:

$$e_{SOFC} = \frac{P_{SOFC}}{P_{th, fuel}} \quad (56)$$

οξυγόνου που δίνονται από τις εξισώσεις 19 και 20 αντίστοιχα δίνονται ως είσοδοι στο σύστημα και με τις προηγούμενες παραμέτρους καταδεικνύουν την απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου.

3.3 Συντελεστές μεταφοράς θερμότητας

Οι συντελεστές της μεταφοράς θερμότητας (εξίσωση 57) μεταξύ των αέριων καναλιών και των στερεών υπολογίζονται στον πίνακα 3.3 χρησιμοποιώντας τον αριθμό Nusselt (Nu μια κοινή υπόθεση είναι ότι θεωρώντας συνθήκες στρωτής ροής ο αριθμός Nusselt είναι ανεξάρτητος από τον Reynolds) και υπολογίζοντας την υδραυλική διάμετρο των καναλιών[54]. Στη περίπτωση των SOFC για τις γεωμετρίες που εξετάζονται ο συντελεστής Nu παίρνει τη τιμή 3.09 [56].

Οι θερμικές αγωγιμότητες των αερίων μειγμάτων υπολογίζονται από τη μέθοδο των Mason και Saxena, όπου αργότερα τελειοποιήθηκε από τον Brokaw [26], [55]. Η μέθοδος αυτή **βασίζεται σε προσεγγίσεις στην πλήρη κινητική θεωρία** και εκφράζει τη θερμική αγωγιμότητα ενός μίγματος ως άθροισμα δύο συνεισφορών: ενός όρου που περιέχει τις συνεισφορές μετακίνησης, της θερμικής αγωγιμότητας των καθαρών συστατικών που υπολογίζονται από τα ιξώδη και ενός όρου που περιέχει τις συνεισφορές εσωτερικής ενέργειας της θερμικής αγωγιμότητας των καθαρών συστατικών [55].

Ο υπολογισμός των θερμικών αγωγιμοτήτων του μίγματος των αερίων απαιτεί τον υπολογισμό κάθε στοιχείου και του ιξώδους σε κάθε θέση. Για να υπολογιστεί η θερμική αγωγιμότητα και το ιξώδες κάθε στοιχείου, χρησιμοποιούνται οι εξισώσεις του πίνακα 3.4 και τον αντίστοιχο πίνακα 3.5 με τις μοριακές μάζες και τις παραμέτρους Lennard-Jones για κάθε στοιχείο όπως προκύπτει από την βιβλιογραφία [55]. Οι μοριακές μάζες προκύπτουν από το γινόμενο του μοριακού βάρους (Kg mol^{-1}) με το τον αριθμό $\text{amu}=1.66054 \cdot 10^{-27}$.

Πίνακας 3.5: Παράμετροι Lennard-Jones, μάζες και μοριακά βάρη των στοιχείων των μειγμάτων:

Στοιχείο	σ (10^{-9} m)	$\varepsilon/k_B(K)$	m (10^{-26} kg)	M (Kg/Kmol)
H ₂	0.2827	59.7	0.335	2.016
O ₂	0.3467	106.7	5.312	32.00
H ₂ O	0.2641	809.1	2.99	18.016
N ₂	0.3798	71.4	4.651	28.16

Πίνακας 3.3 : Εξισώσεις υπολογισμού των συντελεστών μετάδοσης της θερμότητας και των θερμικών αγωγιμοτήτων[55] των αερίων. Όλες οι εξισώσεις και οι μεταβλητές είναι διαμερισμένες σε κλειστό πεδίο ορισμού $x = [0, l_x]$ για το 2-D και $x = [0, l_x]$, $y : [0, l_y]$ για το 3-D. Το a_n αναφέρεται στη κάθοδο, το c_a στη κάθοδο, το p_{en} για τη μεμβράνη με τα ηλεκτρόδια και το I για την διπολική πλάκα. Ο δείκτης mix αναφέρεται στο μείγμα των αερίων στην άνοδο στο καύσιμο και στη κάθοδο στον αέρα αντίστοιχα για κάθε θερμική αγωγιμότητα.

Συντελεστές μετάδοσης τη θερμότητας σε ($W m^{-2} K^{-1}$) και υδραυλικές διαμέτροι σε m [47]:

$$K_{an,I} = K_{an,PEN} = Nu \frac{\lambda_{an}}{d_{H,an}} \quad d_{H,an} = \frac{2w_{an}H_{an}}{w_{an} + H_{an}} \quad (57)$$

$$K_{ca,I} = K_{ca,PEN} = Nu \frac{\lambda_{ca}}{d_{H,ca}} \quad d_{H,ca} = \frac{2w_{ca}H_{ca}}{w_{ca} + H_{ca}}$$

Θερμική αγωγιμότητα μείγματος (σε $mW m^{-1}K^{-1}$) [55]:

$$\lambda_{mix} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i \lambda'_i}{\sum_{j=1}^N x_j C_{ij}} + \sum_{i=1}^N \frac{x_i \lambda''_i}{\sum_{j=1}^N x_j A_{ij}} \quad (58)$$

Οι όροι των συνεισφορών μετακίνησης και εσωτερικής ενέργειας

$$\lambda'_i = \frac{2.5\eta_i(1.5R)}{M_i} \quad \lambda''_i = \lambda_i - \lambda'_i \quad A_{ij} = \frac{[1 + (\lambda'_i/\lambda'_j)^{1/2}(M_i/M_j)^{1/4}]^2}{2\sqrt{2}[1 + (M_i/M_j)]^{1/2}}$$

$$C_{ij} = A_{ij} \left[1 + 2.41 \frac{(M_i - M_j)(M_i - 0.142M_j)}{(M_i + M_j)^2} \right]$$

Το ανηγμένο ολοκλήρωμα Ω^* και η ανηγμένη θερμοκρασία T^* :

$$\Omega^*(T^*) = 1.16145(T^*)^{-0.14874} + 0.52487e^{-0.7732T^*} + 2.16178 * e^{-2.43787T^*} - 6.435 \cdot 10^{-4} (T^*)^{0.14874} \sin[18.0323(T^*)^{-0.7683} - 7.2371]$$

$$T^* = T/(\varepsilon/k_B)$$

Πίνακας 3.4: Εξισώσεις υπολογισμού των θερμικών συναγωγιμοτήτων [55], του ιξώδους [55] κάθε στοιχείου (H_2, H_2O, N_2 για την άνοδο και O_2, N_2 για τη κάθοδο) και του αριθμού Reynolds. Όλες οι μεταβλητές είναι διανεμημένες στο κλειστό πεδίο ορισμού $x = [0, l_x]$ για το 2-D και $x = [0, l_x], y = [0, l_y]$ για το 3-D.

Εξίσωση υπολογισμού της θερμικής αγωγιμότητας για κάθε συστατικό i των ρευμάτων καυσίμου και αέρα σε ($mW m^{-1}K^{-1}$) [55]:

$$\frac{\lambda_i M_i}{\eta_i C v_i} = 1.32 + \frac{1.77}{(C v_i / R)} \quad (59)$$

Υπολογισμός ιξώδους (σε $\mu Pa \cdot s$) για κάθε συστατικό του μείγματος σε αέρα και καύσιμο [55]:

$$\eta_i = \frac{5}{16} \left[\frac{m_i k_B T}{\pi} \right]^{1/2} \frac{1}{\sigma_i^2 \Omega^*(T^*)} \quad (60)$$

Ιξώδες μείγματος [55] (σε $\mu Pa \cdot s$):

$$\eta_{mix, ch} = \frac{\sum_i^N x_i \eta_i}{\sum_i^N x_i \Phi_{ij}} \quad \text{με } ch \in \{an, ca\} \quad (61)$$

Παράμετρος του Wilke [55] για τον υπολογισμό του ιξώδους του μείγματος:

$$\Phi_{ij} = \frac{\left[1 + (\eta_i / \eta_j)^{1/2} (M_j / M_i)^{1/4} \right]^2}{2\sqrt{2} \left[1 + (M_i / M_j) \right]^{1/2}} \quad (62)$$

Αριθμός Reynolds:

$$Re_{ch} = \frac{\rho_{ch} u_{ch} d_{H, ch}}{\eta_{mix, ch}} \quad ch \in \{an, ca\} \quad (63)$$

Κεφάλαιο 4

ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΚΥΨΕΛΗΣ

4.1 Θέρμανση του κελιού

Στην θέρμανση του κελιού δεν υφίσταται φορτίο, ώστε το κελί να είναι σε ανοιχτό κύκλωμα και να τροφοδοτείται με θερμό καύσιμο στην πλευρά της ανόδου και θερμό αέρα στην πλευρά της καθόδου. Μέσα στο κελί δεν γίνεται καμία ηλεκτροχημική αντίδραση και δεν αλλάζει η αρχική σύσταση του καυσίμου και του αέρα καθώς τα αέρια ταξιδεύουν κατά μήκος των καναλιών. Μέσα στα κανάλια δεν υφίσταται πτώση πίεσης και η τιμή της παραμένει σταθερή ίση με την πίεση λειτουργίας. Σε αντίθεση με άλλα μοντέλα στο μοντέλο που έχει κατασκευαστεί οι θερμοχωρητικότητες, τα ιξώδη, οι θερμικές αγωγιμότητες, η ταχύτητα των αερίων και κατά επέκταση οι συντελεστές μετάδοσης της θερμότητας των αερίων μειγμάτων είναι συναρτήσεις της εκάστοτε θερμοκρασίας σε κάθε θέση του κελιού μέσα στον χρόνο.

Η πρώτη έκδοση του υπολογιστικού μοντέλου κατασκευάστηκε και ολοκληρώθηκε τον Σεπτέμβριο του 2010. Το μοντέλο αυτό βασίζεται: στις εξισώσεις των ισοζυγίων μάζας (πίνακας 2.1) στα κανάλια και στις ενεργειακές εξισώσεις (πίνακας 3.1 και πίνακες 3.3, 3.4 για τους συντελεστές μεταφοράς). **Οι εξισώσεις αυτές έχουν απλοποιηθεί καθώς δεν υπάρχουν φαινόμενα διάχυσης στο πορώδες και ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.** Επομένως αγνοούνται οι όροι που αναφέρονται στις διεργασίες αυτές. Οι συστάσεις των στοιχείων των αερίων παραμένουν σταθερές κατά μήκος των καναλιών όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως.

Στο κανάλι της ανόδου παρέχεται μείγμα καυσίμου υδρογόνου με υγρασία ενώ της καθόδου χρησιμοποιείται αέρας. Καθώς εισέρχεται το ζεστό καύσιμο και ο ζεστός αέρας δημιουργούνται φαινόμενα μεταφοράς θερμότητας μεταξύ των στοιχείων της κυψέλης (ρεύμα αέρα, ρεύμα καυσίμου, στερεό καναλιών και το

PEN), αλλά και μετάδοση της θερμότητας σε κάθε στερεό διαμέσου των μορίων του.

Η μελέτη της θέρμανσης θα γίνει και θα παρουσιαστεί σε δυναμικές συνθήκες. Η μεταβολή αλλά και η τελική τιμή της θερμοκρασίας των στοιχείων της κυψέλης καυσίμου **εξαρτάται από τις παροχές στα κανάλια εισόδου και καθόδου, από την αρχική θερμοκρασία που εισέρχονται τα ρεύματα καυσίμου και αέρα και από τη σύσταση των ρευμάτων αυτών**. Λόγω των παραπάνω παραδοχών για την λειτουργία της θέρμανσης δημιουργείται ένα εύκολο υπολογιστικό πρόβλημα με μικρό αριθμό εξισώσεων συγκριτικά με το ολοκληρωμένο μοντέλο λειτουργίας της SOFC σε λειτουργία υπό φορτίο.

Το μοντέλο περιγράφει δυο περιπτώσεις θέρμανσης: **μιας επίπεδης SOFC για ομορροή και μιας περίπτωσης για κάθετη ροή** ενώ με μικρές αλλαγές υπάρχει και η δυνατότητα περιγραφής της αντίθετης ροής. Στην περίπτωση της ομορροής θεωρείται ότι κατά y δεν υφίσταται μετάδοση θερμότητας από το κεφάλαιο 3.1 και επομένως η εξέταση του μοντέλου θα γίνει κατά την διεύθυνση x . Φυσικά λόγω του μικρού αριθμού εξισώσεων στην περίπτωση της θέρμανσης

Πίνακας 4.1: Παράμετροι εισόδου, γεωμετρία του κελιού και ιδιοτητές των υλικών των στερεών.

Παράμετρος	Μονάδα	Τιμή	Παραμετρική ανάλυση	Σχόλιο
Παράμετροι λειτουργίας				
P_{op}	bar	1.013	-	Πίεση λειτουργίας στα κανάλια
$N_{an,in}$	lt min ⁻¹	3	-	Ογκομετρική παροχή εισόδου στην άνοδο
$X_{H2,in}$	-	0.97	-	Γραμμομοριακό κλάσμα Υδρογόνου
$X_{H2O,in}$	-	0.03	-	Γραμμομοριακό κλάσμα Υδρατμού (άνοδος)
$N_{ca,in}$	lt min ⁻¹	3	-	Ογκομετρική παροχή εισόδου καθόδου
$X_{O2,in}$	-	0.21	-	Γραμμομοριακό κλάσμα Οξυγόνου (κάθοδος)
$X_{N2,ca,in}$	-	0.79	-	Γραμμομοριακό κλάσμα Αζώτου (κάθοδος)
Γεωμετρία κελιού				
l_{cell}	cm	10	-	Μήκος/πλάτος κελιού
l_x	cm	10	-	Μήκος κελιού κατά x διεύθυνση (για 2-D)
l_y	cm	10	-	Μήκος κελιού κατά y διεύθυνση (για 2-D)
$d_{electrolyte}$	μm	100	-	Πάχος ηλεκτρολύτη
d_{an}	μm	50	-	Πάχος ανόδου
d_{ca}	μm	50	-	Πάχος καθόδου
H_{an}, H_{ca}	mm	3	-	Ύψος καναλιών ανόδου και καθόδου
w_{an}, w_{ca}	mm	2	-	Πλάτος καναλιού ανόδου και καθόδου (στο κάτω μέρος του καναλιού)
Ιδιότητες υλικού				
ρ_{pen}	kg m ⁻³	5900	-	Πυκνότητα μάζας ηλεκτρολύτη μαζί με ηλεκτρόδια (pen)
ρ_l	kg m ⁻³	8000	-	Πυκνότητα μάζας στερεού καναλιών

ϵ_{pen}	-	0.8	-	Συντελεστής ακτινοβολίας pen
ϵ_l	-	0.1	-	Συντελεστής ακτινοβολίας στερεού καναλιών
$C_{p_{pen}}$	$\text{kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$	0.4	-	Θερμοχωρητικότητα pen
C_{p_l}	$\text{kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$	0.5	-	Θερμοχωρητικότητα στερεού καναλιών
λ_{pen}	$\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$	2	-	Θερμική αγωγιμότητα pen
λ_l	$\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$	25	-	Θερμική αγωγιμότητα στερεού καναλιών

είναι εφικτό να γίνει και η διαμέριση των εξισώσεων και μεταβλητών κατά την διεύθυνση y όπου θα προκύψουν τα ίδια αποτελέσματα.

Το απλοποιημένο μοντέλο χρησιμοποιεί τη μέθοδο των πεπερασμένων διαφορών στη κατεύθυνση x (όμοια και για διάσταση y για την περίπτωση της κάθετης ροής). **Ως παράμετροι εισόδου δίνονται η γεωμετρία του κελιού, οι παροχές στην είσοδο σε κάθε κανάλι, η πίεση λειτουργίας και οι συστάσεις των αερίων ρευμάτων στην είσοδο.** Τα χαρακτηριστικά της γεωμετρίας του κελιού και οι τιμές των παραμέτρων λειτουργίας δίνονται στο πίνακα 4.1.

Οι ιδιότητες των υλικών του κελιού βασίζονται σε μέσες τιμές που βρίσκονται στη βιβλιογραφία [50, 51, 52, 53, 56, 57, 58, 21]. Οι συντελεστές εκπομπής για κάθε υλικό εξετάζονται για τυπικά κεραμικά υλικά στη περίπτωση του PEN και για ανοξείδωτο ατσάλι στη περίπτωση του στερεού διασυνδέσεως. **Η συμπεριφορά των αερίων θεωρείται ως αυτή των ιδανικών αερίων.**

Στη περίπτωση της ομορροής το σώμα της κυψέλης βρίσκεται σε θερμική ισορροπία 293 K. Στη αρχική περίπτωση παρέχεται στην άνοδο θερμό μείγμα καυσίμου με 97% H_2 και 3 % H_2O , θερμοκρασίας 973 K και στη κάθοδο θερμός αέρας ίδιας θερμοκρασίας. Οι παροχές στην είσοδο είναι 3 L min^{-1} και για τα δύο ρεύματα.

Στα παρακάτω διαγράμματα και πίνακες παρατίθενται οι παράμετροι εξόδου που περιγράφουν τους συντελεστές μετάδοσης της θερμότητας και τις φυσικές ιδιοότητες των αερίων μιγμάτων που προκύπτουν ως έξοδοι μέσα από την μοντελοποίηση του κελιού. Αυτά συγκρίνονται με την βιβλιογραφία. Η σύγκριση θα γίνει με την βάση δεδομένων του NIST Chemistry WebBook.

Συγκρίνοντας τις τιμές στον πίνακα 4.2 παρατηρείται ότι στις θερμοχωρητικότητες υπό σταθερό όγκο μεταξύ βιβλιογραφίας και υπολογισμού δεν υπάρχουν διαφορές, μάλιστα η μεγαλύτερη διαφορά είναι της τάξεως του 1%. Από τον πίνακα 4.3 διακρίνεται ότι και τα ιξώδη δεν έχουν μεγάλη διαφορά μοντέλου και βιβλιογραφίας. Κάποιες μικρές διαφορές παρατηρούνται στις θερμικές αγωγιμότητες των αερίων. Συγκεκριμένα, στον υδρατμό υπάρχει σχετικό σφάλμα 20 % .

Πίνακας 4.2 : Θερμοχωρητικότητες των αερίων ($\text{H}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2$) υπολογισμένες από την πλατφόρμα μοντελοποίησης του gProms και σύγκριση αυτών με την βάση δεδομένων του NIST Chemistry WebBook [49].

Θερμοκρασίες (K)	NIST	gPROMS	Θερμοκρασίες (K)	NIST	gPROMS
600	29.33	29.32	600	32.1	32.32
700	29.46	29.43	700	33.01	32.96
800	29.65	29.76	800	33.74	33.53
900	29.9	30.1	900	34.36	34.04
1000	30.22	30.43	1000	34.87	34.49

Υδρατμός			Άζωτο		
Θερμοκρασίες (K)	NIST	gPROMS	Θερμοκρασίες (K)	NIST	gPROMS
600	36.5	36.3	600	30.125	30.11
700	37.5	37.46	700	30.75	30.76
800	38.7	38.7	800	31.44	31.45
900	40	39.98	900	32.1	31.12
1000	41.3	41.27	1000	32.7	32.69

Μονάδες $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

Πίνακας 4.3 : Ιξώδη των αερίων ($\text{H}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2$) υπολογισμένα από την πλατφόρμα μοντελοποίησης του gProms και σύγκριση αυτών με την βάση δεδομένων του NIST Chemistry WebBook [49].

Υδρογόνο			Οξυγόνο		
Θερμοκρασίες (K)	NIST	gPROMS	Θερμοκρασίες (K)	NIST	gPROMS
600	14.34	14.1	600	34.67	34.0
700	15.9	15.6	700	38.6	37.8
800	17.44	17.03	800	42.33	41.2
900	18.9	18.38	900	45.8	44.6
1000	20.297	19.65	1000	49.15	47.7

Υδρατμός			Άζωτο		
Θερμοκρασίες (K)	NIST	gPROMS	Θερμοκρασίες (K)	NIST	gPROMS
600	21.4	22.4	600	29.6	28.3
700	25.6	26.4	700	32.9	31.4
800	29.67	30.2	800	35.92	34.2
900	33.67	34.1	900	38.8	37.02
1000	37.6	37.8	1000	41.55	39.54

Μονάδες $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$

Πίνακας 4.4 : Θερμικές αγωγιμότητες αερίων ($\text{H}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2$) υπολογισμένες από την πλατφόρμα μοντελοποίησης του gProms συγκρίνονται με την βάση δεδομένων του NIST Chemistry WebBook [49].

Υδρογόνο	Οξυγόνο
----------	---------

Θερμοκρασίες (K)			Θερμοκρασίες (K)		
NIST	gPROMS		NIST	gPROMS	
600	0.328	0.292	600	0.0507	0.0493
700	0.376	0.329	700	0.0585	0.0556
800	0.425	0.361	800	0.0659	0.0618
900	0.47	0.394	900	0.073	0.068
1000	0.525	0.425	1000	0.0797	0.073

Υδρατμός			Άζωτο		
Θερμοκρασίες (K)	NIST	gPROMS	Θερμοκρασίες (K)	NIST	gPROMS
600	0.046	0.064	600	0.438	0.044
700	0.058	0.078	700	0.0496	0.049
800	0.07	0.092	800	0.0552	0.055
900	0.083	0.107	900	0.06	0.061
1000	0.097	0.122	1000	0.066	0.066

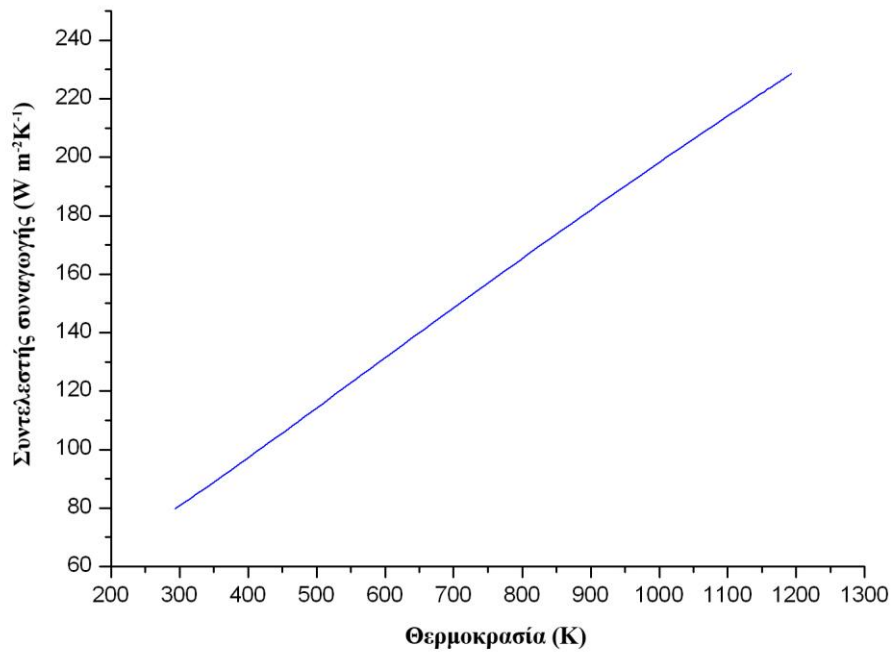
Μονάδες $W m^{-1} K^{-1}$

Από φυσικής πλευράς παρατηρείται μεγάλη διαφορά μεταξύ των θερμικών αγωγιμοτήτων των συστατικών των καναλιών της ανόδου και καθόδου με το υδρογόνο να έχει $0.425 W m^{-1} K^{-1}$ και τον υδρατμό $0.122 W m^{-1} K^{-1}$ στους 1000 K. Αντίθετα το οξυγόνο να έχει θερμική αγωγιμότητα $0.073 W m^{-1} K^{-1}$ και το άζωτο $0.066 W m^{-1} K^{-1}$ στους ίδιους βαθμούς κέλβιν. Αυτό εξηγεί και την μεγάλη διαφορά μεταξύ των συντελεστών συναγωγής μεταφοράς θερμότητας του αέριου μείγματος στην πλευρά της ανόδου και της καθόδου.

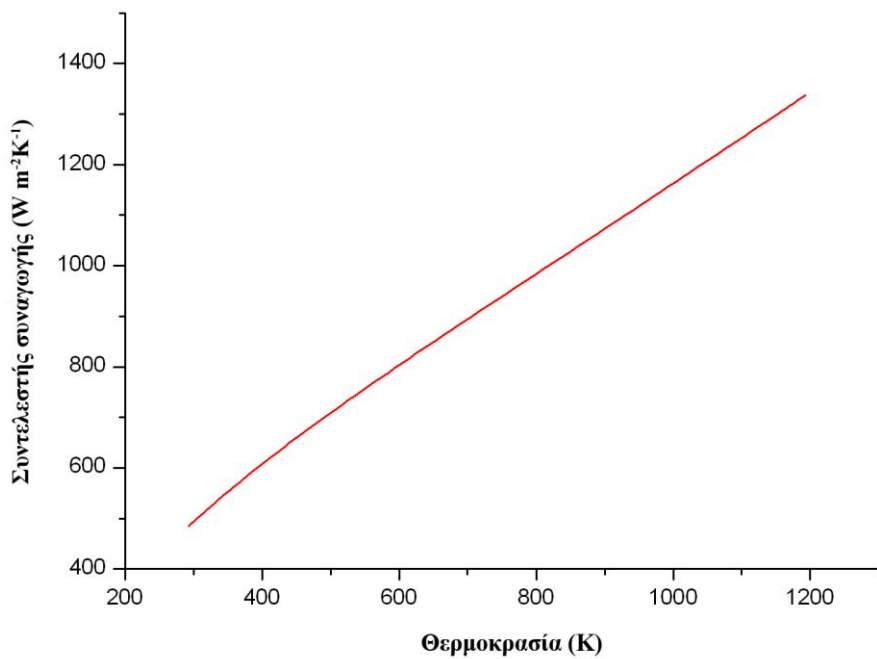
Στο σχήμα 4.1 φαίνονται οι διάφοροι συντελεστές συναγωγής μεταφοράς της θερμότητας του αέρα για κάθε θερμοκρασία μεταξύ 293 K και 1193 K, που υπολογίζονται από τις εξισώσεις 57. Ο αέρας σε θερμοκρασίες που λειτουργεί η SOFC φαίνεται να έχει συντελεστή συναγωγής μεταξύ 220 με $240 W m^{-2} K^{-1}$. Το διάγραμμα συμφωνεί απόλυτα με την βιβλιογραφία [47].

Στο σχήμα 4.2 φαίνονται οι συντελεστές συναγωγής για το μείγμα καυσίμου H_2 (97%) και H_2O (3%) να έχουν πενταπλάσια τιμή περίπου. Ήταν αναμενόμενο αφού από τις θερμικές αγωγιμότητες των κάθε αερίων το υδρογόνο και ειδικά ο υδρατμός είχαν πολύ μεγαλύτερες τιμές από το οξυγόνο και το άζωτο.

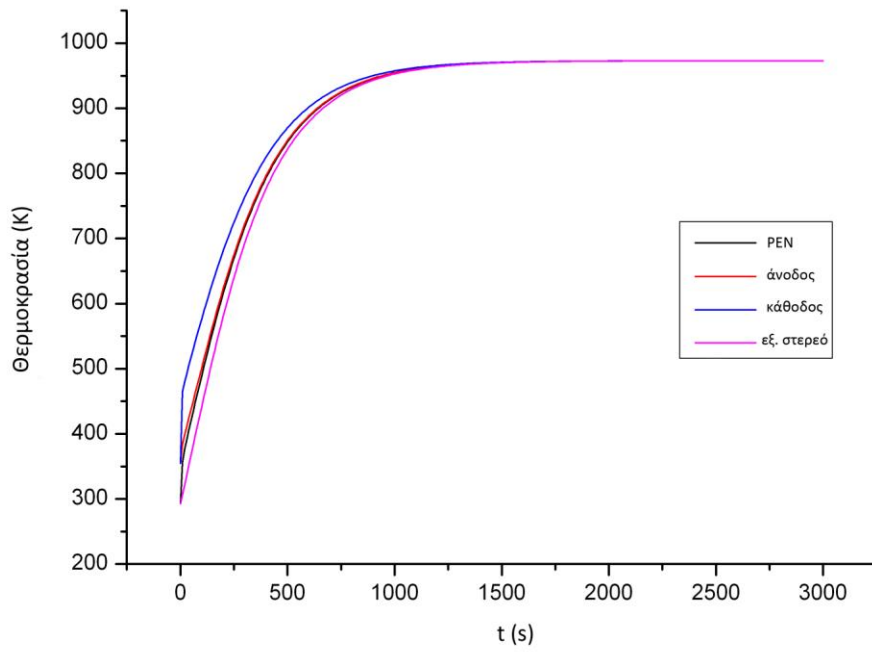
Στην περίπτωση λειτουργίας του κελιού με φορτίο κατά το μήκος του καναλιού υπάρχει κατανάλωση του υδρογόνου, οπότε μείωση αυτού και αύξηση του υδρατμού **αλλάζει η σύσταση του μείγματος, δίνοντας διαφορετικό συντελεστή αγωγιμότητας σε κάθε θέση**. Εξαρτάται λοιπόν από την θέση, την θερμοκρασία και φυσικά από τον χρόνο στην περίπτωση μη μόνιμων συνθηκών λειτουργίας. Τα ίδια ισχύουν και για το ρεύμα της καθόδου, αφού υπάρχει η κατανάλωση του οξυγόνου και η μείωση αυτού.



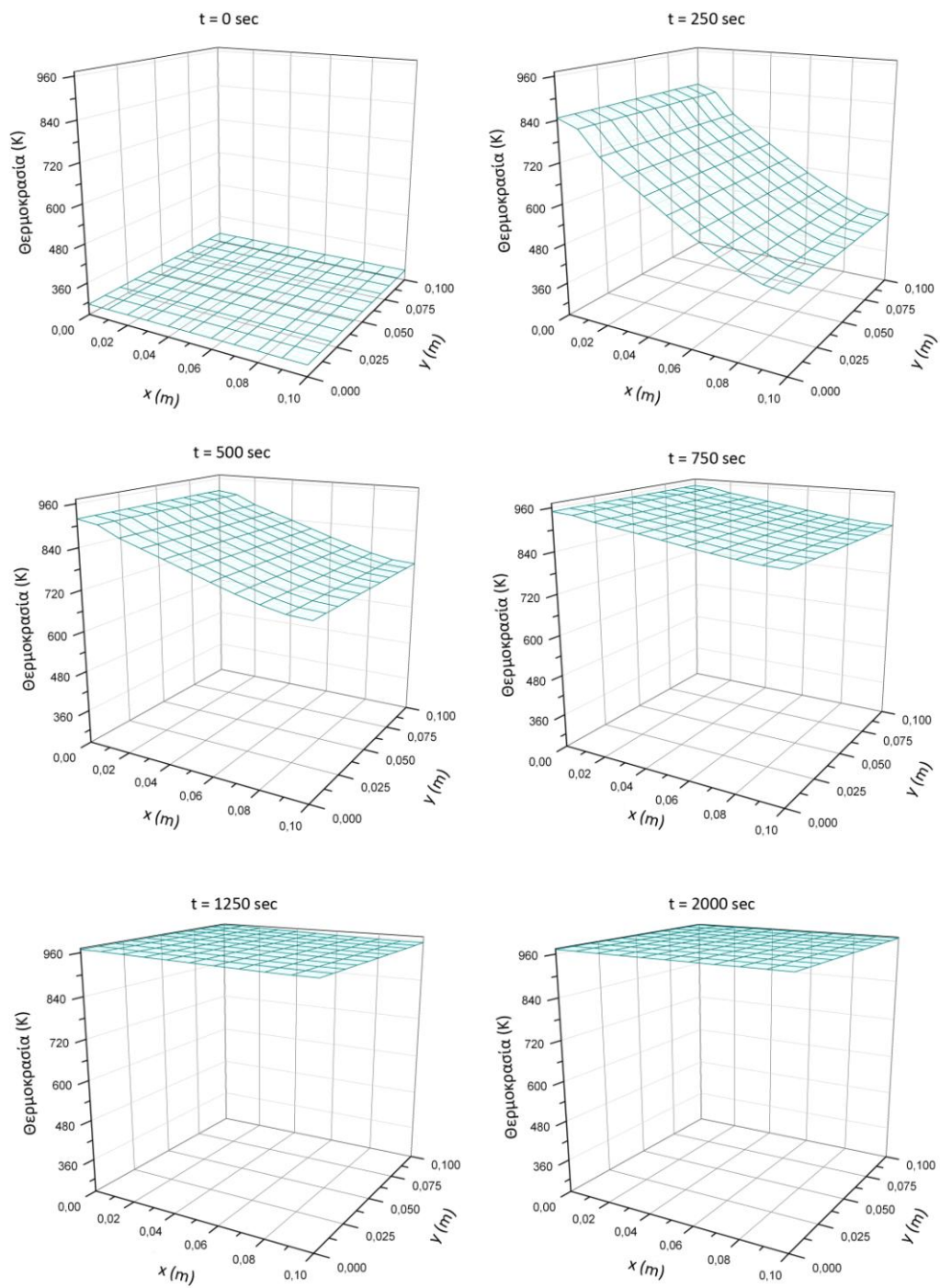
Σχήμα 4.1 : Συντελεστής συναγωγής μετάδοσης της θερμότητας του αέριου μείγματος στο κανάλι της καθόδου συναρτήσει της θερμοκρασίας.



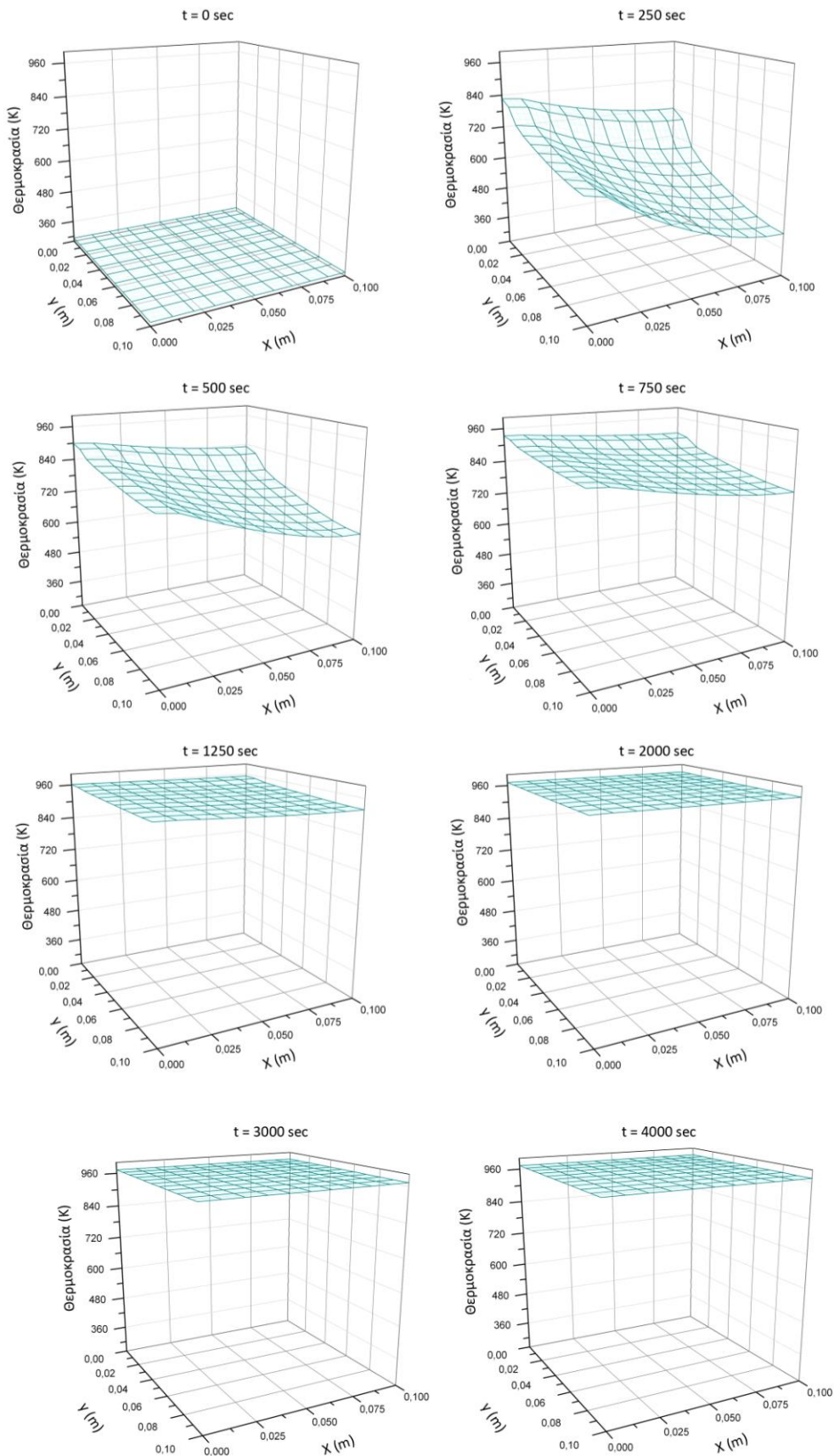
Σχήμα 4.2 : Συντελεστής συναγωγής μετάδοσης της θερμότητας του αέριου μείγματος στο κανάλι της ανόδου (97% H₂ και 3% H₂O) συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Σχήμα 4.3: Οι μέσες τιμές των θερμοκρασιών κάθε στοιχείου της κυψέλης καυσίμου συναρτήσει του χρόνου κατά τη θέρμανση του κελιού (περίπτωση ομορροής).



Σχήμα 4.4: Παρουσιάζεται η θέρμανση του κελιού σε ομορροή κατά την εξέλιξη του χρόνου. Σε κάθε χρονική στιγμή φαίνεται η θερμοκρασιακή κατανομή του rep σε τρισδιάστατη απεικόνιση.



Σχήμα 4.5 Παρουσιάζεται η θέρμανση του κελιού σε κάθετη ροή κατά την εξέλιξη του χρόνου. Σε κάθε χρονική στιγμή φαίνεται η θερμοκρασιακή κατανομή του pep σε τρισδιάστατη απεικόνιση.

Στο σχήμα 4.3 παρουσιάζονται **οι μέσες τιμές των θερμοκρασιών κάθε στοιχείου ως συναρτήσει του χρόνου κατά τη διαδικασία της θέρμανσης**. Μετά από 25 λεπτά τα αέρια ρεύματα και τα στερεά αποκτούν σταθερή θερμοκρασία ίση με αυτή των αερίων στην είσοδο 973 K. Μετά τα 17 λεπτά και τα τέσσερα στοιχεία της κυψέλης καυσίμου συγκλίνουν θερμοκρασιακά στην θερμοκρασία εισόδου των αερίων ρευμάτων.

Στο σχήμα 4.4 παρουσιάζεται η απεικόνιση της τρισδιάστατης κατανομής θερμοκρασιών στο PEN στη εξέλιξη του χρόνου. Στα 2500 δευτερόλεπτα (42 λεπτά) σε όλη την επιφάνεια του στερεού της **μεμβράνης κάθε πεπερασμένο στοιχείο έχει την ίδια θερμοκρασία**.

Στη περίπτωση της κάθετης ροής εισάγονται στη κυψέλη οι ίδιες παροχές αέρα και καυσίμου με τις ίδιες θερμοκρασίες εισόδου στα κάθετα ρεύματα. Η σύσταση του καυσίμου της εισόδου είναι ακριβώς η ίδια όπως και στη περίπτωση της ομορροής. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 4.5, όπου φαίνεται σταδιακά η ανύψωση της θερμοκρασίας σε σχέση με το χρόνο σε κάθε σημείο του PEN της SOFC.

Τον Ιανουάριο του 2011 το μοντέλο βελτιώθηκε και παρακάτω **θα εξεταστεί η θέρμανση του κελιού από την θερμοκρασία δωματίου στην θερμοκρασία εκκίνησης της λειτουργίας**. Στο μοντέλο αυτό η γεωμετρία που θα χρησιμοποιηθεί θα είναι σύμφωνα με του IEA [59]. Η γεωμετρία του κελιού φαίνεται στο πίνακα 4.5 μαζί με τις παραμέτρους εισόδου. Η παροχή θα είναι θερμό κάυσιμο στην άνοδο σύστασης 90 % H₂ και 10 % H₂O και στην κάθοδο θερμός αέρας.

Για λόγους συντομίας θα παρουσιαστεί μόνο η περίπτωση της ομορροής. Το κελί βρίσκεται σε θερμοκρασία δωματίου 300 K και τροφοδοτείται με αέρια ρεύματα σε άνοδο και κάθοδο στους 1023 K. Σύμφωνα με τον πίνακα 4.5 στις ιδιότητες υλικού θα χρησιμοποιηθεί το ίδιο υλικό για το στερεό διασυνδέσεως (διπολική πλάκα) με το υλικό του pen (κεραμικό).

Στο νέο μοντέλο, σε αντίθεση με το προηγούμενο, στην είσοδο του κελιού **η θερμοκρασία θα αποδίδεται σταδιακά και όχι ακαριαία**. Οι εξισώσεις 46 και 48 αποτελούν την καινοτομία που έχει αυτό το μοντέλο σε αντίθεση με το προηγούμενο. Η θερμοκρασία εισόδου αυξάνεται με ρυθμό 1.0 K s⁻¹. Η τιμή είναι αυθαίρετη και φυσικά θέλει περαιτέρω μελέτη. Σε κάθε περίπτωση αποτελεί μια φυσιολογικότερη προσέγγιση από την επιβολή ακαριαίας θερμοκρασίας 1023 K στην είσοδο. Στη περίπτωση της λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου φαίνεται η σπουδαιότητα αυτής της τεχνικής καθώς το μοντέλο παρουσιάζει αστάθεια δίνοντας του μια ακαριαία τιμή εισόδου στο δυναμικό πρόβλημα. Τις περισσότερες φορές παρουσιάζονται προβλήματα αρχικοποιήσεως. Το φαινόμενο αυτό θα συζητηθεί διεξοδικά στο τέλος της εργασίας.

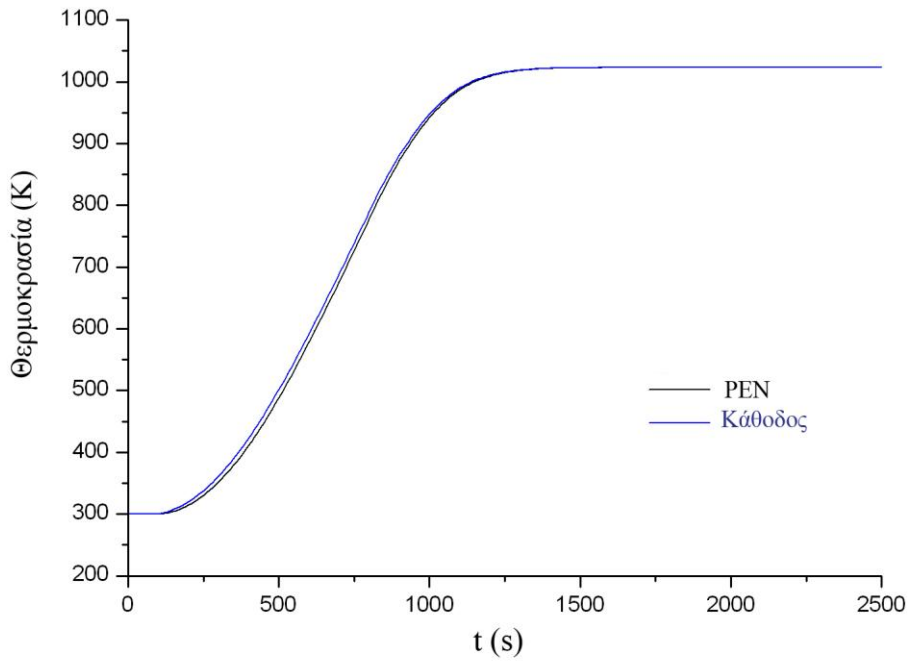
Στα 100 πρώτα δευτερόλεπτα παρέχεται καύσιμο και αέρας με παροχή 2.5 Lt min⁻¹ στους 300 K. Στα επόμενα 723 δευτερόλεπτα παρέχονται τα αέρια με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 1.0 K s⁻¹. Μετά τα 823 δευτερόλεπτα η θερμοκρασία εισόδου των αερίων παραμένει σταθερή στους 1023 K. Οι παροχές των αερίων είναι σταθερές καθ' όλη την διάρκεια των διεργασιών.

Οι θερμοκρασίες όλων των στοιχείων της κυψέλης καυσίμου όπως προκύπτει από τους υπολογισμούς, και φαίνεται στο σχήμα 4.6 για το pen και το κανάλι καθόδου, συγκλίνουν στην θερμοκρασία εισόδου των ρευμάτων ύστερα από περίπου 1400 δευτερόλεπτα (23 λεπτά). Λόγω του μεγάλου συντελεστή

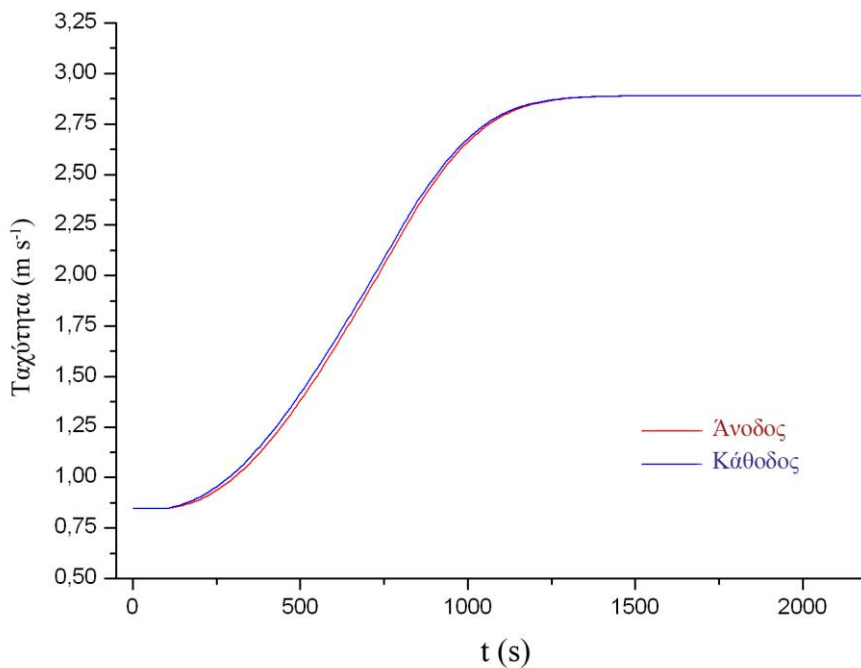
συναγωγής της ανόδου η θερμοκρασία του καυσίμου πλησιάζει αυτή του PEN. Από την άλλη στο κανάλι της καθόδου ο αέρας έχει μικρότερο συντελεστή συναγωγής και για αυτό δεν μεταφέρεται το ίδιο η θερμότητα με αποτέλεσμα κατά την διάρκεια της θέρμανσης να έχει μεγαλύτερη θερμοκρασία από την άνοδο και το PEN .

Πίνακας 4.5: Παράμετροι εισόδου, γεωμετρία του κελιού και ιδιοτητές των υλικών σύμφωνα με το IEA [59].

Παράμετρος	Μονάδα	Τιμή	Σχόλιο
P_{op}	bar	1.013	Πίεση λειτουργίας στα κανάλια
$N_{an,in}$	lt min ⁻¹	2.5	Ογκομετρική παροχή εισόδου στην άνοδο
$X_{H2,in}$	-	0.90	Γραμμομοριακό κλάσμα Υδρογόνου
$X_{H2O,in}$	-	0.1	Γραμμομοριακό κλάσμα Υδρατμού (άνοδος)
$N_{ca,in}$	lt min ⁻¹	2.5	Ογκομετρική παροχή εισόδου καθόδου
$X_{O2,in}$	-	0.22	Γραμμομοριακό κλάσμα Οξυγόνου (κάθοδος)
$X_{N2,ca,in}$	-	0.78	Γραμμομοριακό κλάσμα Αζώτου (κάθοδος)
Γεωμετρία			
l_{cell}	mm	100	Μήκος/πλάτος κελιού
l_x	mm	100	Μήκος κελιού κατά x διεύθυνση (για 2-D)
l_y	mm	100	Μήκος κελιού κατά y διεύθυνση (για 3-D)
$d_{electrolyte}$	μm	150	Πάχος ηλεκτρολύτη
d_{an}	μm	50	Πάχος ανόδου
d_{ca}	μm	50	Πάχος καθόδου
H_{an}, H_{ca}	mm	1	Ύψος καναλιών ανόδου και καθόδου
w_{an}, w_{ca}	mm	3	Πλάτος καναλιού ανόδου και καθόδου
w_{int}	mm	2.42	Πλευρικό πάχος στερεού καναλιών
$w_{int} + w_{ch}$	mm	5.42	Συνολικό πλάτος καναλιού (ενεργό)
d_{int}	mm	2.5	Ύψος στερεού καναλιών
Ιδιότητες υλικού			
ρ_{pen}	kg m ⁻³	6600	Πυκνότητα μάζας ηλεκτρολύτη μαζί με ηλεκτρόδια (pen)
ρ_I	kg m ⁻³	6600	Πυκνότητα μάζας στερεού καναλιών
ϵ_{pen}	-	0.8	Συντελεστής ακτινοβολίας pen
ϵ_I	-	0.8	Συντελεστής ακτινοβολίας στερεού καναλιών
Cp_{pen}	kJ kg ⁻¹ K ⁻¹	0.4	Θερμοχωρητικότητα pen
Cp_I	kJ kg ⁻¹ K ⁻¹	0.4	Θερμοχωρητικότητα στερεού καναλιών
λ_{pen}	W m ⁻¹ K ⁻¹	2	Θερμική αγωγιμότητα pen
λ_I	W m ⁻¹ K ⁻¹	2	Θερμική αγωγιμότητα στερεού καναλιών



Σχήμα 4.6: Μέσοι όροι των θερμοκρασιών του pen και της ανόδου συναρτήσει του χρόνου. Η διπολική πλάκα είναι κατασκευασμένη από κεραμικό.

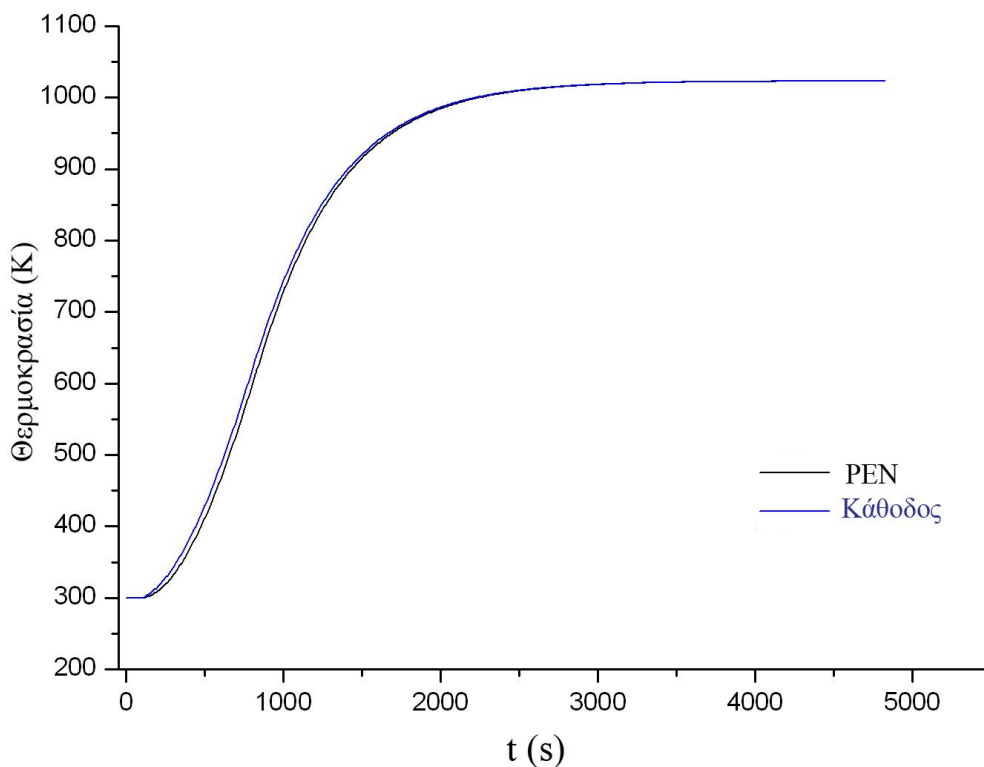


Σχήμα 4.7: Μέσοι όροι των ταχυτήτων σε κάθε κάθε κανάλι ανόδου και καθόδου. Η διπολική πλάκα είναι κατασκευασμένη από κεραμικό.

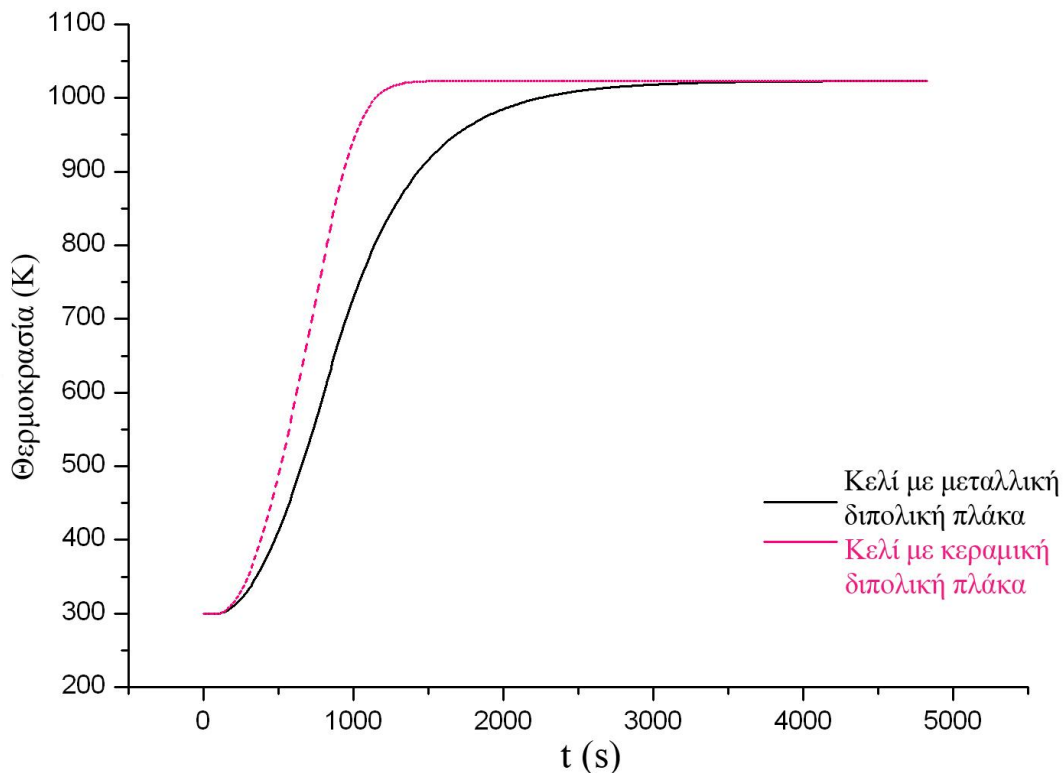
Στο σχήμα 4.7 διαγράφονται και οι μέσοι όροι των ταχυτήτων στα δύο κανάλια. Ενώ η παροχή είναι σταθερή στην είσοδο και δεν υπάρχουν απώλειες κατά το μήκος των καναλιών η ταχύτητα αυξάνεται κατά μήκος του καναλιού. Την μικρότερη μέση τιμή σε κάθε κανάλι την έχει στην αρχή της θέρμανσης, όπου το κελί βρίσκεται σε θερμοκρασία δωματίου ίση με 0.84 m s^{-1} και την μεγαλύτερη την αποκτά στις μόνιμες συνθήκες σε 1023 K ίση με 2.88 m s^{-1} .

Στην περίπτωση που θα χρησιμοποιηθεί αντί για κεραμικό υλικό για την διπολική πλάκα, ανοξείδωτο ατσάλι τα αποτελέσματα φαίνονται στα διαγράμματα στο σχήμα 4.8 για τις μέσες θερμοκρασίες.

Στην περίπτωση της διπολικής πλάκας από ατσάλι, **παρατηρείται πιο ομαλή θέρμανση με μικρότερη κλίση θερμοκρασίας προς χρόνο**. Ο χρόνος που χρειάζεται να επιτευχθεί θερμική ισορροπία στο κελί με την μεταλλική πλάκα είναι περίπου μετά από 4700 s (78 λεπτά) ενώ στην περίπτωση της κεραμικής πλάκας η ισορροπία επέρχεται μετά από 1500 s . Η άμεση σύγκριση φαίνεται στο διάγραμμα 4.9 με την περίπτωση του κελιού με διπολική πλάκα από μέταλλο να έχει πολύ πιο αργή απόκριση σε σχέση με την πλάκα από κεραμικό.



Σχήμα 4.8: Παρουσίαση μέσων όρων θερμοκρασιών για κάθοδο και PEN της κυψέλης στην περίπτωση που η διπολική πλάκα είναι κατασκευασμένη από ατσάλι.

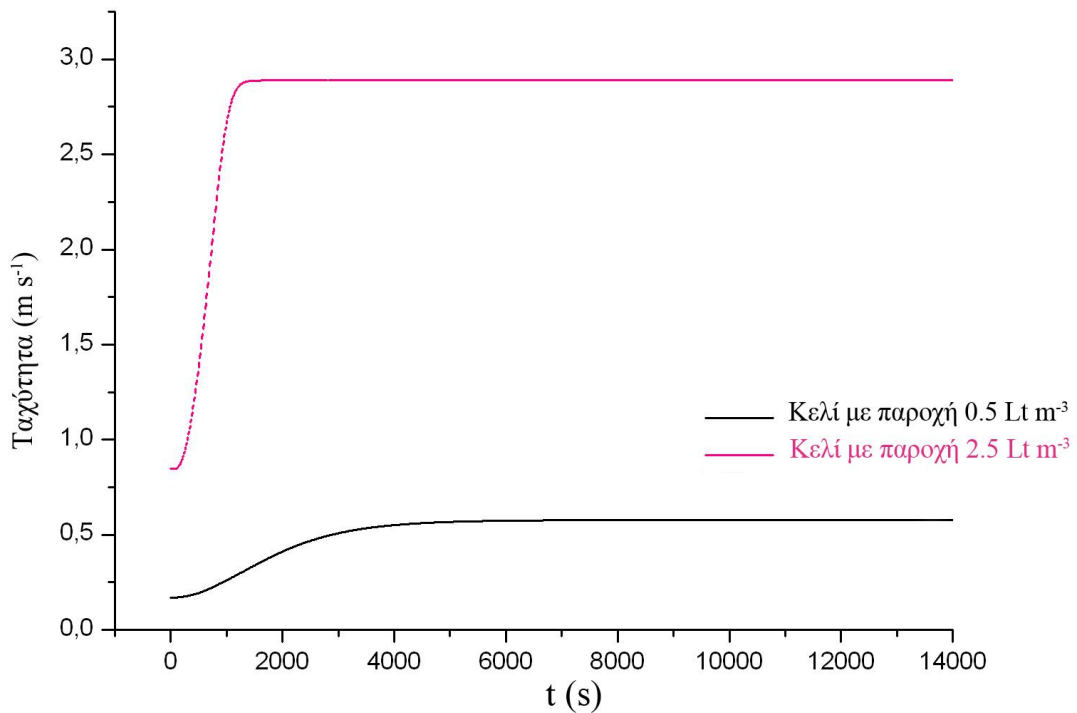
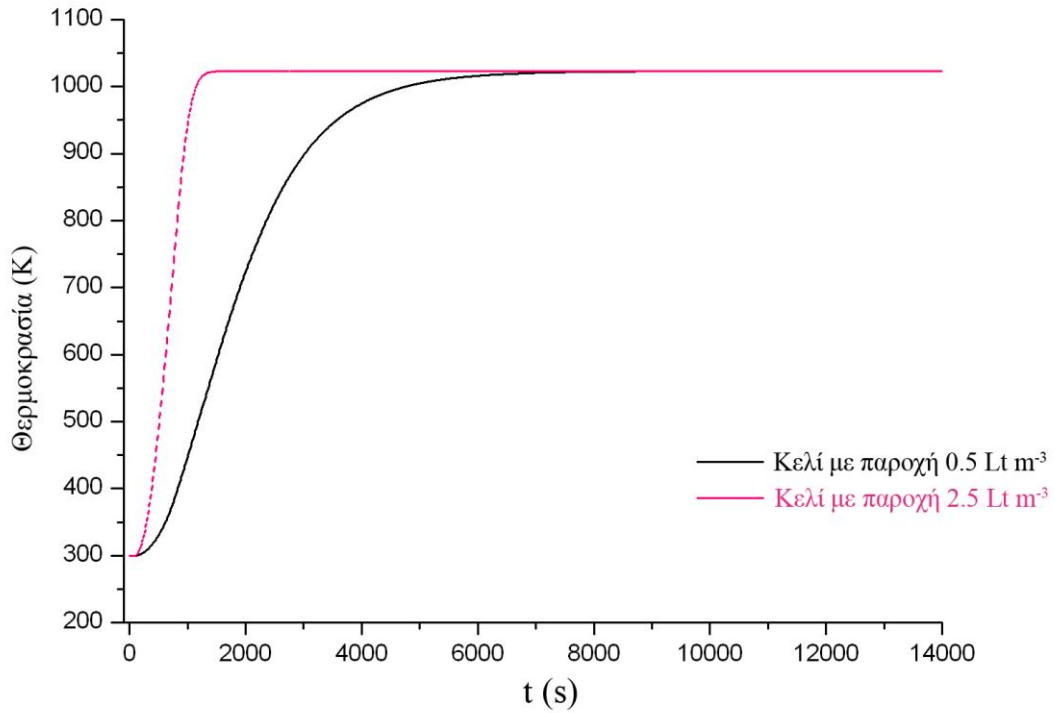


Σχήμα 4.9 : Σύγκριση των δύο μέσων θερμοκρασιών για κάθε περίπτωση. Η πρώτη περίπτωση αναφέρεται στην κυψέλη καυσίμου που έχει την διπολική πλάκα κατασκευασμένη από το ίδιο υλικό (κεραμικό) με τον PEN της, και την δεύτερη περίπτωση όπου είναι κατασκευασμένο με ατσάλι.

Υπολογίζοντας την θερμική διαχυτότητα κάθε υλικού που δίνεται από τον λόγο της συναγωγής προς την χωρητικότητα θερμότητας [47] $\frac{\lambda}{\rho \cdot c_p}$, το κελί με κεραμική πλάκα έχει τιμή $7.57 \cdot 10^{-7} \text{ m s}^{-2}$ ενώ η μεταλλική πλάκα έχει τιμή $6.25 \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-2}$. **Δηλαδή η μεταλλική πλάκα έχει μεγαλύτερο συντελεστή θερμικής διαχυτότητας απ' ότι η κεραμική διπολική πλάκα.**

Μια άλλη περίπτωση που εξετάζεται είναι η μείωση της παροχής στην είσοδο και στα δύο ρεύματα στα 0.5 Lt min^{-3} , διατηρώντας τις υπόλοιπες παραμέτρους σταθερές. Τα αποτελέσματα της εξέτασης αυτής φαίνονται στο σχήμα 4.10 που συγκρίνονται οι μέσες τιμές του PEN στην περίπτωση αυτή με την αρχική. Με παροχή 0.5 Lt min^{-1} η θερμοκρασιακή ισορροπία αποκαθίσταται μετά τα 10000 δευτερόλεπτα (167 λεπτά). **Υπάρχει ομαλή αλλαγή στις θερμοκρασίες αλλά ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσει το κελί σε θερμική ισορροπία είναι αυξημένος κατά πολύ.**

Στο ίδιο σχήμα στο κάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η πορεία στο χρόνο των μέσων όρων των ταχυτήτων στην κάθοδο για τις δύο περιπτώσεις. Υπάρχει σημαντική διαφορά μεταξύ των δύο περιπτώσεων αφού στην πρώτη περίπτωση με παροχή στα 2.5 Lt min^{-1} επιτυγχάνεται αυξημένη ταχύτητα στα 2.85 m s^{-1} ενώ στην δεύτερη, η ταχύτητα ξεπερνάει μόλις τα 0.5 m s^{-1} .



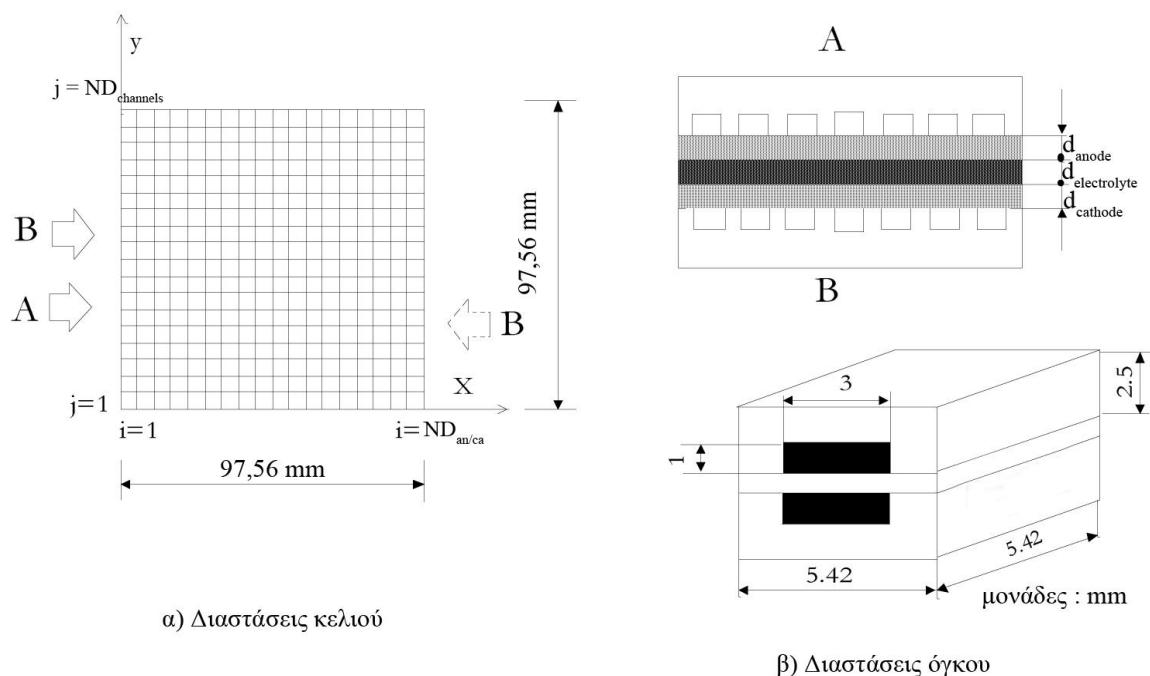
Σχήμα 4.10: Στο πάνω διάγραμμα γίνεται η σύγκριση των μέσων όρων θερμοκρασιών για το *rep.* Στο κάτω διάγραμμα συγκρίνονται οι μέσες ταχυτήτες της ανόδου σε αυξημένη και μειωμένη παροχή αερίου.

4.2 Λειτουργία της SOFC με φορτίο – Παρουσίαση αποτελεσμάτων υπό μόνιμες συνθήκες

Το μοντέλο που κατασκευάστηκε για την μελέτη της λειτουργίας του κελιού σε δυναμικές συνθήκες ολοκληρώθηκε τον Φεβρουάριο του 2011. **Οι δυναμικές συνθήκες προφανώς μετά από χρονικό διάστημα καταλήγουν σε μόνιμη κατάσταση λειτουργίας.** Με αυτή την προσέγγιση θα προκύψουν τα αποτελέσματα από το μοντέλο σε σταθερές συνθήκες. Σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος και σε υψηλούς συντελεστές αξιοποίησης καυσίμου ($U_f \geq 70\%$) οι απαιτήσεις καυσίμου στις αντιδράσεις είναι μεγάλες με αποτέλεσμα να παρατηρούνται αυξημένες απώλειες συγκέντρωσης. **Οι κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου τυπικά λειτουργούν σε συντελεστή αξιοποίησης καυσίμου 70 - 80%, για να αντισταθμιστούν οι επιδόσεις με το κόστος λειτουργίας [61].**

Στο σχήμα 4.11 φαίνεται η γεωμετρία της SOFC στην περίπτωση της ομοροής και της αντιροής σύμφωνα με το IEA. Στο 4.11-α φαίνεται το πλέγμα της κυψέλης που αναφέρεται στο στερεό και στο β τα αναλυτικά χαρακτηριστικά της SOFC. Όπως φαίνεται και στο σχήμα η ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια ισούται με την επιφάνεια που έρχεται σε επαφή το αέριο με τα ηλεκτρόδια μαζί με την επιφάνεια κάτω από το πλευρικό πάχος της διπολικής πλάκας.

Το μοντέλο της ομοροής που κατασκευάστηκε λειτουργεί με 18 κανάλια. Στην ομοροή οι εξισώσεις που περιγράφουν την λειτουργία της κυψέλης επιτρέπουν την χρήση αρκετών διαστημάτων για την διαμέριση κατά μήκος του κελιού.



Σχήμα 4.11: Η γεωμετρία του κελιού στην περίπτωση της ομοροής και αντιροής σύμφωνα με το IEA [59]. Το A αναφέρεται στην άνοδο, ενώ το B στην κάθοδο. Το $ND_{channels}$ αναφέρεται στον αριθμό των καναλιών και το $ND_{an/ca}$ αναφέρεται στην διαμέριση κατά μήκος του καναλιού.

Η επιλογή του αριθμού των διαστημάτων θα συζητηθεί και θα εξεταστεί στο κεφάλαιο 6.

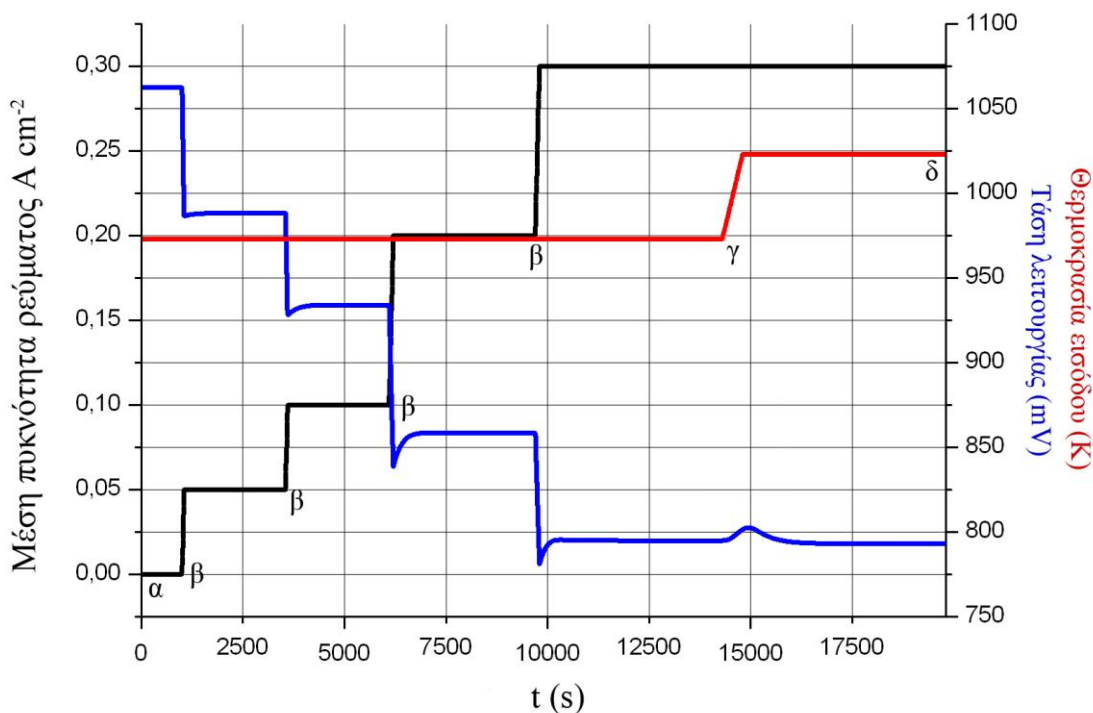
Όλες οι κύριες εξισώσεις που παρουσιάστηκαν αναλυτικά στην περιγραφή του ηλεκτροχημικού και θερμικού μοντέλου λύνονται ταυτόχρονα με τους ενσωματωμένους λύτες DASOLV (διαφορικός αλγεβρικός λύτης για το χρονικό πρόβλημα) και SPARSE (μη γραμμικός αλγεβρικός λύτης). Για τις αριθμητικές διακριτοποιήσεις των μερικών διακριτοποιημένων εξισώσεων **επιλέχθηκε η μέθοδος των πεπερασμένων διαφορών (FDM-finite difference method) σε διαφορετικές μορφές με πολυωνυμικό βαθμό 2**. Για τα πεδία ορισμού των διαφορικών διαμερίσεων επιλέχθηκαν οι ακόλουθοι τρόποι πεπερασμένων διαφορών και ο αριθμός των διακριτικοποιημένων διαστημάτων:

- z_{an} : κεντρικές πεπερασμένες διαφορές (CFDM-centered finite difference method), 10 διαστήματα.
- z_{ca} : κεντρικές πεπερασμένες διαφορές (CFDM), 4 διαστήματα.
- x : πίσω πεπερασμένες διαφορές (BFDM), 100 διαστήματα (βασική περίπτωση, στην μελέτη των χαρακτηριστικών της λειτουργίας επιλέχθηκαν 40 διαστήματα).

Όπως και στην περίπτωση της θέρμανσης έτσι και στην περίπτωση της εξέτασης της λειτουργίας του κελιού κατά ομορροή **θεωρείται ότι κατά y δεν υφίσταται μετάδοση θερμότητας** και επομένως η εξέταση του μοντέλου θα γίνει μονοδιάστατα κατά x . **Η χρήση 100 διαστημάτων θα εξασφαλίσει την απαιτούμενη ακρίβεια** όπως θα συζητηθεί στο έκτο κεφάλαιο αυτής της εργασίας.

Για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων σε μόνιμες συνθήκες, το μοντέλο λειτουργεί αρχικά σε δυναμικές συνθήκες και όταν αυτές σταθεροποιηθούν εξάγονται τα αποτελέσματα στην επιθυμητή κατάσταση. Το μεγαλύτερο πρόβλημα που προκύπτει κατά την πλατφόρμα του gProms **είναι η εξεύρεση αρχικοποιημένων τιμών** που πρέπει να υπολογίσει συνδυαστικά για όλες τις μεταβλητές. Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο της θέρμανσης η θερμοκρασία εισόδου αυξανόταν με κάποιο ρυθμό για ένα πιο ρεαλιστικό αποτέλεσμα, αλλά και για την επίλυση της αρχικοποίησης των μεταβλητών.

Στο σχήμα 4.12 παρουσιάζεται η διαδικασία λειτουργίας του κελιού στο gProms για την πραγματοποίηση των μόνιμων συνθηκών που θα μελετηθούν. Στο χρονικό διάστημα α του σχήματος διάρκειας 1000 s το ρεύμα είναι ίσο με μηδέν. Η θερμοκρασία των αερίων που έχουν στην είσοδο είναι στην ίδια τιμή με την αρχική κατάσταση που βρίσκεται το κελί μετά την διαδικασία θέρμανσης του στους 973 K. Μετά την πάροδο του χρονικού διαστήματος α στο σημείο β αυξάνεται η τιμή της μέσης πυκνότητας του ρεύματος για 50 s με ρυθμό $0.001 \text{ A cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ φτάνοντας στην τιμή 0.05 A cm^{-2} . Για 2500 s οι παράμετροι εισόδου διατηρούνται σταθεροί και πριν ξανά αυξηθεί η πυκνότητα ρεύματος στο επόμενο β του σχήματος το κελί λειτουργεί σε μόνιμες συνθήκες. Στα 13800 s στο γ το κελί λειτουργεί πλέον σε θερμοκρασία εισόδου των αερίων στους 973 K και μέση πυκνότητα ρεύματος 0.3 A cm^{-2} . Την χρονική στιγμή αυτή αυξάνεται η θερμοκρασία εισόδου με ρυθμό 0.1 K s^{-1} για 500 s με αποτέλεσμα μετά από 19800 s στο δ το κελί να λειτουργεί σε μόνιμες συνθήκες με θερμοκρασία εισόδου των αερίων στα 1023 K. Η αναλυτική περιγραφή της δυναμικής συμπεριφοράς του κελιού θα εξεταστεί στο επόμενο κεφάλαιο.



Σχήμα 4.12: Παρουσίαση της διαδικασίας λειτουργίας της κυψέλης κατά την διάρκεια του χρόνου.

Ο πραγματικός χρόνος ολοκλήρωσης της παραπάνω επεξεργασίας είναι 28.9 λεπτά σε υπολογιστικό σύστημα με επεξεργαστή AMD Phenom II X4 965 στα 3.4 GHz, μνήμη 3.25 GB RAM και λειτουργικό σύστημα Windows XP. Οι εξισώσεις που διαχειρίστηκε είναι 52128 εκ των οποίων οι 4034 είναι οι αρχικές συνθήκες.

Όλοι οι παράμετροι της λειτουργίας, της γεωμετρίας και οι ιδιότητες των στερεών καταγράφονται στον πίνακα 4.6. Στην είσοδο εισέρχεται καύσιμο παροχής $0.275 \text{ Lt min}^{-1}$ με σύσταση 90% H_2 και 10% H_2O και αέρας παροχής 3 Lt min^{-1} . Τα δυο αέρια ρεύματα έχουν την ίδια θερμοκρασία εισόδου 1023 K. Το

κελί θα εξεταστεί για φορτίο μέσης πυκνότητας ρεύματος $\bar{j} = \frac{1}{l_{cell}} \int_0^{l_{cell}} j dx = 3000 \text{ A}$

m^{-2} και βαθμό αξιοποίησεως 84%. Σε άλλα μοντέλα δίνεται η τάση λειτουργίας ως παράμετρος εισόδου και ως παράμετρος εξόδου προκύπτει ο βαθμός αξιοποίησεως. **Στο μοντέλο αυτό ως εισοδοι δίνονται η μέση πυκνότητα ρεύματος, η παρόχη καυσίμου και αέρα.** Βάση των προηγούμενων προσδιορίζεται ο βαθμός εκμεταλλεύσεως του καυσίμου και του οξυγόνου, η τάση λειτουργίας και το σύνολο των απωλειών που συμβάλλουν στη λειτουργία του κελιού.

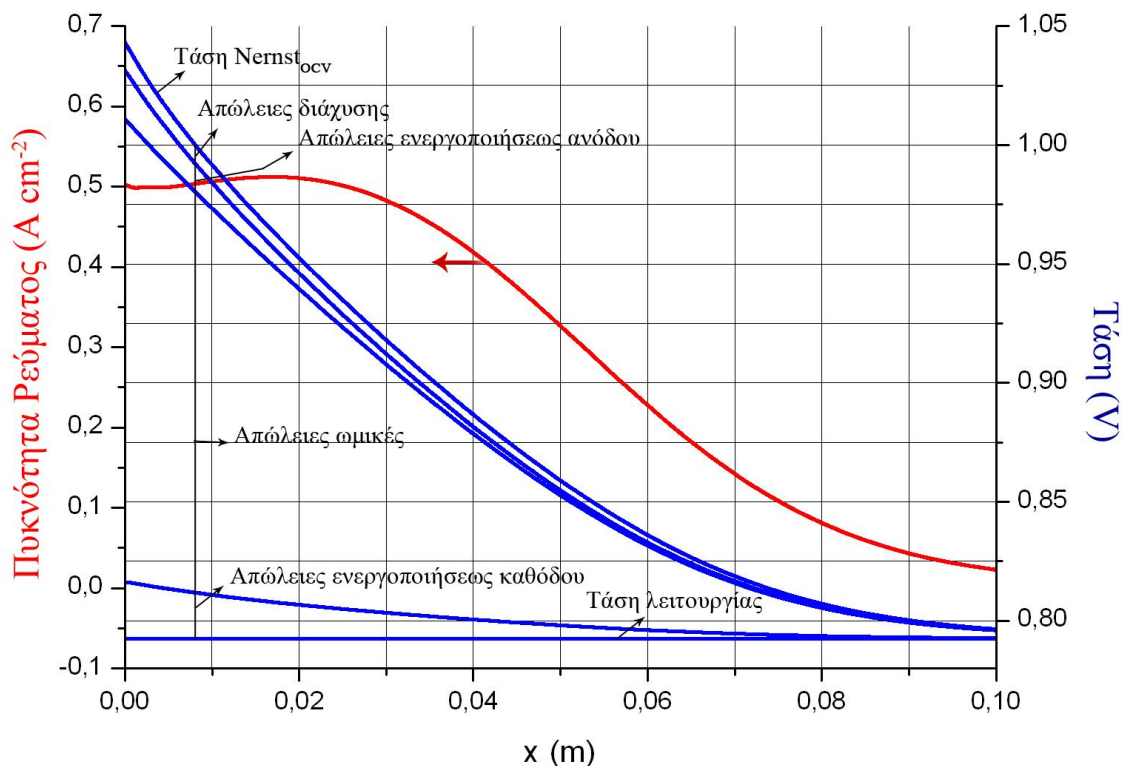
Στο σχήμα 4.13 παρουσιάζεται μαζί η τάση λειτουργίας, η τάση Nernstovcn και οι απώλειες τάσεων στον αριστερό άξονα. Η κατανομή της πυκνότητας ρεύματος κατά μήκος του κελιού φαίνεται στον δεξιό άξονα. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα η τάση λειτουργίας έχει τιμή 0.793 V και είναι σταθερή κατά μήκος του κελιού λόγω της υπόθεσης για ισοδυναμικότητας των ρευμάτων. Η πυκνότητα ισχύος που παράγει είναι 0.238 W cm^{-2} για μέση πυκνότητα ρεύματος 0.3 A cm^{-2} με βαθμό απόδοσης 53%.

Πίνακας 4.6: Παράμετροι λειτουργίας, γεωμετρία του κελιού και τις ιδιοτητές των υλικών.

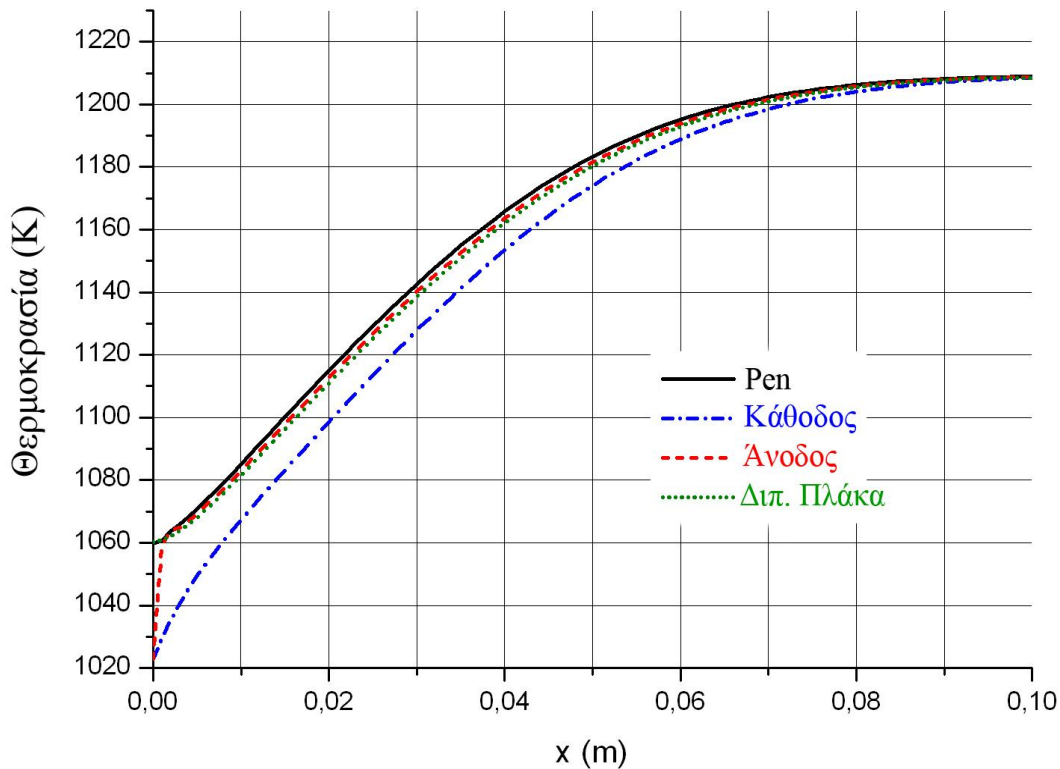
Παράμετρος	Μονάδα	Τιμή	Σχόλιο
P_{op}	bar	1.013	Πίεση λειτουργίας στα κανάλια
$N_{an,in}$	lt min ⁻¹	0.275	Ογκομετρική παροχή εισόδου στην άνοδο
$X_{H2,in}$	-	0.90	Γραμμομοριακό κλάσμα Υδρογόνου
$X_{H2O,in}$	-	0.1	Γραμμομοριακό κλάσμα Υδρατμού (άνοδος)
$N_{ca,in}$	lt min ⁻¹	3	Ογκομετρική παροχή εισόδου στην κάθοδο
$X_{O2,in}$	-	0.21	Γραμμομοριακό κλάσμα Οξυγόνου (κάθοδος)
$X_{N2,ca,in}$	-	0.79	Γραμμομοριακό κλάσμα Αζώτου (κάθοδος)
U_f		84	Συντελεστής αξιοποιήσεως καυσίμου
λ		6	Λόγος αέρα
\bar{j}		0.3	Μέση πυκνότητα ρεύματος
Γεωμετρία			
l_{cell}	mm	100	Μήκος/πλάτος κελιού
l_x	mm	100	Μήκος κελιού κατά x διεύθυνση (για 2-D)
l_y	mm	100	Μήκος κελιού κατά y διεύθυνση (για 3-D)
$d_{electrolyte}$	μm	150	Πάχος ηλεκτρολύτη
d_{an}	μm	50	Πάχος ανόδου
d_{ca}	μm	50	Πάχος καθόδου
H_{an}, H_{ca}	mm	1	Ύψος καναλιών ανόδου και καθόδου
w_{an}, w_{ca}	mm	3	Πλάτος καναλιού ανόδου και καθόδου
w_{int}	mm	2.42	Πλευρικό πάχος στερεού καναλιών
$w_{int} + w_{ch}$	mm	5.42	Συνολικό πλάτος καναλιού (ενεργό)
d_{int}	mm	2.5	Ύψος στερεού καναλιών
A_{cell}	cm ²	100	Ενεργή επιφάνεια κελιού
Ιδιότητες υλικού			
ρ_{pen}	kg m ⁻³	6600	Πυκνότητα μάζας ηλεκτρολύτη μαζί με ηλεκτρόδια (pen)
ρ_l	kg m ⁻³	6600	Πυκνότητα μάζας στερεού καναλιών
ϵ_{pen}	-	0.8	Συντελεστής ακτινοβολίας pen
ϵ_l	-	0.8	Συντελεστής ακτινοβολίας στερεού καναλιών
Cp_{pen}	kJ kg ⁻¹ K ⁻¹	0.4	Θερμοχωρητικότητα pen
Cp_l	kJ kg ⁻¹ K ⁻¹	0.4	Θερμοχωρητικότητα στερεού καναλιών
λ_{pen}	W m ⁻¹ K ⁻¹	2	Θερμική αγωγιμότητα pen
λ_l	W m ⁻¹ K ⁻¹	2	Θερμική αγωγιμότητα στερεού καναλιών
ϵ	-	0.35	Πορώδες ηλεκτροδίου
τ	-	3.8	Συντελεστής ελίκωσης ηλεκτροδίου
r_{pore}	μm	0.5	Μέσος όρος ακτίνα πορώδες ηλεκτροδίου
σ_0	S K ⁻¹ cm ⁻¹	3.6E+5	Παράμετρος για την αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη
E_i	J mol ⁻¹	80000	Παράμετρος για την αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη

Η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος είναι 5050 A m^{-2} λίγο μετά το 1 cm και η ελάχιστη 227 A m^{-2} στο τέλος του κελιού με $\Delta j_{\max} = 4823 \text{ A m}^{-2}$. **Από όλες τις κατηγορίες των απωλειών επικρατούν οι ωμικές απώλειες αφού το κελί είναι electrolyte supported.** Οι ωμικές αντιστάσεις είναι πολύ μεγάλες και προκύπτουν οι αντίστοιχες απώλειες αυξημένες σε σχέση με τα άλλα είδη. **Αυτό συμβαίνει λόγω του μεγάλου πάχους του ηλεκτρολύτη** και όπως θεωρήθηκε και στο κεφάλαιο 2 η αντίσταση των ηλεκτροδίων και της διπολικής πλάκας δεν λαμβάνονται υπόψη.

Η τάση $Nernst_{ocv}$ έχει την μέγιστη τιμή στην είσοδο του κελιού με τιμή 1.043 V ενώ στο τέλος έχει την ελάχιστη τιμή 0.796 V με την παράλληλη ελαχιστοποίηση όλων των απωλειών πλησιάζοντας την τάση λειτουργίας. Αυτό σημαίνει ότι στο τέλος δεν έχει την δυναμική να παράγει την ίδια ποσότητα ρεύματος όπως στο υπόλοιπο κελί ακόμα και αν οι απώλειες είναι ελάχιστες. Στο 1 cm οι ωμικές απώλειες εκπροσωπούν το 82% συνολικών απωλειών ενώ οι απώλειες ενεργοποιήσεως ανόδου και καθόδου αντιστοιχούν στο 5 και 9% αντίστοιχα. Οι απώλειες διάχυσης είναι περίπου 4% . **Για τις απώλειες διάχυσης παρατηρείται ότι κατά το περισσότερο μήκος του καναλιού μειώνονται λιγότερο σε σχέση με τις απώλειες ενεργοποιήσεως.** Συγκεκριμένα στα 6 cm οι ωμικές απώλειες πέφτουν στα 81% των συνολικών ενώ οι ενεργοποιήσεως στην άνοδο μειώνονται στο 3% και στην κάθοδο είναι στο ίδιο ποσοστό. Οι απώλειες διάχυσης αυξάνονται ως προς τις συνολικές στο 7% .



Σχήμα 4.13: Παρουσίαση της τάσης λειτουργίας, της κατανομής της πυκνότητας του ρεύματος και των απωλειών δυναμικού που συμβάλλουν στην τάσης λειτουργίας κατά τη διεύθυνση x .



Σχήμα 4.14: Θερμοκρασιακή κατανομή κατά μήκος του κελιού των αερίων στα κανάλια (καύσιμο, αέρας), του στερεού pen και της διπολικής πλάκας.

Η κατανομή της πυκνότητας ρεύματος έχει αυτό το προφίλ λόγω της βασικής εξίσωσης 4 που συνδέει το ρεύμα με τις απώλειες στο κελί:

$$E_{cell} = E_{rev} - R_{ohm}j - \eta_{act} - \eta_{conc} \quad (4)$$

Η τάση του κελιού σε όλο το μήκος του έχει σταθερή τιμή. Στην αρχή η τάση Nernst είναι υψηλά και δεν επηρεάζει το ρεύμα σημαντικά. Αντιθέτως οι επηρεάζεται κυρίως από τις ωμικές απώλειες (οι οποίες είναι μικρές) και για αυτό παράγεται υψηλό τοπικό ρεύμα. Μετά την μέση του κελιού αν και μειώνονται όλες οι απώλειες και ειδικά οι ωμικές το ρεύμα επηρεάζεται από την μικρή τιμή της Nernst. Για να είναι η τάση λειτουργίας σταθερή το ρεύμα πέφτει.

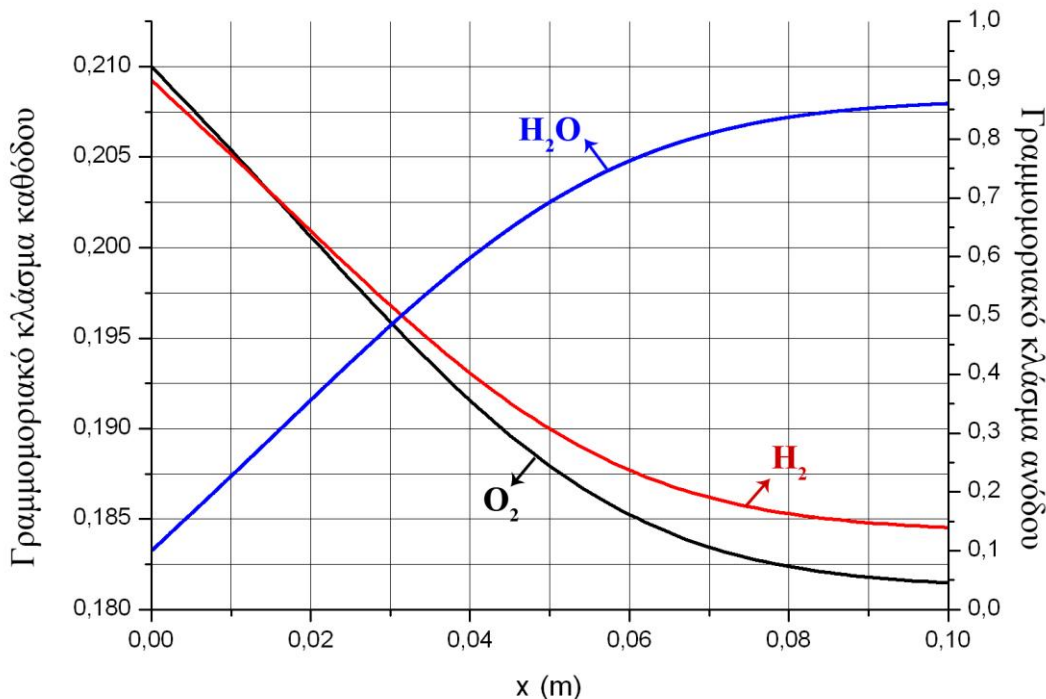
Στο σχήμα 4.14 **παρουσιάζεται το θερμοκρασιακό προφίλ των επιμέρους στοιχείων του κελιού κατά το μήκος του**. Το pen έχει την μεγαλύτερη θερμοκρασία λόγω ότι πάνω σε αυτό γίνονται οι αντιδράσεις. Η κάθοδος έχει την χαμηλότερη θερμοκρασία λόγω της υψηλής παροχής αέρα στην είσοδο χαμηλότερης θερμοκρασίας. Η διπολική πλάκα έχει πολύ κοντινή θερμοκρασία με τα άλλα δυο στοιχεία του κελιού. Άλλα μοντέλα θεωρούν το pen και την διπολική πλάκα ως ένα στοιχείο. Η θεώρηση [63] αυτή έχει εξεταστεί ως προς τα αποτελέσματα. Το υλικό του στερεού των καναλιών θεωρήθηκε ίδιο με του pen. Η μέγιστη θερμοκρασία που έχει το pen είναι 1208 K στο τέλος του κελιού και

1060 K στην αρχή. Τα αέρια έχουν και στην κάθοδο και στην άνοδο την ίδια θερμοκρασία εξόδου η οποία ταυτίζεται με την θερμοκρασία του pen.

Το σχήμα 4.15 παρουσιάζει τα γραμμομοριακά κλάσματα των συστατικών των δύο καναλιών. **Το άζωτο δεν παρουσιάζεται στο διάγραμμα, γιατί δεν μεταβάλλεται κατά μήκος του κελιού αφού είναι αδρανές και δεν συμμετέχει στις αντιδράσεις.** Έτσι στην είσοδο εισέρχεται 79% και παραμένει ως έχει μέχρι την έξοδο του κελιού. Όπως φαίνεται στο ίδιο σχήμα το υδρογόνο εισέρχεται με ποσοστό 0.9 και στην έξοδο έχει τιμή 0.14. Επειδή υπάρχει μόνο υδρογόνο για καύσιμη ύλη και τα συνολικά mol της ανόδου που παρέχονται στην είσοδο διατηρούνται σταθερά κατά μήκος του κελιού, ο συντελεστής αξιοποίησης του καυσίμου είναι 84%. Το νερό σε κατάσταση υδρατμού εισέρχεται με γραμμομοριακό κλάσμα 0.1 και στην έξοδο είναι στην τιμή 0.86.

Στο κανάλι της καθόδου το οξυγόνο έχει τιμή γραμμομοριακού κλάσματος 0.21 και στην έξοδο έχει μεταβληθεί στην τιμή 0.181. Αν και έχουν καταναλωθεί ακριβώς τα μισά mol σε σχέση με του υδρογόνου **το γραμμομοριακό κλάσμα δεν μεταβάλλεται αισθητά κατά μήκος του κελιού γιατί η παροχή είναι πολύ μεγάλη στην είσοδο (ο λόγος αέρα ισούται με 6).** Η διαπίστωση αυτή θα ήταν πιο ξεκάθαρη αν τα όρια του αριστερά άξονα ήταν μεγαλύτερα. Τότε η καμπύλη θα ήταν μια ευθεία με μικρή κλίση προς τα κάτω.

Στο ίδιο σχήμα φαίνεται και ο ρυθμός αντίδρασης κατά μήκος του κελιού που ισούται από την κλίση του κλάσματος του υδρογόνου. Όντως μετά τα 4 cm η κλίση της καμπύλης μειώνεται, δηλαδή μειώνονται οι αντιδράσεις.



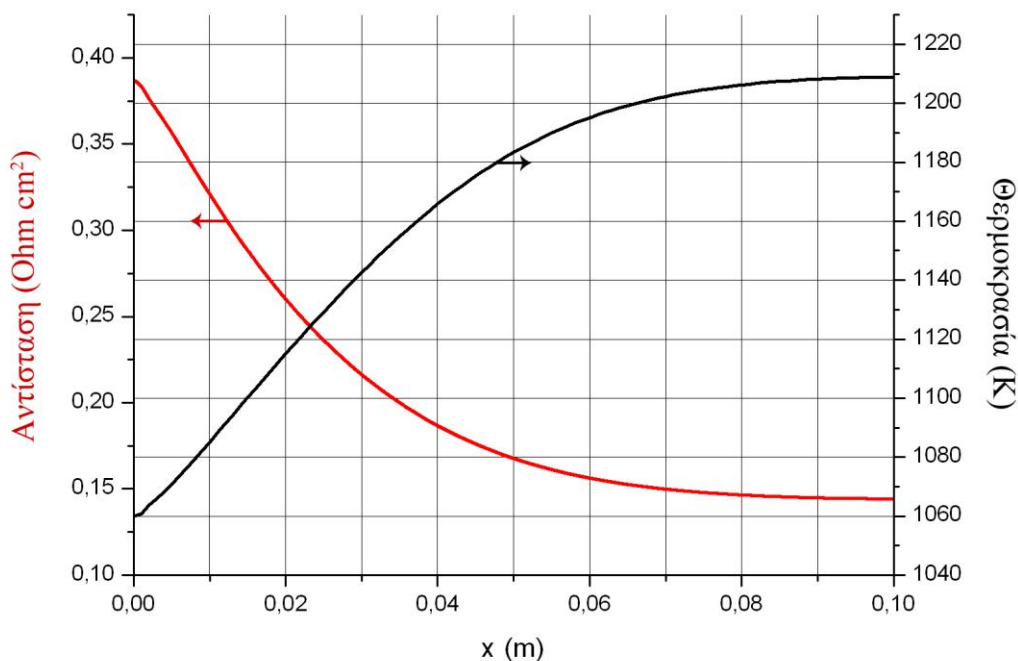
Σχήμα 4.15: Γραμμομοριακά κλάσματα των συστατικών του καναλιού της καθόδου και της ανόδου κατά μήκος του κελιού.

Αυτό εξηγείται από τον νόμο του Faraday (εξίσωση 32) αφού η παραγωγή ρεύματος είναι ανάλογη με τον ρυθμό αντίδρασης. Μετά τα 7 cm η κλίση τείνει να γίνει οριζόντια. Αυτό εξηγείται από τη μικρή παραγωγή ρεύματος σε αυτό το κομμάτι αφού οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται με μικρότερο ρυθμό με αποτέλεσμα την μικρότερη έκλυση θερμότητας

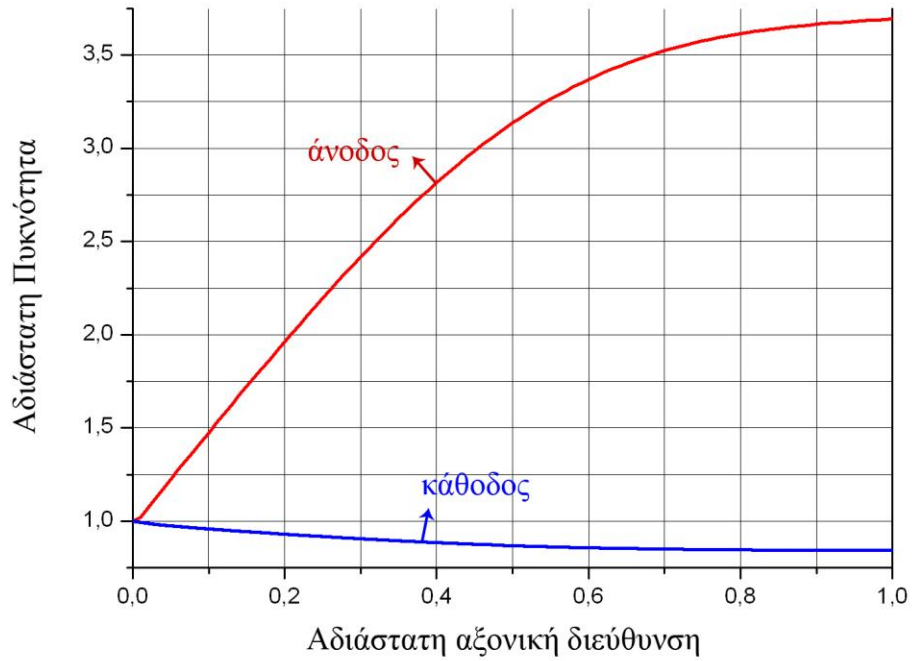
Στο σχήμα 4.16 η αντίσταση του pen μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό ήταν αναμενόμενο λόγω των εξισώσεων 38 και 39 καθώς εξαρτάται μόνο από αυτήν.

Στο σχήμα 4.17 παρουσιάζεται η κατανομή των αδιάστατων πυκνοτήτων των αέριων μειγμάτων κατά μήκος του κελιού. Η πυκνότητα του μείγματος είναι συνάρτηση των συστάσεων των επιμέρους στοιχείων και της θερμοκρασίας σε κάθε θέση. Η πυκνότητα του αέρα στην κάθοδο ελαττώνεται κατά μήκος του κελιού καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία γιατί επηρεάζεται άμεσα από αυτήν από τον νόμο των ιδανικών αερίων. Η μεταβολή της σύστασης του αέρα είναι της τάξεως του 3% από την είσοδο στην έξοδο και δεν επηρεάζει την πυκνότητα του αερίου μείγματος. Στην περίπτωση του καυσίμου αν και αυξάνεται η θερμοκρασία η πυκνότητα του αυξάνεται τώρα γιατί η θερμοκρασία παίζει μικρότερο λόγο καθώς η σύσταση του αλλάζει με την αντίστοιχη αύξηση του υδρατμού και μείωση του υδρογόνου.

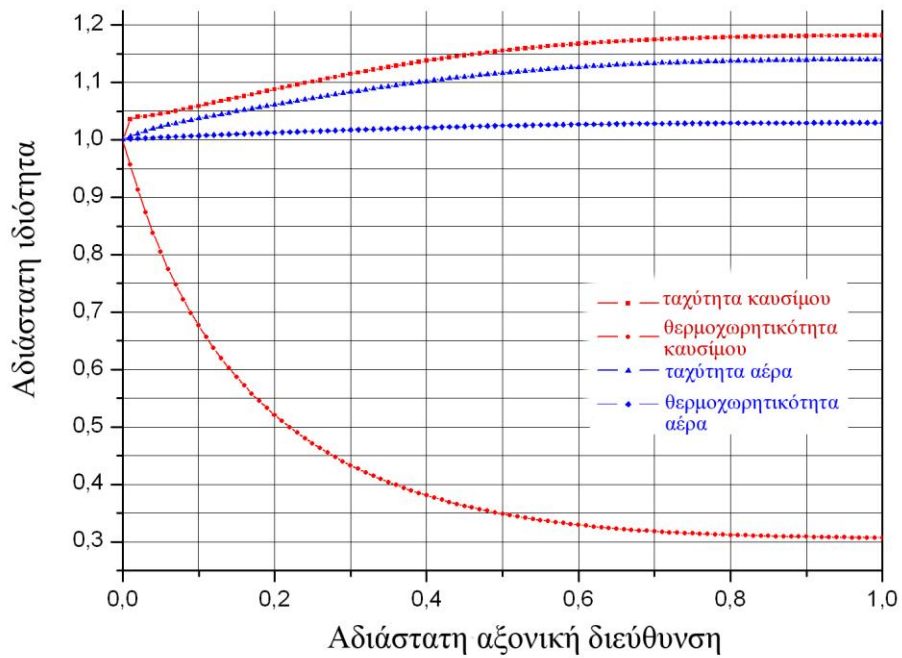
Τα παραπάνω εξηγούν και την αύξηση της ταχύτητας του καυσίμου κατά 180% και του αέρα περίπου 145 % στο 4.18 καθώς εξαρτάται από τη μαζική παροχή και την πυκνότητα. Στο ίδιο σχήμα φαίνεται και πάλι η εξάρτηση της σύστασης στο καύσιμο καθώς η θερμοχωρητικότητα του μειώνεται περίπου 300% ενώ στην κάθοδο ο αέρας αυξάνεται μόλις 40%.



Σχήμα 4.16: Η αντίσταση του pen ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σύμφωνα με τις εξισώσεις 38 και 39 κατά μήκος του κελιού.



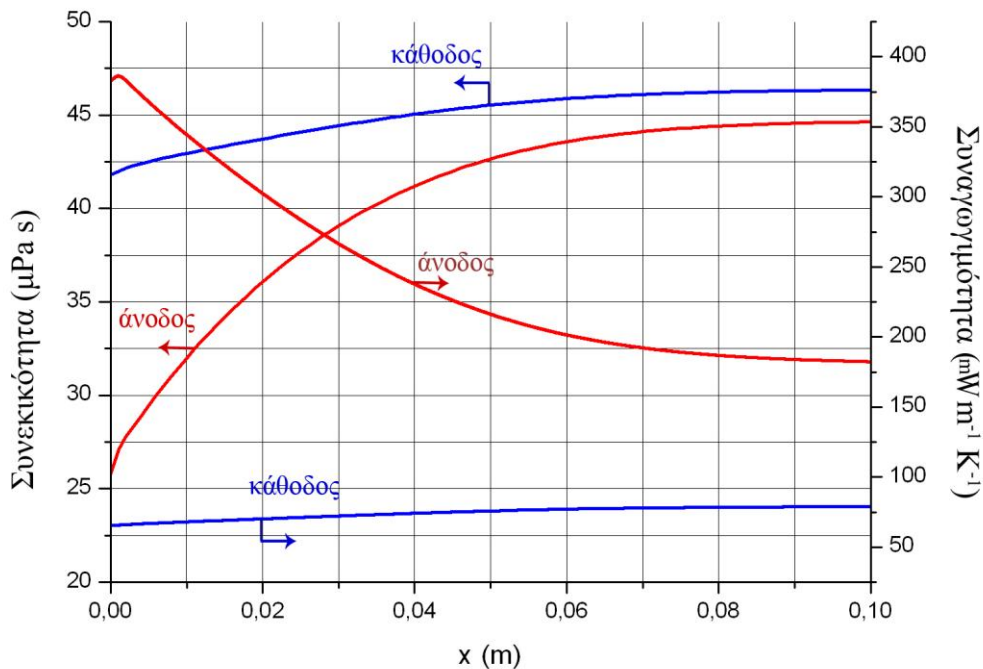
Σχήμα 4.17: Αδιάστατες πυκνότητες των δύο μειγμάτων των αερίων στα κανάλια ανόδου και καθόδου.



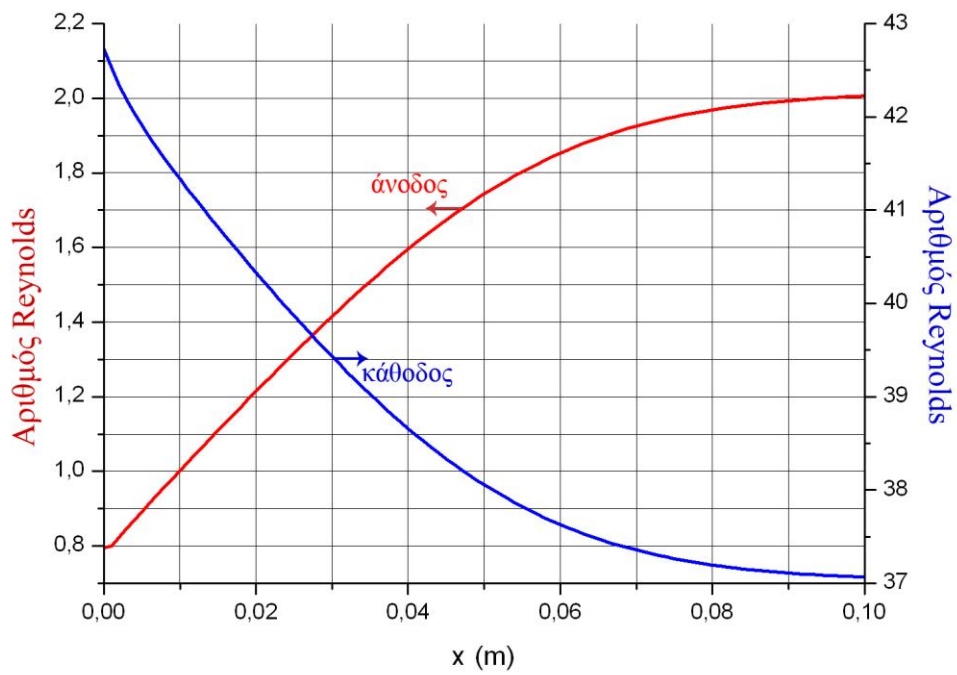
Σχήμα 4.18: Αδιάστατες ταχύτητες και θερμοχωρητικότητες για τα ρεύματα ανόδου και καθόδου κατά μήκος του κελιού.

Στο σχήμα 4.19 παρουσιάζονται οι συναγωγιμότητες $\text{mW m}^{-1}\text{K}^{-1}$ και οι συνεκτικότητες σε $\mu\text{Pa s}$ των αερίων κατά μήκος του κελιού. **Το μείγμα καυσίμου στην είσοδο του κελιού έχει περίπου πέντε φορές μεγαλύτερη συναγωγιμότητα από τον αέρα**, ενώ όπως φαίνεται στο σχήμα κατά μήκος του κελιού η διαφορά αυτή μειώνεται ώστε στο τέλος να διαφέρουν μόνο $50 \text{ mW m}^{-1}\text{K}^{-1}$. Η εξάρτηση των θερμικών αγωγιμοτήτων των αερίων από τα επιμέρους συστατικά φαίνεται στην εξίσωση 54. Από την άλλη τα ιξώδη των μειγμάτων αυξάνονται κατά μήκος του κελιού.

Στο σχήμα 4.20 ο αριθμός Reynolds για το κανάλι του καυσίμου αυξάνεται έχοντας τιμή εισόδου 0.795 και στη έξοδο 2. Στην περίπτωση του αέρα ο Reynolds στην είσοδο είναι 42.7 και στην έξοδο 37. Η μεταβολή του Reynolds και για τα δυο μείγματα είναι συναρτήσει της πυκνότητας, της ταχύτητας αλλά και της δυναμικής συνεκτικότητας. Επομένως για τον αέρα η αύξηση της ταχύτητας υπερνικάται από την μείωση της συναγωγιμότητας και της πυκνότητας με αποτέλεσμα να μειώνεται ο Reynolds. Από την άλλη πλευρά στο καύσιμο η ταχύτητα και η πυκνότητα αυξάνεται και η συναγωγιμότητα μειώνεται με αποτέλεσμα την αύξηση του αριθμού Reynolds. **Οι Reynolds και για τις δυο περιπτώσεις είναι πολύ μικροί και όντως επαληθεύει την θεώρηση για στρωτή ροή και την σταθερή του αριθμού Nusselt στην τιμή 3.09.** Οι τιμές των αριθμών Reynolds που προκύπτουν για τις ταχύτητες που αναπτύσσονται στα κανάλια είναι πολύ λογικές για κυψέλες καυσίμου [62].



Σχήμα 4.19: Συναγωγιμότητες και συνεκτικότητες των αερίων μειγμάτων κατά μήκος του κελιού.



Σχήμα 4.20: Ο αριθμός Reynolds σε κάθε κανάλι κατά μήκος του κελιού.

4.3 Εξέταση της SOFC σε διαφορετικούς συντελεστές εκμεταλλεύσεως καυσίμου

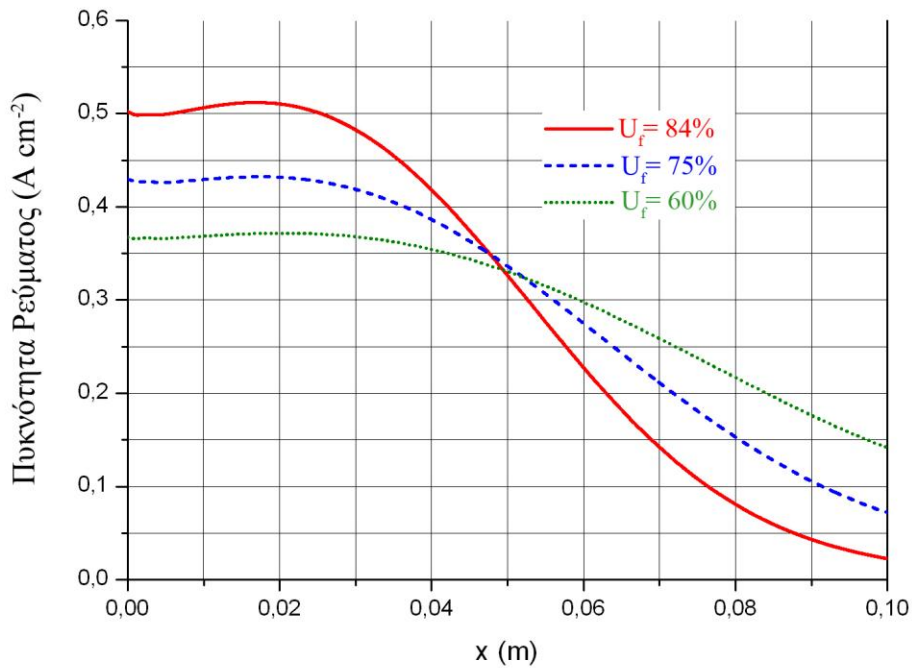
Στο κεφάλαιο αυτό θα εξεταστεί η λειτουργία κυψέλης με διαφορετικούς βαθμούς αξιοποίησεως καυσίμου και με διαφορετικές μέσες πυκνότητες ρεύματος. Στην μελέτη αυτή όλοι οι παράμετροι του πίνακα 4.6 παραμένουν σταθεροί εκτός από τις μέσες πυκνότητες ρεύματος, τους συντελεστές αξιοποίησεως μαζί με τις παροχές καυσίμου στην είσοδο. Η μέση πυκνότητα του ρεύματος που δίνεται ως είσοδος στο σύστημα είναι $\bar{j} = 3000 \text{ A m}^{-2}$ και για να επιτευχθεί βαθμός εκμεταλλεύσεως του καυσίμου 84, 75 και 60%, στην είσοδο του καναλιού παρέχονται αντίστοιχα 0.275, 0.31 και 0.39 Lt min^{-1} καύσιμο. Η παροχή του αέρα δεν αλλάζει και λόγος αέρα είναι ίδιος και για τις τρεις περιπτώσεις. Τέλος οι θερμοκρασίες εισόδου και των δύο αερίων μειγμάτων είναι 1023 K.

Οι τιμές λειτουργίας στις μόνιμες συνθήκες του κελιού με συντελεστή 84% αναφέρονται με λεπτομέρεια στην προηγούμενη παράγραφο. Το κελί όταν λειτουργεί σε συντελεστή αξιοποίησεως καυσίμου 75% η τάση λειτουργίας είναι 0.817 V, η πυκνότητα ισχύος εξόδου 0.245 W cm^{-2} με βαθμό απόδοσης 48.45%. **Η ισχύς έχει αυξηθεί και ο βαθμός απόδοσης μειώνεται περίπου 4.5%.** Όταν λειτουργεί με $U_f = 60\%$ η τάση λειτουργίας είναι ακόμα πιο ψηλά στην τιμή 0.841 V και η πυκνότητα ρεύματος είναι ίση με 0.252 W cm^{-2} με μειωμένο βαθμό απόδοσης 39.6%. Παρατηρείται **όσο μειώνεται η αξιοποίηση του καυσίμου η απόδοση πέφτει αισθητά και η πυκνότητα ισχύος ανεβαίνει με σταθερό φορτίο 3000 A m^{-2} .**

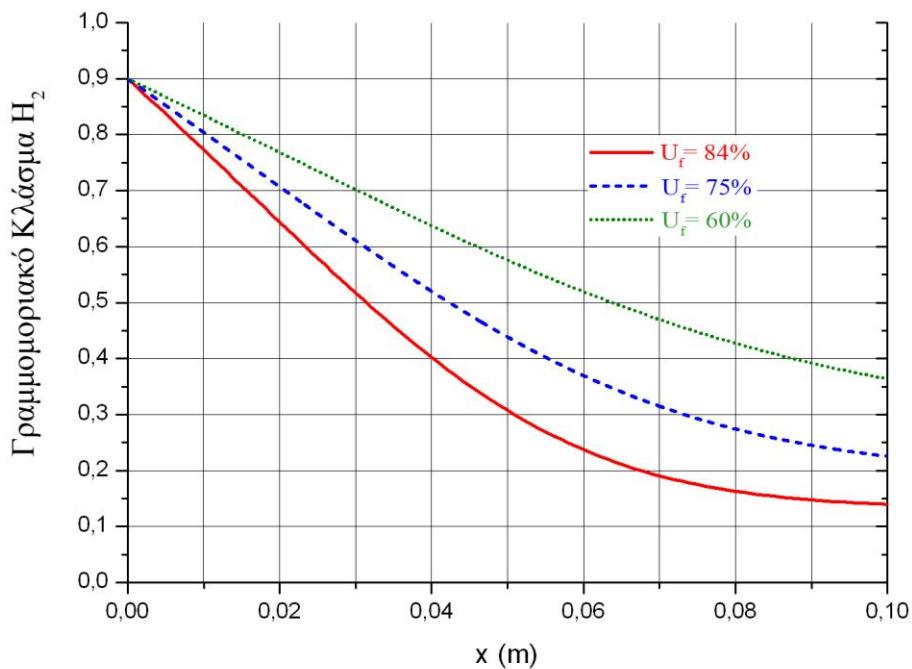
Στο σχήμα 4.21 παρουσιάζονται οι καμπύλες πυκνότητας του ρεύματος κατά μήκος του κελιού για την κάθε περίπτωση. Στην περίπτωση του $U_f = 84\%$ συγκρίνοντας με τις άλλες περιπτώσεις φαίνεται ότι οι αντιδράσεις είναι εντονότερες στο πρώτο μισό του κελιού με το υπόλοιπο μισό να παράγει μικρότερα ρεύματα. Στις άλλες δύο περιπτώσεις και ειδικά στην περίπτωση του $U_f = 60\%$ η παραγωγή του τοπικού ρεύματος (και επομένως το σύνολο των αντιδράσεων) γίνεται πιο ομοιόμορφα. Και στις τρεις περιπτώσεις στα πρώτα εκατοστά του μήκους του κελιού **υφίσταται σταθερός ρυθμός κατανάλωσης υδρογόνου** για αυτό εξηγείται και η σχεδόν οριζόντια καμπύλη πυκνότητας ρεύματος σε αυτό το διάστημα.

Στο σχήμα 4.22 φαίνεται το αποτέλεσμα στην κλίση των καμπυλών της σύστασης του υδρογόνου. Στην τελευταία περίπτωση η κλίση είναι πιο γραμμική σε σχέση με τις περιπτώσεις που λειτουργούν με μεγαλύτερους συντελεστές αξιοποίησεως καυσίμου. Στο ίδιο σχήμα φαίνεται ξεκάθαρα πόσο κάυσιμο (υδρογόνο) εκμεταλλεύτηκε για την παραγωγή ρεύματος.

Η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος που αναπτύσσεται είναι 5050, 4325 και 3721 A cm^{-2} αντίστοιχα για $U_f = 84, 75$ και 60% ενώ η ελάχιστη είναι 227, 720 και 1418 A cm^{-2} . Επομένως τα Δj_{\max} είναι 4823, 3605 και 2303 A cm^{-2} για κάθε περίπτωση. **Το Δj_{\max} αποτελεί συνήθως ένας δείκτης κατά πόσο ομοιόμορφη είναι η κατανομή της πυκνότητας ρεύματος κατά μήκος του κελιού.**



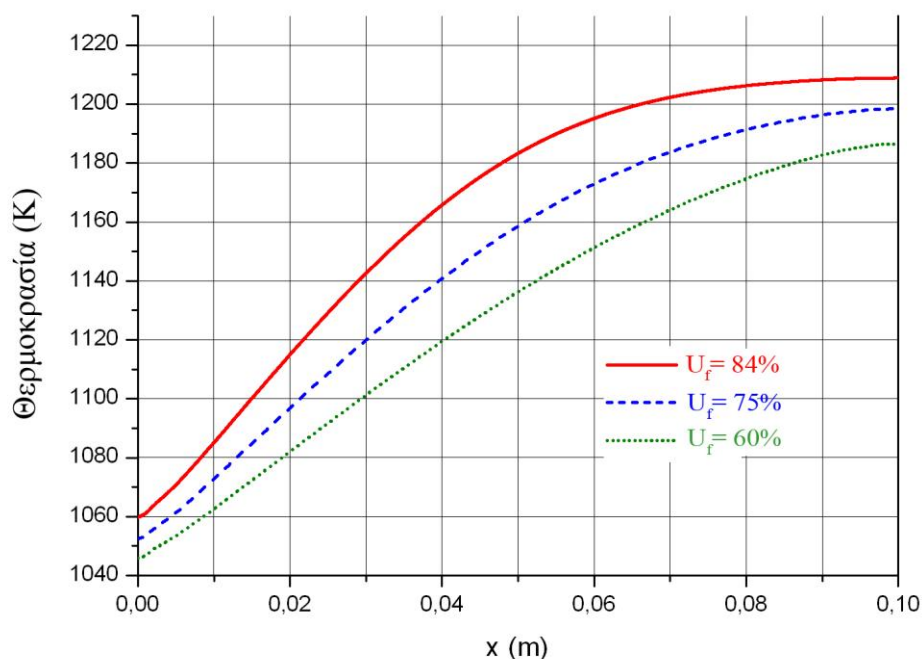
Σχήμα 4.21: Η κατανομή των πυκνοτήτων ρεύματος για τις τρεις περιπτώσεις με διαφορετικούς συντελεστές U_f κατά μήκος του κελιού. Η μέση πυκνότητα ρεύματος και για τις τρεις περιπτώσεις είναι 3000 A m^{-2} .



Σχήμα 4.22: Η κατανομή της γραμμομοριακής σύστασης του υδρογόνου για τις τρεις περιπτώσεις με διαφορετικούς συντελεστές U_f κατά μήκος του κελιού.

Τα θερμικά αποτελέσματα της κατανομής των αντιδράσεων κατά μήκος του κελιού στο *rep* φαίνονται στο σχήμα 4.23. Η μέγιστη θερμοκρασία του *rep* είναι 1208, 1198 και 1187 K αντίστοιχα και η ελάχιστη στην είσοδο του κελιού ισούται με 1060, 1052 και 1046 K για $U_f=84,75$ και 60%. Λόγω του μεγαλύτερου αριθμού αντιδράσεων το *rep* αυξάνει την θερμοκρασία του αθροίζοντας την στην θερμότητα που αποκτά από την επαφή του με τα δύο αέρια μέσω συναγωγής. **Η κλίση της καμπύλης αποτυπώνει τον ρυθμό έκλυσης θερμότητας. Στην περίπτωση με $U_f = 60\%$ η αύξηση της θερμοκρασίας τείνει να έχει μια γραμμική συμπεριφορά σε όλο το μήκος του κελιού λόγω της ομοιόμορφης κατανομής των αντιδράσεων στο κελί.** Το σημαντικό συμπέρασμα από μια ανάλυση της θερμικής κατανομής πάνω στο κελί είναι η αποφυγή απότομων κλίσεων διότι εγκυμονεί κίνδυνος αστοχίας του κεραμικού από τις θερμικές τάσεις που αναπτύσσονται.

Στα διαγράμματα 4.24 έως 4.28 παρουσιάζονται κατά μήκος του κελιού η τάση Nernst και οι απώλειες δυναμικού που συμβάλλουν σε αυτήν ώστε το κελί να λειτουργεί στην τάση E_{cell} . **Η Nernst είναι η μέγιστη δυνατή τάση που μπορεί το κελί να λειτουργήσει σύμφωνα με την θεωρία.** Η τελευταία από την εξίσωση 3 εξαρτάται αποκλειστικά από την θερμοκρασία στο *rep* και τον λόγο μερικών πιέσεων του υδρογόνου, οξυγόνου και υδρατμού της εξίσωσης 1. Αν και η θερμοκρασία αυξάνεται κατά την διεύθυνση x , η τάση μειώνεται όπου αυτό σημαίνει η εξάρτηση της από τις μερικές πιέσεις είναι επικρατέστερη. Συγκεκριμένα αυξάνεται η μερική πίεση του υδρατμού με αποτέλεσμα να μειώνεται ο δεύτερος όρος της 3 με συνέπεια την καθοδική πορεία αυτής κατά το μήκος του κελιού.

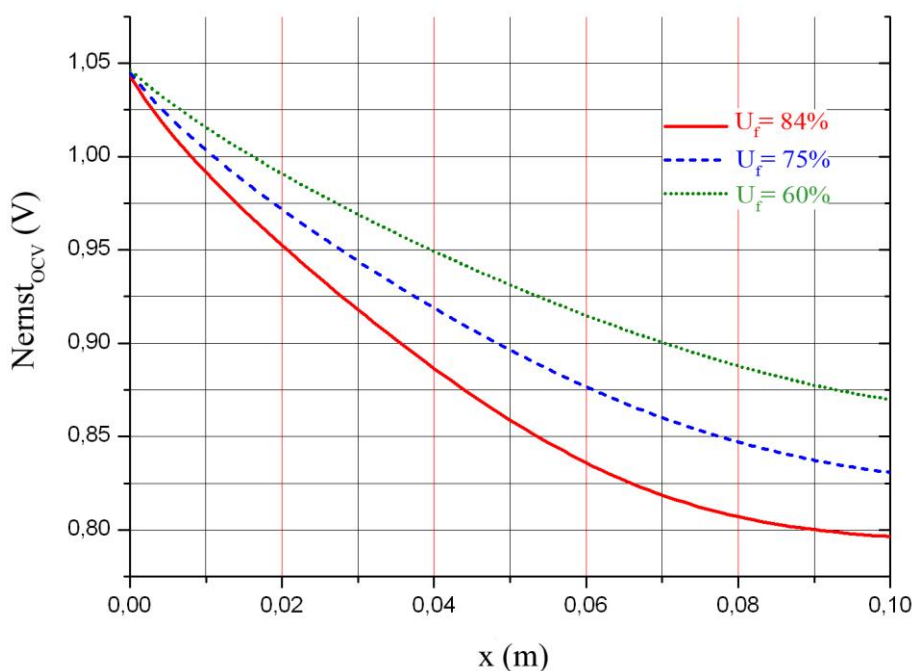


Σχήμα 4.23: Η κατανομή της θερμοκρασίας του *rep* για τις τρεις περιπτώσεις με διαφορετικούς συντελεστές U_f κατά μήκος του κελιού.

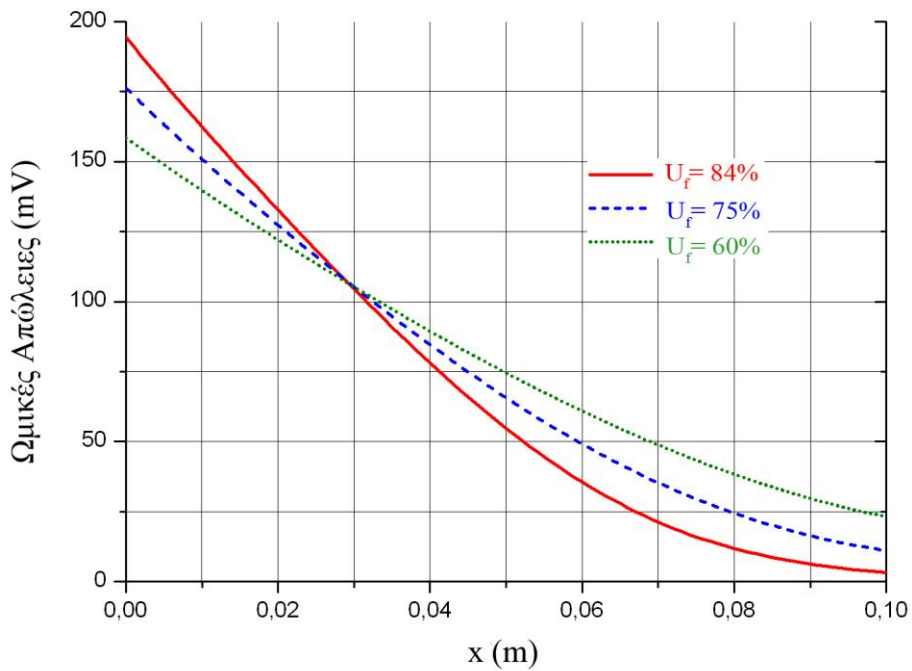
Στο σχήμα 4.24 η Nernst στην περίπτωση για συντελεστή αξιοποίησης του καυσίμου 60% είναι μεγαλύτερη σε κάθε θέση λόγω ότι η μερική πίεση του υδρογόνου είναι μεγαλύτερη. Αυτό γιατί καταναλώνεται λιγότερη ποσότητα υδρογόνου και η μερική πίεση αυτού είναι μεγαλύτερη σε αυτή την περίπτωση. Δηλαδή στις υπόλοιπες περιπτώσεις αν και υπάρχει μεγαλύτερη θερμοκρασία η τοπική τάση Nernst επηρεάζεται από τις πιέσεις σε μεγαλύτερο βαθμό.

Στο σχήμα 4.25 οι απώλειες τάσης παρουσιάζονται σε mV για καλύτερη εποπτεία. Οι ωμικές απώλειες υπολογίζονται από την σχέση $V_{ohm} = R_{pen} \cdot j$ όπου αναφέρθηκε έμμεσα στις εξισώσεις 6,7 στην περιγραφή του ηλεκτροχημικού μοντέλου. Όπως προέκυψε και προηγουμένως η σχέση που περιγράφει την αντίσταση του pen μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Στο σχήμα φαίνεται ότι στην αρχή του κελιού οι ωμικές απώλειες είναι μεγαλύτερες στην περίπτωση των μεγαλύτερων U_f . Αυτό εξηγείται από το γινόμενο της ωμικής αντίστασης με την πυκνότητα ρεύματος. Μετά τα 3 cm όμως συμβαίνει το αντίθετο καθώς το ρεύμα μειώνεται στα μεγάλα U_f με μεγάλο ρυθμό.

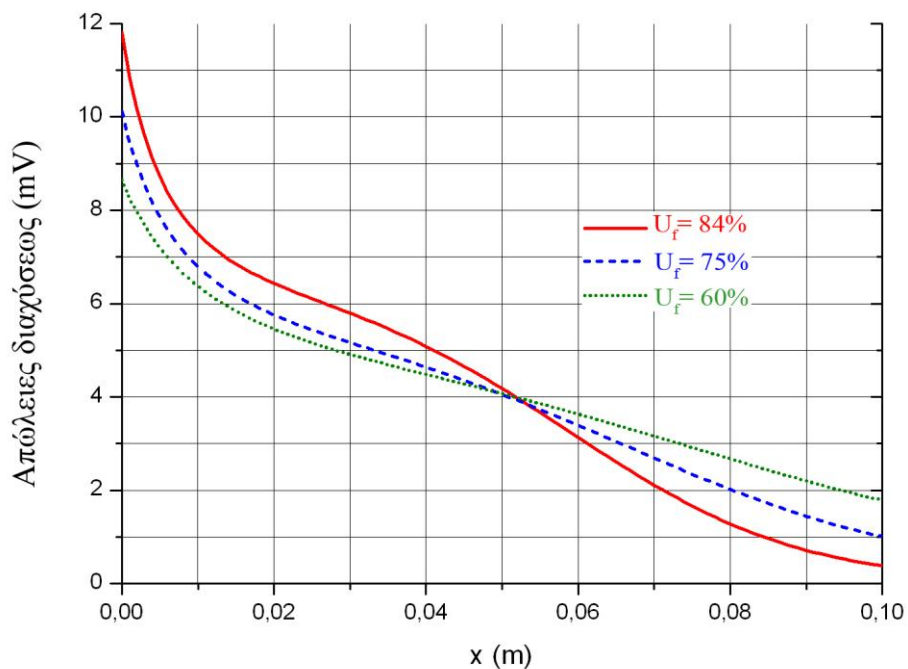
Στο σχήμα 4.26 φαίνεται η πορεία των απωλειών διάχυσης κατά μήκος του κελιού. Οι απώλειες αυτές έχουν έναν πιο πολύπλοκο μηχανισμό υπολογισμού καθώς εξαρτώνται από τις μερικές πιέσεις των αερίων στην διεπαφή καναλιού και ηλεκτροδίου, τις μερικές πιέσεις των ίδιων στην διεπαφή ηλεκτροδίων ηλεκτρολύτη και από τον παράγοντα της θερμοκρασίας του pen . Το μαθηματικό μοντέλο υπολογίζει τις απώλειες αυτές με έναν έμμεσο τρόπο σύμφωνα με την εξίσωση 37.



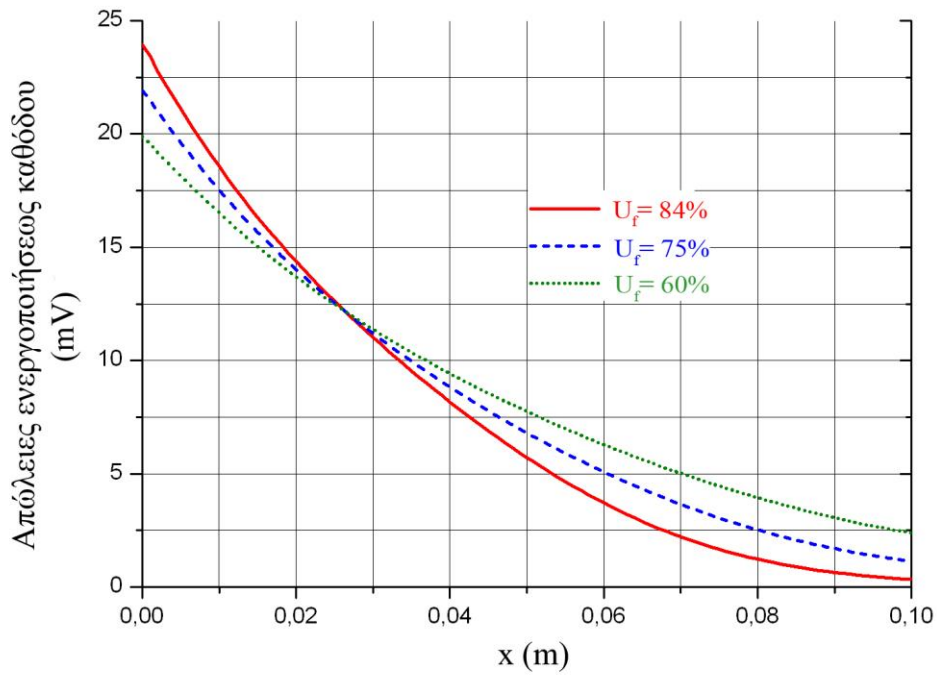
Σχήμα 4.24: Η κατανομή της τάσης $Nernst_{ocv}$ σε V για τις τρεις περιπτώσεις λειτουργίας του κελιού με διαφορετικούς συντελεστές U_f κατά μήκος του.



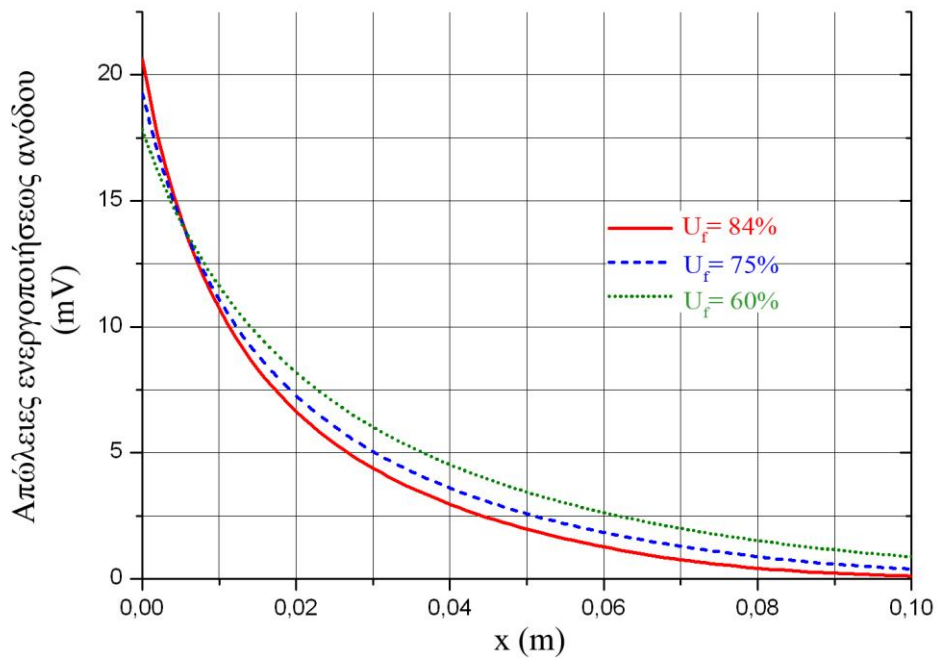
Σχήμα 4.25: Η κατανομή των ωμικών απωλειών σε mV για τις τρεις περιπτώσεις λειτουργίας του κελιού με διαφορετικούς συντελεστές U_f κατά το μήκος του.



Σχήμα 4.26: Η κατανομή των απωλειών διάχυσης σε mV για τις τρεις περιπτώσεις λειτουργίας του κελιού με διαφορετικούς συντελεστές U_f κατά το μήκος του.



Σχήμα 4.27: Η κατανομή των απωλειών ενεργοποίησης στην κάθοδο σε mV για τις τρεις περιπτώσεις λειτουργίας του κελιού με διαφορετικούς συντελεστές U_f κατά το μήκος του.



Σχήμα 4.28: Η κατανομή των απωλειών ενεργοποίησης στην άνοδο σε mV για τις τρεις περιπτώσεις λειτουργίας του κελιού με διαφορετικούς συντελεστές U_f κατά το μήκος του.

Στα σχήματα 4.27 και 4.28 παρουσιάζονται οι απώλειες ενεργοποίησης για την κάθοδο και την άνοδο αντίστοιχα. Οι απώλειες αυτές εξαρτώνται από τις μερικές πιέσεις στην διεπιφάνεια ηλεκτροδίων – ηλεκτρολύτη μέσα στους όρους του ρεύματος ανταλλαγής j_0 , από την θερμοκρασία και από το τοπικό ρεύμα **σύμφωνα με την τροποποιημένη εξίσωση του Butler – Volmer.**

Συγκρίνοντας τις απώλειες δυναμικού τα αποτελέσματα συμφωνούν απόλυτα με την θεωρία που παρουσιάστηκε στα πρώτα κεφάλαια. Οι ωμικές απώλειες είναι οι σημαντικότερες απώλειες δυναμικού σε μια electrolyte – supported SOFC. **Ειδικά όσο μικρότερη είναι η θερμοκρασία τόσο μεγαλύτερες είναι οι απώλειες αυτές σε σχέση με τις υπόλοιπες.** Στην περίπτωση του μεγαλύτερου U_f οι ωμικές απώλειες είναι τρεις με πέντε φορές μεγαλύτερες από το άθροισμα των απωλειών ενεργοποίησης ανόδου και καθόδου μαζί με τις απώλειες διάχυσης. **Σε αντίθεση μια κυψέλη καυσίμου anode – supported οι ωμικές απώλειες του ηλεκτρολύτη είναι πολύ μικρότερες και επομένως δεν χρειάζεται να λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες.**

Ανακεφαλαιώνοντας: δίνοντας ως παραμέτρους εισόδου την μέση πυκνότητα ρεύματος και τον συντελεστή εκμεταλλεύσεως καυσίμου προκύπτει ο βαθμός απόδοσης και η τάση λειτουργίας. Σε μεγαλύτερους βαθμούς εκμεταλλεύσεως καυσίμου η κυψέλη λειτουργεί αποδοτικότερα σύμφωνα με τον ηλεκτρικό βαθμό απόδοσης. **Με λιγότερο καύσιμο παράγεται το ίδιο ηλεκτρικό φορτίο.** Σύμφωνα με τα παραπάνω διαγράμματα σε μεγάλα U_f η τάση Nernst μειώνεται με αποτέλεσμα να λειτουργεί σε μικρότερη τάση λειτουργίας. Η τάση λειτουργίας είναι συνάρτηση της τάσης Nernst και των απωλειών που παρατηρούνται. Σε μεγάλα U_f αναπτύσσονται υψηλότερες θερμοκρασίες με αποτέλεσμα το κελί να λειτουργεί με λιγότερες απώλειες. **Όσο αυξάνεται το U_f όμως τόσο πιο ανομοιόμορφη γίνεται η κατανομή του ρεύματος.** Η Nernst στο τέλος του κελιού μειώνεται σε τέτοιο βαθμό που ακόμα και με τις μικρές απώλειες πλησιάζει την τάση λειτουργίας. Σύμφωνα με την 4 το ρεύμα τείνει να μηδενίσει.

Παρατηρώντας το σχήμα 4.26 παρατηρείται ότι όσο μεγαλώνει το U_f οι απώλειες διάχυσης παρουσιάζουν μια περίεργη πορεία κατά το μήκος του κελιού. Αξίζει να μελετηθεί η περίπτωση για εξαιρετικά μεγάλων βαθμών αξιοποίησης καυσίμου.

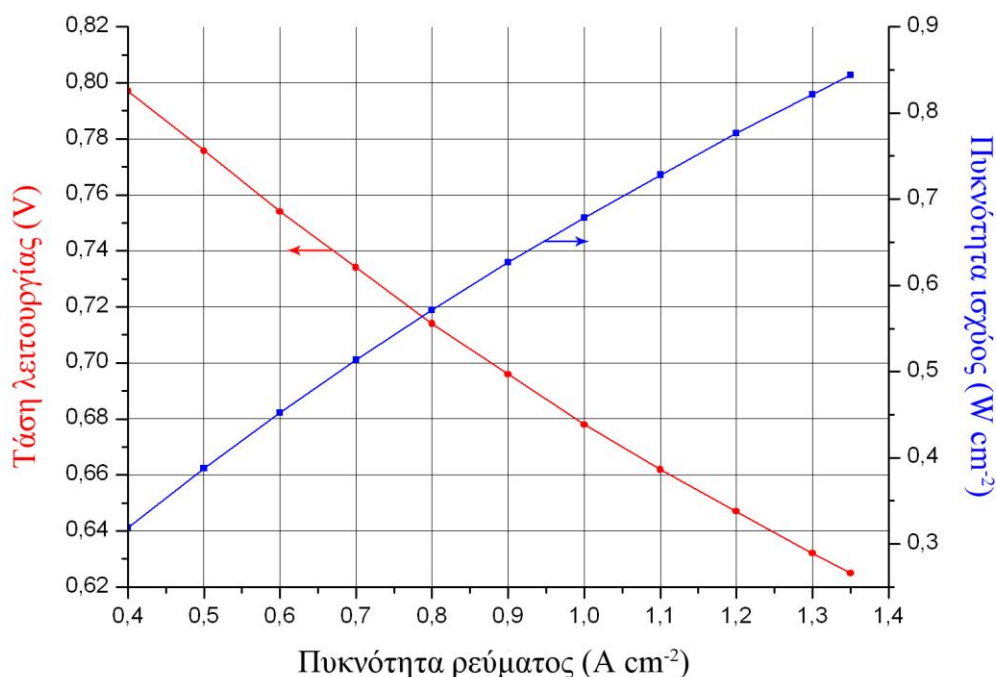
4.4 Λειτουργία της SOFC σε διαφορετικά φορτία – Χαρακτηριστικές και παρουσίαση αποτελεσμάτων

Στο κεφάλαιο αυτό θα εξεταστεί η SOFC σε διαφορετικές μέσες πυκνότητες ρεύματος και θα χαραχθούν οι χαρακτηριστικές της. Οι παράμετροι εισόδου, η γεωμετρία και τα υλικά θα έχουν τις τιμές όπως παρουσιάστηκε στον πίνακα 4.6.

Οι χαρακτηριστικές της κυψέλης θα χαραχθούν για την περίπτωση λειτουργίας σε συντελεστή εκμεταλλεύσεως 75% και σταθερό λόγο αέρα ίσο με 6 (βαθμός εκμεταλλεύσεως οξυγόνου ίσος με 17%). Η θερμοκρασία εισόδου των αερίων είναι 1023 K. Να σημειωθεί ότι για χάραξη των παρακάτω χαρακτηριστικών προέκυψε από την επεξεργασία του μοντέλου στο gProms με την χρήση 40 διαστημάτων. Θα υπάρχει κάποιο σφάλμα σε συγκριτικά με την χρήση των 100 διαστημάτων το οποίο θα συζητηθεί αργότερα.

Πρέπει να σημειωθεί **ότι οι χαρακτηριστικές της SOFC που θα χαραχθούν, αντιπροσωπεύουν την πραγματική λειτουργία της κυψέλης.** Στις περισσότερες μελέτες οι καμπύλες μελετώνται με την θερμοκρασία του κελιού σταθερή, δηλαδή σε ισοθερμοκρασιακή κατάσταση. Στη περίπτωση αυτή της εξέτασης κάθε σημείο της καμπύλης αντιστοιχεί σε κανονικές συνθήκες λειτουργίας με μη ισοθερμοκρασιακή προσέγγιση.

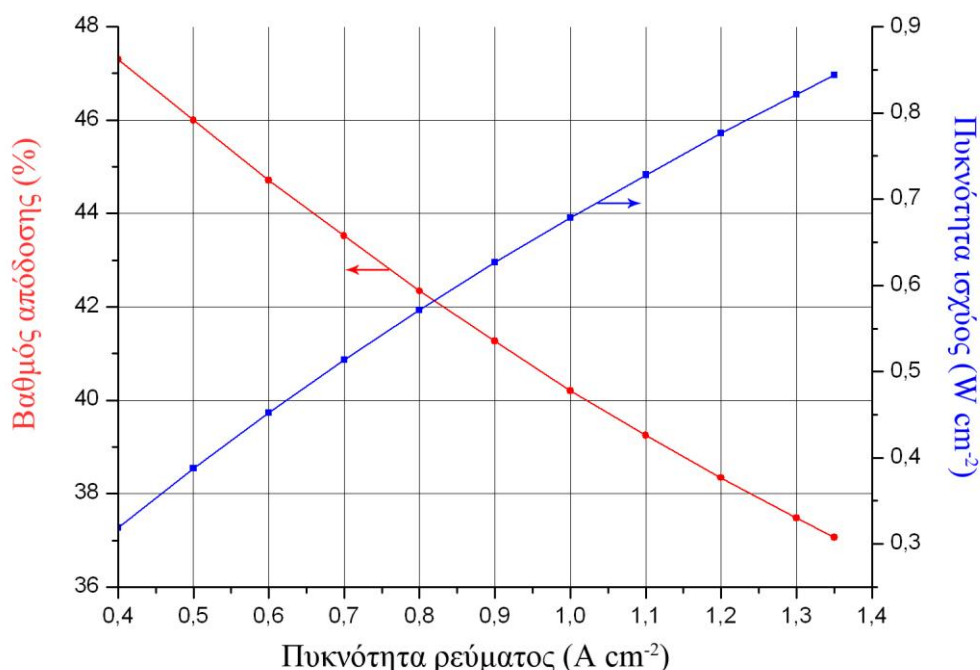
Το σχήμα 4.29 εκθέτει στο ίδιο διάγραμμα τις καμπύλες της τάσης λειτουργίας (αριστερός άξονας) και της πυκνότητας ισχύος (δεξιός άξονας) συναρτήσει της μέσης πυκνότητας ρεύματος. Όπως φαίνεται στο σχήμα όσο μεγαλύτερα ρεύματα παράγει η κυψέλη τόσο μειώνεται η τάση λειτουργίας και τόσο αυξάνεται η πυκνότητα ισχύος.



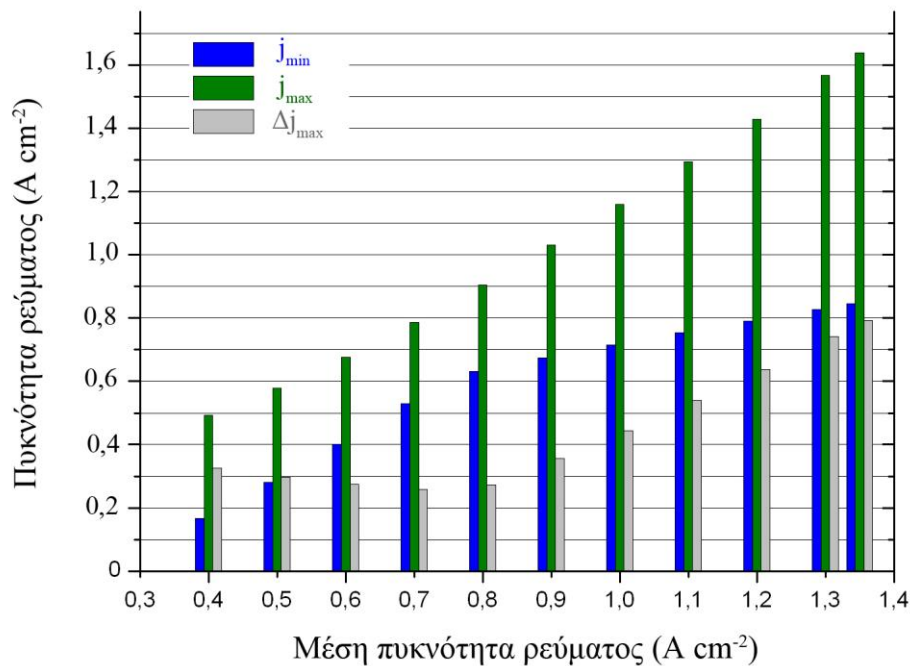
Σχήμα 4.29: Η τάση λειτουργίας και η πυκνότητα ισχύος ως συνάρτηση της πυκνότητας του ρεύματος για συντελεστή αξιοποίησεως καυσίμου 75%, λόγο αέρα 6 και θερμοκρασία εισόδου των δυο αερίων ίση με 1023 K.

Όμοια ο βαθμός απόδοσης μειώνεται με την αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος σύμφωνα με το 4.30. Από το σχήμα φαίνεται ότι το βέλτιστο σημείο λειτουργίας για το καλύτερο βαθμό απόδοσης με την μέγιστη πυκνότητα ισχύος είναι για μέση πυκνότητα ρεύματος λίγο μετά τα 0.8 A cm^{-2} . **Κατά την επεξεργασία των δεδομένων το μοντέλο διέκοψε την διεργασία επίλυσης στην $j_{\text{mean}}=1.4 \text{ A cm}^{-2}$** όπου σημειώθηκε δραματική μείωση της τάσης. Το gProms σημείωσε την σχετική ανακοίνωση στο διαγνωστικό τμήμα της πλατφόρμας στο τέλος της επεξεργασίας. **Εδώ αποδεικνύεται η δυναμική του μοντέλου και η σωστή προσομοίωση του αφού ταιριάζει απόλυτα με την θεωρία του 1.5 (σχήμα 1.5).** Το ρεύμα που αντιστοιχεί σε αυτή την πυκνότητα ρεύματος είναι το οριακό ρεύμα.

Στο 4.31 παρουσιάζεται η μέγιστη και η ελάχιστη πυκνότητα ρεύματος αλλά και η διαφορά αυτών. Όπως προαναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 4.3 **το Δj_{max} συνήθως είναι ένας δείκτης το πόσο ομοιόμορφα καταναλώνεται το υδρογόνο κατά μήκος του κελιού.** Αυτό έχει ως συνέπεια μεγάλοι ρυθμοί αντιδράσεων του καυσίμου με απότομες αλλαγές να επιβαρύνουν με θερμικές καταπονήσεις το κελί λόγω των θερμικών κλίσεων που επακολουθούν. Η Δj_{max} στήλη έχει ελάχιστο που αντιστοιχεί σε εύρος μέσων πυκνοτήτων ρεύματος από 0.7 έως 0.8 A cm^{-2} με πυκνότητες ισχύος 0.514 έως 0.571 W cm^{-2} και βαθμοί αποδόσεως 42.34 έως 43.52% . Εκεί παρατηρείται ο συνδυασμός βέλτιστο σημείο απόδοσης και ισχύος. Αριστερά, σε μικρότερες πυκνότητες ρεύματος λειτουργίας ή σε μεγαλύτερες πυκνότητες προς τα δεξιά το Δj_{max} (γκρι μπάρα) αυξάνεται έχοντας ανομοιόμορφη κατανομή πυκνότητας ρεύματος κατά μήκος του κελιού.



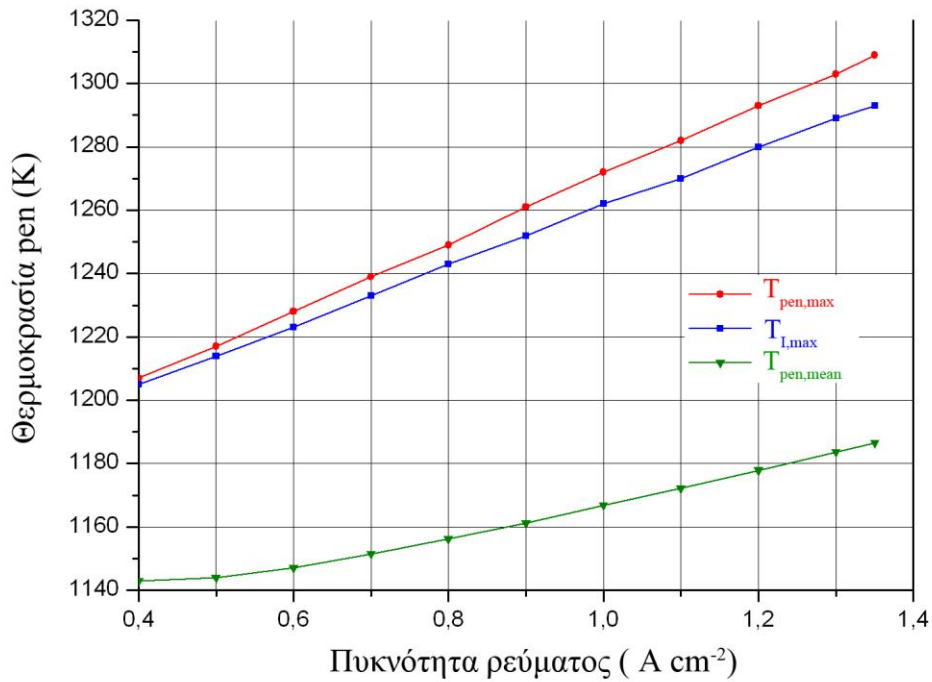
Σχήμα 4.30: Η πυκνότητα ισχύος και ηλεκτρικός βαθμός απόδοσης ως συνάρτηση της πυκνότητας του ρεύματος για συντελεστή αξιοποίησεως καυσίμου 75%, λόγο αέρα 6 και θερμοκρασία εισόδου των δυο αερίων ίση με 1023 K.



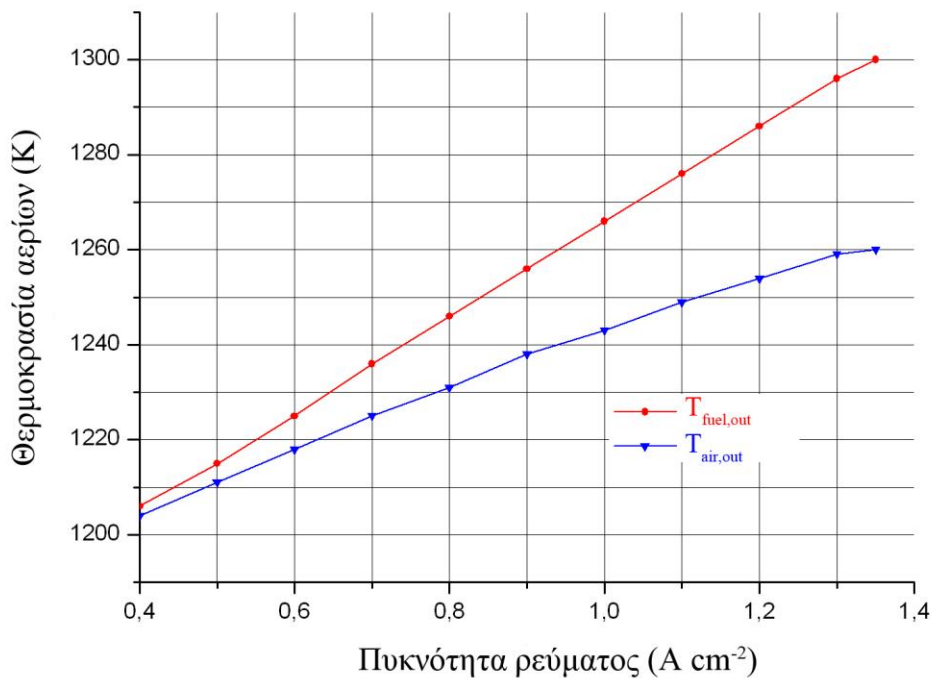
Σχήμα 4.31: Η μέγιστη, η ελάχιστη και η μέγιστη διαφορά πυκνότητας ρεύματος ως συνάρτηση του φορτίου (μέση πυκνότητα ρεύματος) για συντελεστή αξιοποιήσεως καυσίμου 75%, λόγο αέρα 6 και θερμοκρασία εισόδου των δυο αερίων ίση με 1023 K.

Αυξάνοντας τη μέση πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται και η μέση θερμοκρασία αλλά και η μέγιστη του rep σύμφωνα με το σχήμα 4.32. **Στα αποτελέσματα η θερμοκρασία του rep στην είσοδο ήταν σχεδόν σταθερή για όλα τα ρεύματα με μια μικρή αύξηση 7 μονάδων της κλίμακας κέλβιν στα πολύ υψηλά ρεύματα.** Για το λόγο αυτό δεν συμπεριλήφθηκε στην παρουσίαση. Στο βέλτιστο εύρος λειτουργίας οι μέγιστες θερμοκρασίες για το rep είναι από 1239 έως 1249 K ενώ για το στερεό διασυνδέσεως από 1233 έως 1243 K. Η μέγιστη θερμοκρασία αντιστοιχεί σε υψηλά ρεύματα και είναι της τάξης 1310 K.

Τέλος στο σχήμα 4.33 σχηματίστηκαν οι καμπύλες που περιγράφουν τις θερμοκρασίες εξόδου του καυσίμου και του αέρα. Η θερμοκρασία του καυσίμου όπως είναι λογικό αυξάνεται όσο αυξάνονται οι μέσες πυκνότητες ρεύματος, ενώ η θερμοκρασία στην έξοδο του αέρα μειώνεται. **Το τελευταίο οφείλεται στο γεγονός ότι για να επιτευχθεί λόγος αέρα σταθερός ίσος με 6 έχει ως συνέπεια την αύξηση της παροχής του αέρα.** Η επιρροή της παροχής και της θερμοκρασίας του αέρα στην είσοδο θα εξεταστεί σε επόμενο κεφάλαιο.



Σχήμα 4.32: Μέγιστη και μέση θερμοκρασία pen και μέγιστη θερμοκρασία διπολικής πλάκας ως συνάρτησι της πυκνότητας ρεύματος για συντελεστή αξιοποιήσεως καυσίμου 75%, λόγο αέρα 6 και θερμοκρασία εισόδου των δυο αερίων ίση με 1023 K.



Σχήμα 4.33: Θερμοκρασίες εξόδου του καυσίμου και του αέρα ως συνάρτηση των πυκνοτήτων ρεύματος για συντελεστή αξιοποιήσεως καυσίμου 75%, λόγο αέρα 6 και θερμοκρασία εισόδου των δυο αερίων ίση με 1023 K.

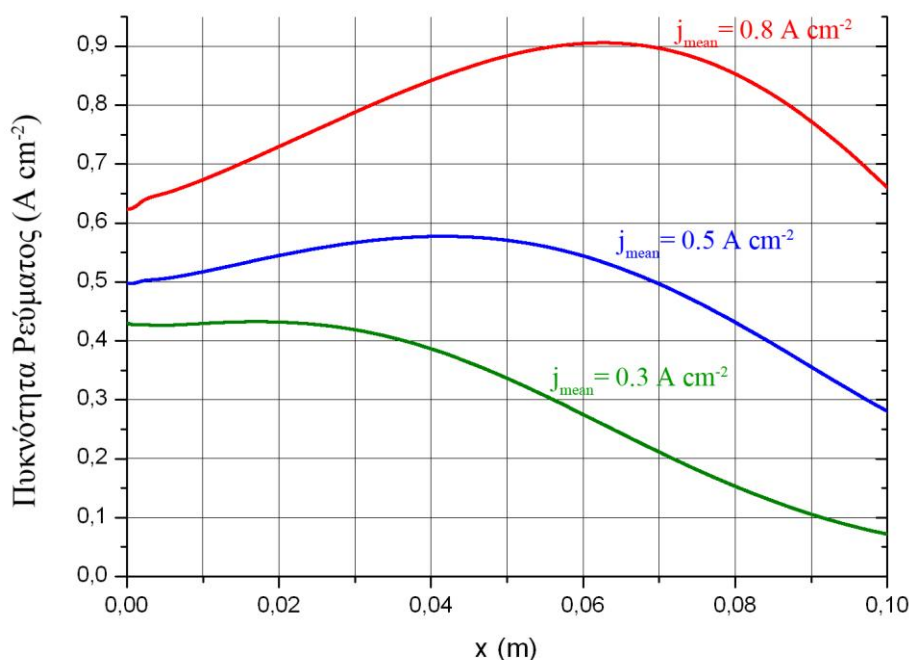
Για την συνέχεια του κεφαλαίου αυτού θα γίνει η σύγκριση 3 περιπτώσεων για μέσες πυκνότητες ρεύματος 3000, 5000 και 8000 A m⁻² με την χρήση 100 διαστημάτων λόγω ότι θα εξεταστούν με ακρίβεια όλα τα είδη των απωλειών.

Με σταθερό συντελεστή εκμεταλλεύσεως καυσίμου 75%, σταθερό λόγο αέρα ίσο με 6 και θερμοκρασίες εισόδου των αερίων 1023 K οι τάσεις λειτουργίας είναι αντίστοιχα 0.817, 0.775 και 0.714 V, οι πυκνότητες ισχύος 0.245, 0.388 και 0.571 W cm⁻² και οι βαθμοί απόδοσης 48.45, 46 και 42.34%.

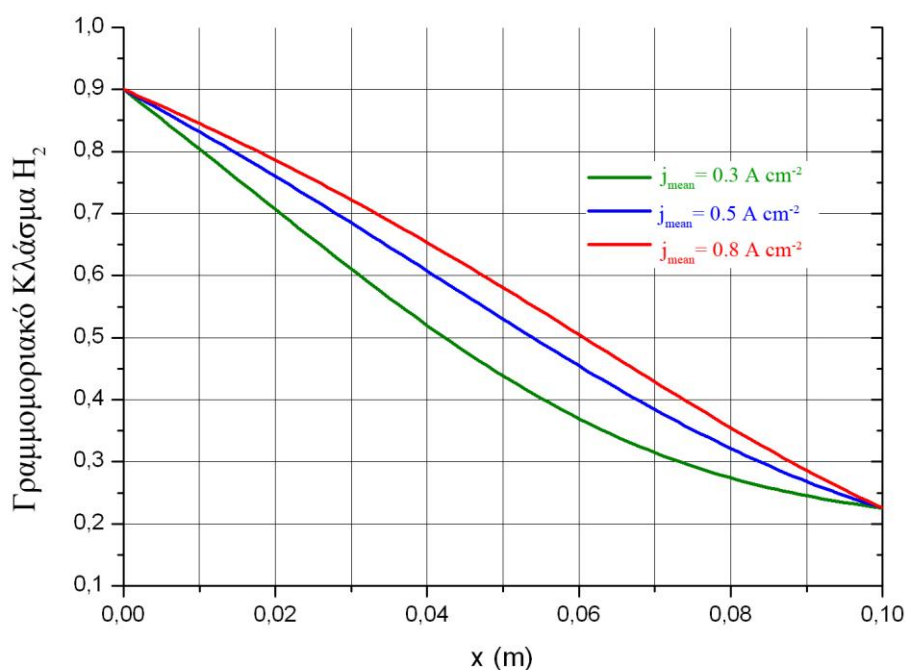
Για την επίτευξη του συγκεκριμένου βαθμού εκμεταλλεύσεως καυσίμου οι παροχές στο κανάλι της ανόδου για κάθε περίπτωση είναι 0.31, 0.516 και 0.827 Lt min⁻¹. Αντίστοιχα για σταθερό λόγο αέρα ίσο με 6 η παροχή του αέρα στην είσοδο του καναλιού της καθόδου είναι 3, 5 και 8 Lt min⁻¹. Οι κατανομές των τοπικών πυκνοτήτων ρεύματος κατά την διεύθυνση x φαίνονται στο σχήμα 4.34 και για τις τρεις περιπτώσεις.

Από το 4.31 ήταν αναμενόμενη η πιο ομοιόμορφη κατανομή της πυκνότητας του ρεύματος να έχει η περίπτωση με $j_{\text{mean}} = 0.8 \text{ A cm}^{-2}$. Συγκεκριμένα το Δj_{max} είναι 2828 A cm⁻² ενώ στην περίπτωση με την μικρότερη μέση πυκνότητα το Δj_{max} είναι 3605 A cm⁻². **Συγκρίνοντας τις καμπύλες παρατηρείται ότι ο ρυθμός των αντιδράσεων μετακινείται προς τα δεξιά του x αυξάνοντας την μέση πυκνότητα ρεύματος.**

Οι κατανομές της γραμμομοριακής σύστασης του υδρογόνου κατά την πορεία του μέσα στο κανάλι της ανόδου παρουσιάζονται στο επόμενο σχήμα 4.35. Και για τις τρεις περιπτώσεις στην είσοδο του καναλιού το υδρογόνο εισέρχεται με σύσταση 0.9 και στην έξοδο εξέρχεται με 0.225 (ίδιος συντελεστής U_F). Σε όλο το μήκος του κελιού αντέδρασαν ο ίδιος αριθμός mol αλλά με διαφορετικό ρυθμό, ο οποίος φαίνεται από το σχήμα για κάθε περίπτωση.



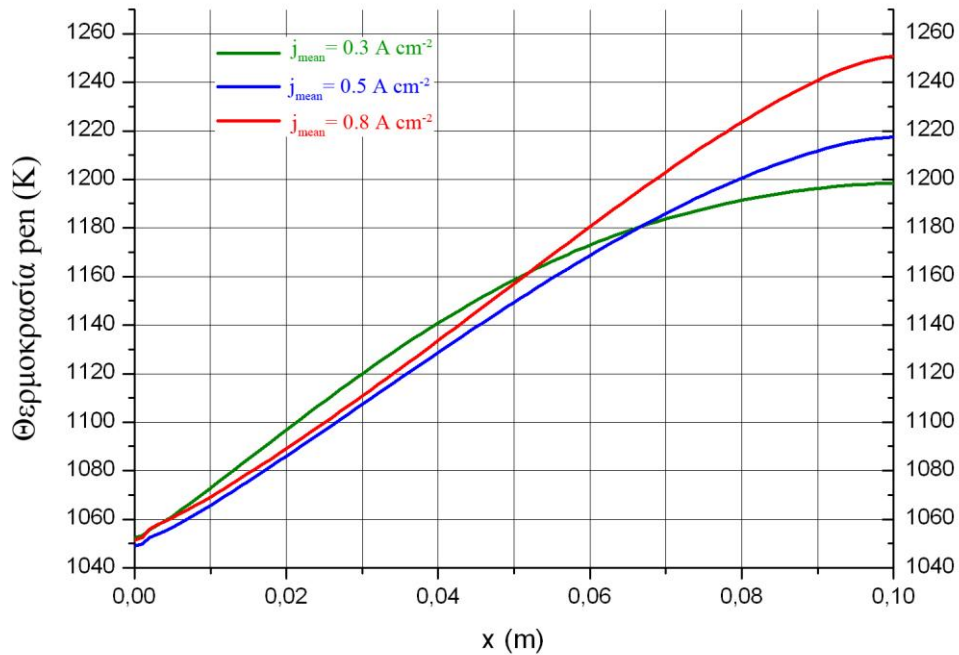
Σχήμα 4.34: Κατανομές πυκνότητας ρεύματος για μέσες πυκνότητες ρεύματος $j_{\text{mean}}=0.3$, 0.5 και 0.8 A cm⁻² αντίστοιχα κατά μήκος του κελιού.



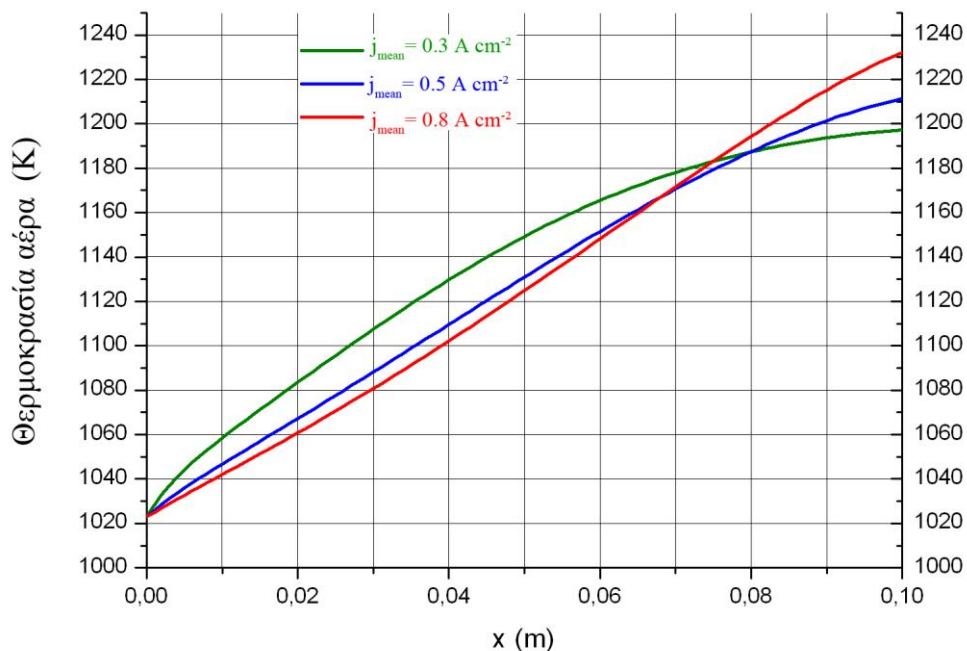
Σχήμα 4.35: Οι γραμμομοριακές συστάσεις του υδρογόνου κατά μήκος του κελιού και για τις τρεις περιπτώσεις με μέση πυκνότητα ρεύματος αντίστοιχα $j_{mean}=0.3,0.5,0.8 \text{ A cm}^{-2}$.

Αυτό φυσικά επηρεάζει άμεσα την θερμοκρασιακή κατανομή στο *rep* όπως φαίνεται στο 4.36. **Στην είσοδο το *rep* έχει σχεδόν την ίδια θερμοκρασία και στις τρεις περιπτώσεις.** Αυτό οφείλεται από την ψύξη του *rep* στην αρχή του κελιού λόγω της μεγάλης παροχής αέρα στην είσοδο του καναλιού. Από το σχήμα 4.35 προκύπτει ότι το υδρογόνο καταναλώνεται στην περίπτωση με το $j_{mean}= 0.8 \text{ A cm}^{-2}$ πιο ομοιόμορφα σε όλο το μήκος του καθώς η κλίση δεν έχει αλλαγές. Συγκεκριμένα μέχρι τα πρώτα 3 cm η κλίση της σύστασης είναι μικρότερη συγκριτικά με το υπόλοιπο κελί και στο σχήμα 4.36 φαίνεται ότι η θερμοκρασία να αυξάνεται με μικρότερο ρυθμό. Στα 4 cm και μετά, η αύξηση της κατανάλωσης του υδρογόνου είναι μεγάλη με αποτέλεσμα η θερμοκρασία να έχει μια σημαντική αύξηση την οποία θα την κρατήσει λίγο πριν το τέλος. Σε αντίθεση, στη περίπτωση με την μικρότερη πυκνότητα ρεύματος η κλίση της κατανάλωσης του υδρογόνου και η κλίση της θερμοκρασίας είναι μεγαλύτερη από πριν και σταθερή μέχρι τα 4 cm όπου από εκεί και πέρα η κατανάλωση μειώνεται και η θερμοκρασία αυξάνεται με μικρότερο ρυθμό. Το γεγονός ότι η θερμοκρασία του *rep* στα πρώτα εκατοστά είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση της μικρότερης μέσης πυκνότητας ρεύματος οφείλεται ότι η παροχή του αέρα δεν είναι τόσο αυξημένη και τοπικά σε αυτά τα εκατοστά αυξάνεται μεγαλύτερη θερμοκρασία σε σχέση με την περίπτωση των άλλων δύο.

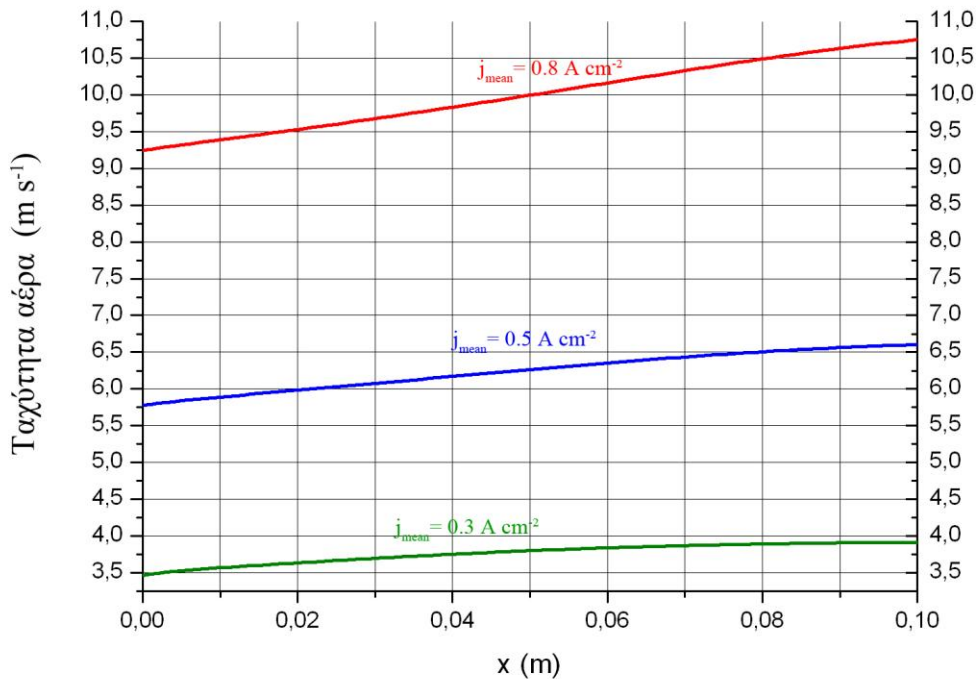
Έτσι σε κάθε θέση η τελική θερμοκρασία του *rep* αυξάνεται από την θερμότητα που εκλύεται μέσω των αντιδράσεων και απ' τις θερμικές συναλλαγές με τα υπόλοιπα στοιχεία (εξίσωση 49).



Σχήμα 4.36: Η θερμοκρασιακή κατανομή του pen κατά μήκος του κελιού για τις τρεις περιπτώσεις με μέση πυκνότητα ρεύματος $j_{mean}=0.3, 0.5, 0.8 \text{ A cm}^{-2}$ αντίστοιχα. Η θερμοκρασία εισόδου των αερίων μειγμάτων στα κανάλια είναι σταθερή ίση με 1023 K



Σχήμα 4.37: Η θερμοκρασιακή κατανομή του αέρα κατά μήκος του κελιού για τις τρεις περιπτώσεις με μέση πυκνότητα ρεύματος $j_{mean}=0.3, 0.5, 0.8 \text{ A cm}^{-2}$ αντίστοιχα. Η θερμοκρασία εισόδου των αερίων μειγμάτων στα κανάλια είναι σταθερή ίση με 1023 K .



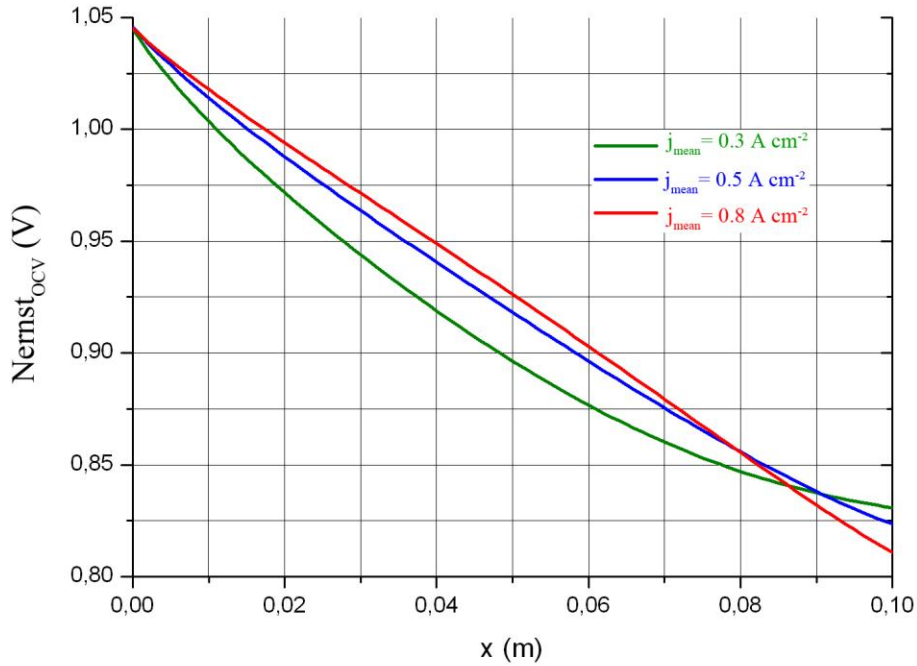
Σχήμα 4.38: Η κατανομή της ταχύτητας κατά μήκος του κελιού για τις τρεις περιπτώσεις με μέση πυκνότητα ρεύματος $j_{mean}=0.3, 0.5, 0.8 \text{ A cm}^{-2}$ αντίστοιχα. Η θερμοκρασία εισόδου των αερίων μειγμάτων στα κανάλια είναι σταθερή ίση με 1023 K .

Στο σχήμα 4.37 παρουσιάζεται η κατανομή των θερμοκρασιών του αέρα, στο κανάλι της καθόδου ενώ στο 4.38 η κατανομή των ταχυτήτων. Στο τελευταίο συγκρίνονται οι ταχύτητες στην είσοδο του καναλιού της καθόδου. Η ταχύτητα, επομένως και η παροχή στη περίπτωση $j_{mean} = 0.8 \text{ A cm}^{-2}$ είναι πάνω από 2.5 φορές μεγαλύτερη.

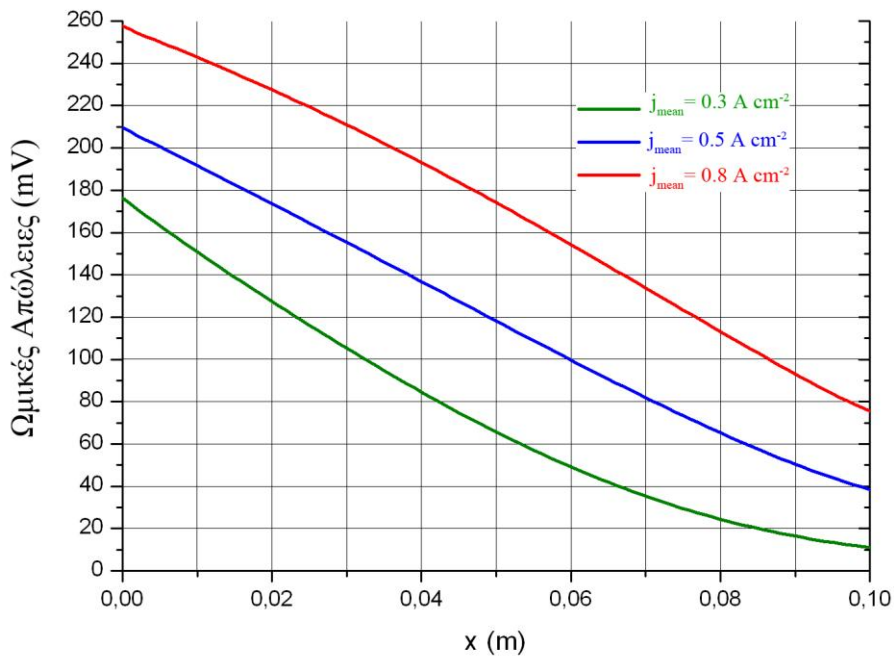
Στα επόμενα σχήματα παρουσιάζονται οι κατανομές κατά την διεύθυνση x της τάσης $Nernst_{ocv}$, των ωμικών απωλειών, των απωλειών ενεργοποιήσεως ανόδου και καθόδου, των απωλειών διάχυσης και της ωμικής αντίστασης.

Οι απώλειες ενεργοποιήσεως καθόδου είναι μεγαλύτερες από την άνοδο και παρουσιάζουν μια γραμμική συμπεριφορά. Γενικά οι απώλειες ενεργοποιήσεως και οι ωμικές ακολουθούν την ίδια συμπεριφορά και οι τρεις περιπτώσεις με την περίπτωση της μεγαλύτερης πυκνότητας ρεύματος να παρουσιάζει πιο ομαλές μεταβολές. Η $Nernst_{ocv}$ στην τελευταία περίπτωση παρουσιάζει μεγάλη πτώση στα τελευταία cm του κελιού.

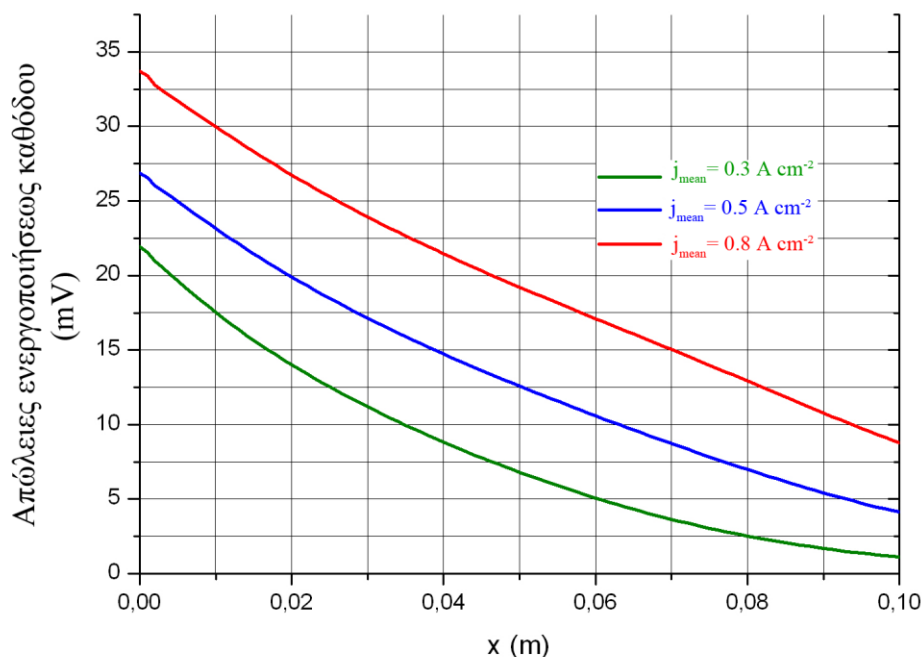
Μια άλλη σημαντική παρατήρηση είναι ότι προς το τέλος το κελιού στην περίπτωση του $j_{mean}=0.3 \text{ A cm}^{-2}$ οι απώλειες τείνουν προς το μηδέν και η μέγιστη τάση $Nernst_{ocv}$ πλησιάζει στην τάση λειτουργίας. Συγκεκριμένα στην έξοδο του κελιού η τάση $Nernst_{ocv}$ είναι 0.831 V και η τάση λειτουργίας 0.817 V . Από την άλλη στη περίπτωση του $j_{mean}=0.8 \text{ A cm}^{-2}$ η τάση $Nernst_{ocv}$ είναι ίση με 0.811 V και η τάση λειτουργίας 0.714 V .



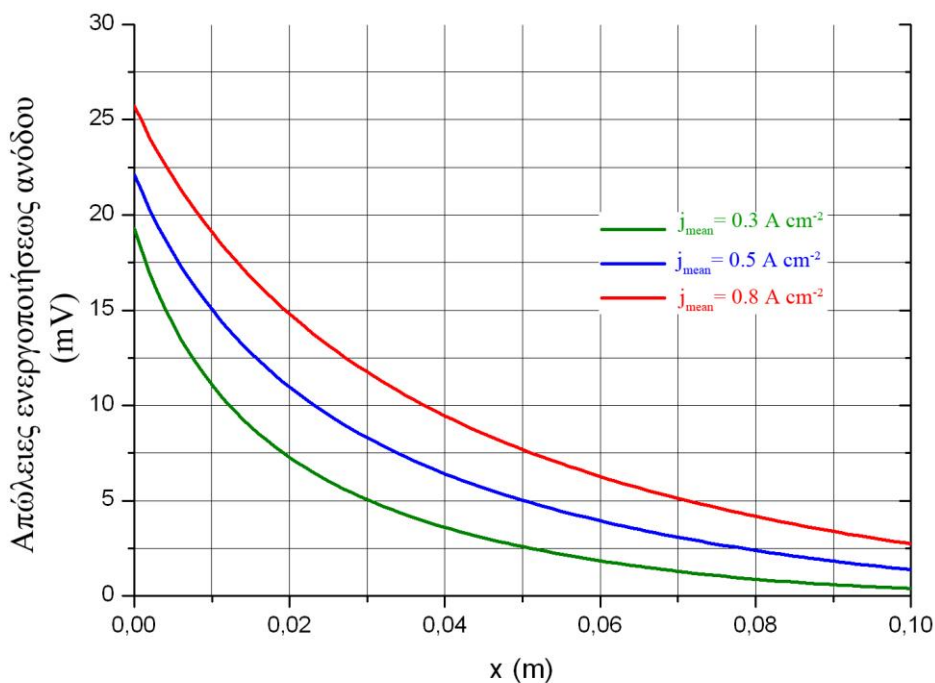
Σχήμα 4.39: Η κατανομή της τάσης $Nernst_{ocv}$ σε V για τις τρεις περιπτώσεις με μέση πυκνότητα ρεύματος $j_{mean}=0.3, 0.5, 0.8 \text{ A cm}^{-2}$ αντίστοιχα. Οι αντίστοιχες τάσεις λειτουργίας του κελιού είναι $E_{cell} = 0.817, 0.775$ και 0.714 V .



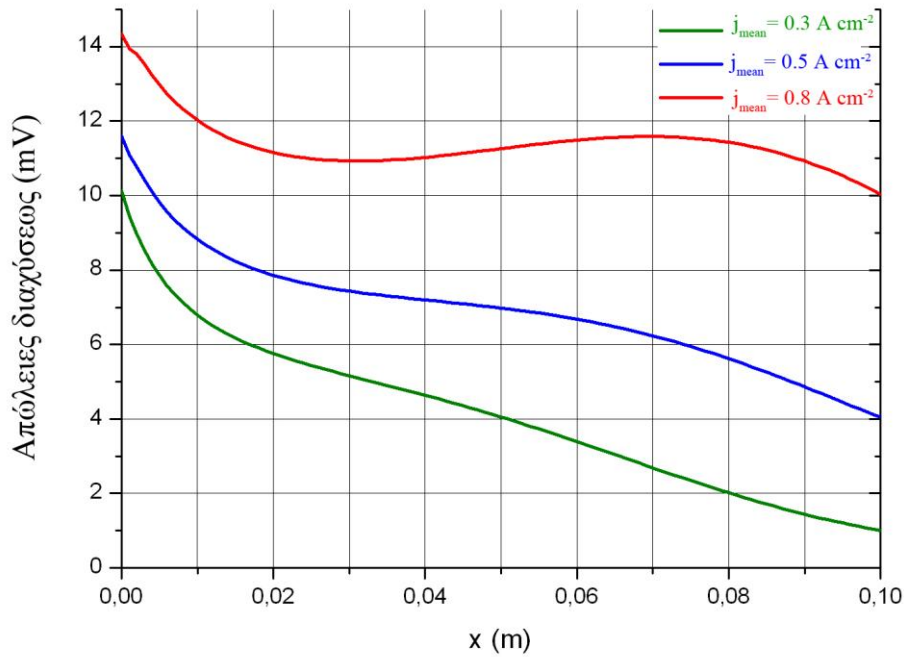
Σχήμα 4.40: Η κατανομή των ωμικών απωλειών σε mV για τις τρεις περιπτώσεις με μέση πυκνότητα ρεύματος $j_{mean}=0.3, 0.5, 0.8 \text{ A cm}^{-2}$ αντίστοιχα. Οι αντίστοιχες τάσεις λειτουργίας του κελιού είναι $E_{cell} = 0.817, 0.775$ και 0.714 V .



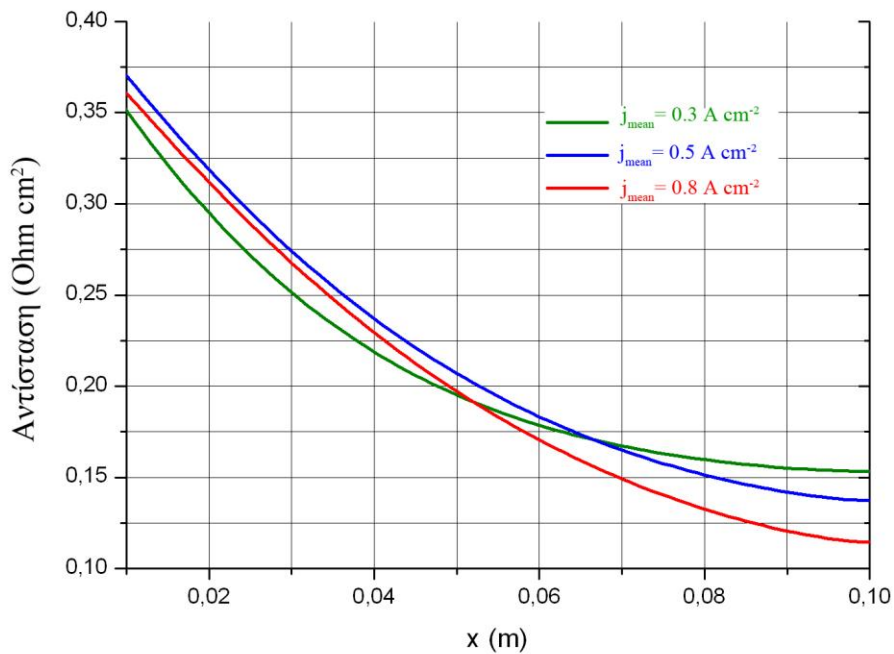
Σχήμα 4.41: Η κατανομή των απωλειών ενεργοποίησης της καθόδου σε mV για τις τρεις περιπτώσεις με μέση πυκνότητα ρεύματος $j_{mean}=0.3, 0.5, 0.8 \text{ A cm}^{-2}$ αντίστοιχα. Οι αντίστοιχες τάσεις λειτουργίας του κελιού είναι $E_{cell} = 0.817, 0.775$ και 0.714 V .



Σχήμα 4.42: Η κατανομή των απωλειών ενεργοποίησης της ανόδου σε mV για τις τρεις περιπτώσεις με μέση πυκνότητα ρεύματος $j_{mean}=0.3,0.5,0.8 \text{ A cm}^{-2}$ αντίστοιχα. Οι αντίστοιχες τάσεις λειτουργίας του κελιού είναι $E_{cell} = 0.817, 0.775$ και 0.714 V .



Σχήμα 4.43: Η κατανομή των απωλειών διάχυσης σε mV για τις τρεις περιπτώσεις με μέση πυκνότητα ρεύματος $j_{mean}=0.3, 0.5, 0.8 \text{ A cm}^{-2}$ αντίστοιχα. Οι αντίστοιχες τάσεις λειτουργίας του κελιού είναι $E_{cell} = 0.817, 0.775$ και 0.714 V .



Σχήμα 4.44: Η κατανομή των ωμικής αντίστασης σε Ohm cm^2 για τις τρεις περιπτώσεις με μέση πυκνότητα ρεύματος $j_{mean}=0.3, 0.5, 0.8 \text{ A cm}^{-2}$ αντίστοιχα.

Ανακεφαλαιώνοντας εξετάστηκε η περίπτωση που ο U_f είναι σταθερός και ίσος με 75% και αυτό που μεταβαλλόταν ήταν το φορτίο (μέση πυκνότητα ρεύματος στην έξοδο του συστήματος). **Στα μεγαλύτερα φορτία το κελί παράγει μεγαλύτερη ισχύς εξόδου αλλά μειώνεται η τάση λειτουργίας και ο βαθμός απόδοσης.** Από το σχήμα 4.39 φαίνεται ότι οι τάσεις Nernst δεν διαφέρουν σε μεγάλο βαθμό, ειδικά σε υψηλά ρεύματα είναι υψηλές. Ωστόσο η τάση λειτουργίας είναι η μικρότερη και αυτό οφείλεται στις υψηλές απώλειες. Παρατηρώντας και τις θερμοκρασίες στο p_{ref} όμοια δεν παρατηρούνται μεγάλες διαφορές. Αυτό συνεπάγεται μικρές διαφορές και στις ωμικές αντιστάσεις ώστε οι ωμικές και κυρίαρχες απώλειες στις electrolyte - supported SOFC να εξαρτώνται από το ρεύμα σύμφωνα με την $V_{ohm} = R_{ohm} \cdot I$.

Επίσης οι υψηλές πυκνότητες ρευμάτων επηρεάζουν σημαντικά και τις υπόλοιπες απώλειες λόγω των φαινομένων διάχυσης. Οι απώλειες ενεργοποίησης είναι και αυτές αυξημένες λόγω της εξίσωσης Butler - Volmer ενώ οι απώλειες διάχυσης στο 4.43 είναι και αυτές μεγαλύτερες για υψηλά ρεύματα.

Μια πρόταση για να μειωθούν οι απώλειες στα υψηλά φορτία είναι να αυξηθεί η θερμοκρασία εισόδου των αερίων ώστε να επιτευχθούν υψηλότερες θερμοκρασίες στο p_{ref} ή ακόμα και η μείωση της παροχής του αέρα ώστε να μειωθεί η ψύξη του κελιού. Φυσικά η παραπάνω διαπίστωση πρέπει να καλύπτεται από την αντοχή των υλικών σε αυξημένες θερμοκρασίες.

Στα μικρότερα ρεύματα πιθανόν να μην ωφελήσει η αύξηση της θερμοκρασίας διότι οι ωμικές απώλειες είναι μικρές για το συγκεκριμένο φορτίο και μπορεί να επηρεαστεί αρνητικά η τάση Nernst.

4.5 Μελέτη των επιδόσεων της κυψέλης με την μεταβολή των παραμέτρων

Στη παράγραφο αυτή θα εξεταστεί η κυψέλη SOFC πως λειτουργεί κάτω από διαφορετικές παραμέτρους ώστε να καθοριστεί ποιες από αυτές επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις επιδόσεις της και **σε ποιες συνθήκες πρέπει η κυψέλη καυσίμου να λειτουργεί βέλτιστα**. Η μελέτη θα γίνει μεταβάλλοντας την παροχή του αέρα στην είσοδο, την θερμοκρασία εισόδου των αερίων και το υλικό κατασκευής της διπολικής πλάκας. Αν εξαιρεθεί η τελευταία παράμετρος οι υπόλοιπες δεν αποτελούν κατασκευαστικά χαρακτηριστικά αλλά **παραμέτροι που ελέγχονται από τον τελικό χρήστη της κυψέλης**. Μπορούν να μεταβληθούν γιατί δεν είναι σταθερές όπως η γεωμετρία της κυψέλης και το υλικό των επιμέρους στοιχείων της.

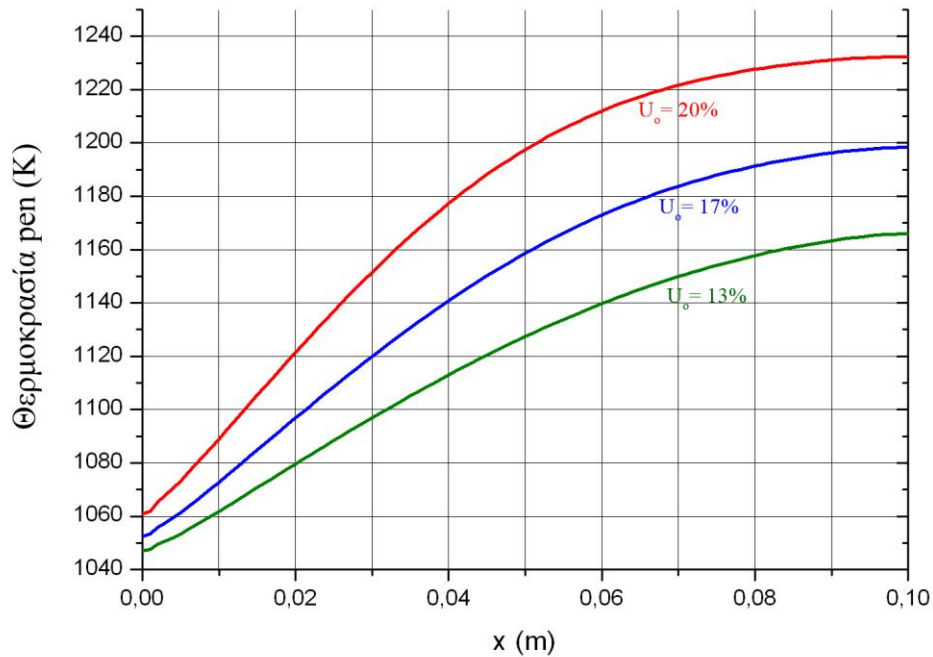
Μεταβάλλοντας τις πιο πάνω παραμέτρους ρυθμίζεται ο βαθμός απόδοσης και η παραγόμενη ισχύς, ρυθμίζεται η κατανομή της θερμοκρασίας και η πυκνότητας ρεύματος. Τα αποτελέσματα των παραπάνω θα παρουσιαστούν και θα εξηγηθούν.

Η εξέταση θα γίνει για επίπεδη κυψέλη καυσίμου σε ομορροή με καύσιμο σύστασης υδρογόνου-υδρατμού και χρήση αέρα ως οξειδωτικού. Η γεωμετρία και το είδος των υλικών βρίσκεται στον πίνακα 4.6. Η βασική περίπτωση είναι το κελί λειτουργίας με: συντελεστή αξιοποίησης καυσίμου 75%, με συντελεστή αξιοποίησης οξυγόνου 17%, πίεση λειτουργίας 1.013 bar, θερμοκρασία εισόδου στα κανάλια ίση με 1023 K και σύσταση καυσίμου 90% H₂ και 10% H₂O. Συγκεντρωτικά τα παραπάνω φαίνονται στον πίνακα 4.7. Η σύσταση του αέρα με 21% O₂ και 79% N₂ θα είναι σταθερή σε όλες τις περιπτώσεις.

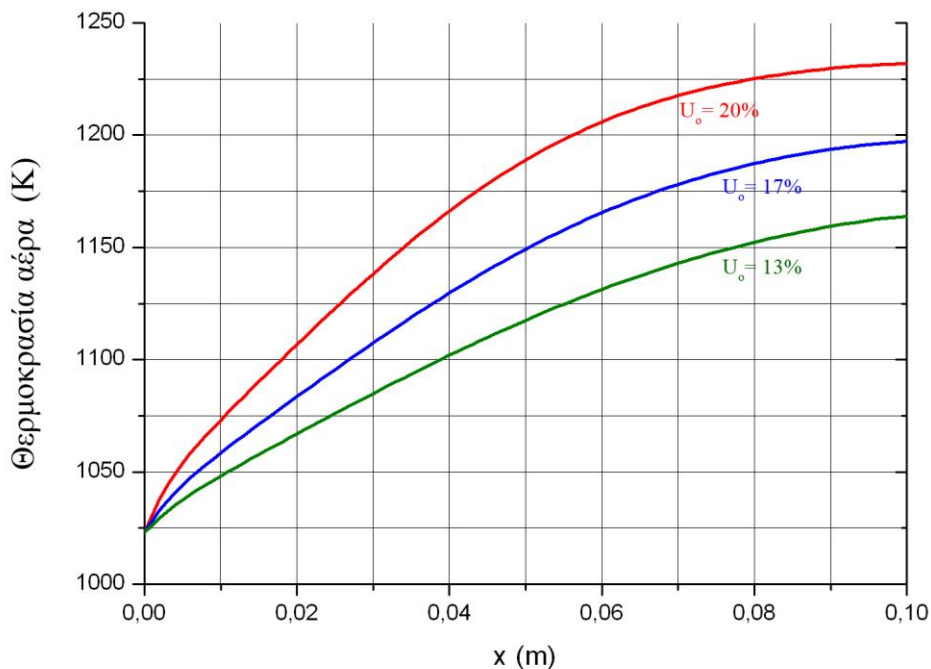
Στην πρώτη περίπτωση θα εξεταστεί η μεταβολή της παροχής του αέρα αυξάνοντας και μειώνοντας τον συντελεστή αξιοποίησης του οξυγόνου από την βασική περίπτωση λειτουργίας. Θα εξεταστούν δυο υποπεριπτώσεις για $j_{\text{mean}} = 0.3$ και 0.8 A cm^{-2} με U_o (συντελεστή αξιοποίησης οξυγόνου) ίσο με 20%, 17% και 13%. Αρχικά θα παρατεθούν τα διάγραμμα για κάθε υποπερίπτωση και στο τέλος θα εξηγηθούν.

Πίνακας 4.7: Παράμετροι εισόδου για την βασική περίπτωση λειτουργίας. Ο συντελεστής αξιοποίησης οξυγόνου αντιστοιχεί σε $\lambda = 6$.

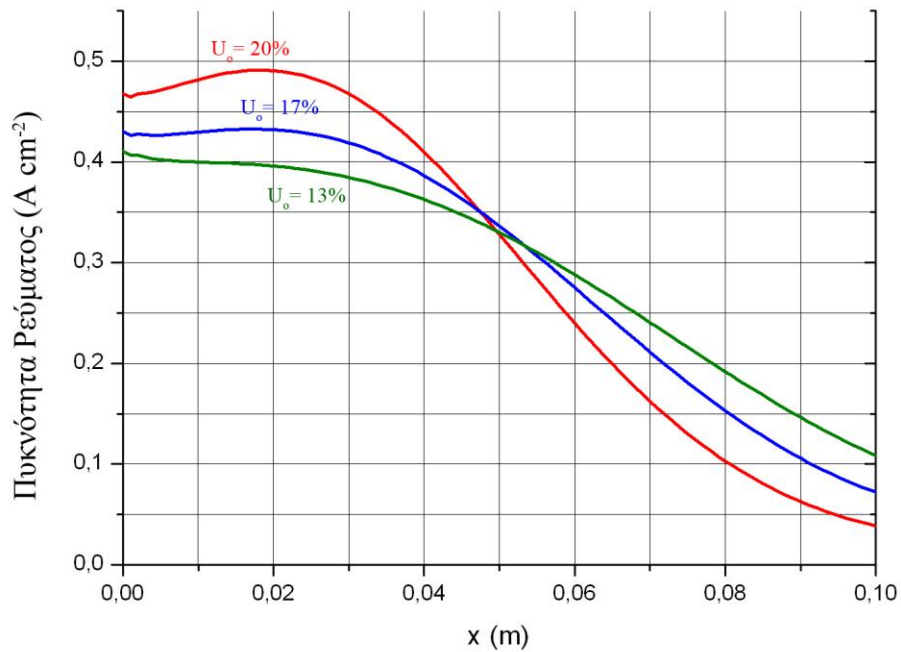
Παράμετρος εισόδου	Τιμές
Συντελεστής αξιοποίησης καυσίμου	75%
Συντελεστής αξιοποίησης οξυγόνου	17%
Πίεση λειτουργίας	1.013 bar
Θερμοκρασία εισόδου αερίων	1023K
Σύσταση H ₂ , H ₂ O	90%,10%
Εξέταση μέσων πυκνοτήτων ρεύματος	0.3 - 0.8 A cm ⁻²



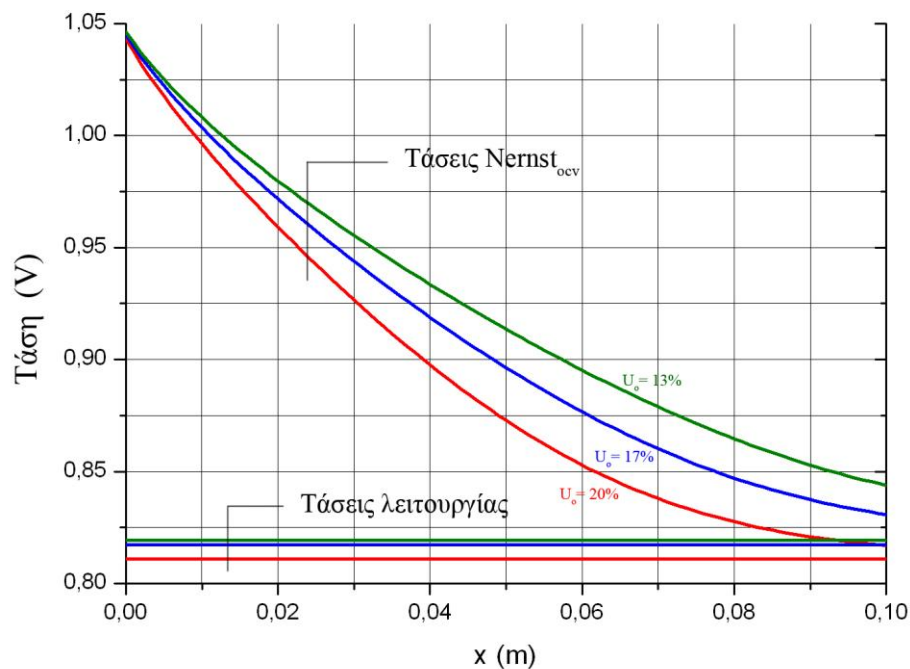
Σχήμα 4.45: Σύγκριση των θερμοκρασιών του reπ για συντελεστές εκμεταλλεύσεως οξυγόνου 13, 17, 20% και μέση πυκνότητα ρεύματος $j_{mean}=0.3 A cm^{-2}$, με τις υπόλοιπες παραμέτρους εισόδου σταθερές από τον πίνακα 4.7.



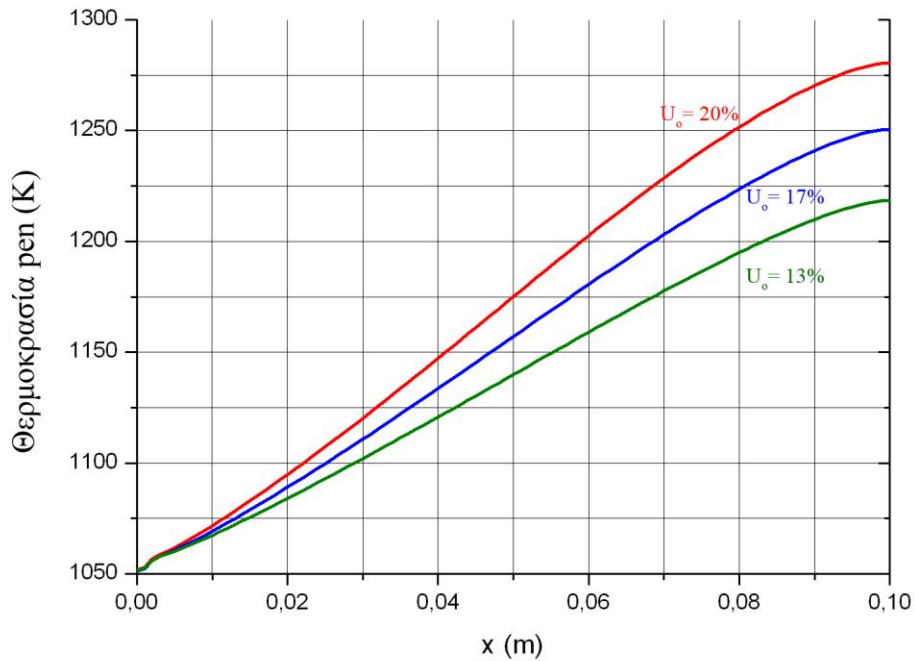
Σχήμα 4.46: Σύγκριση των θερμοκρασιών του αέρα για συντελεστές εκμεταλλεύσεως οξυγόνου 13, 17, 20% και μέση πυκνότητα ρεύματος $j_{mean}=0.3 A cm^{-2}$, με τις υπόλοιπες παραμέτρους εισόδου σταθερές από τον πίνακα 4.7.



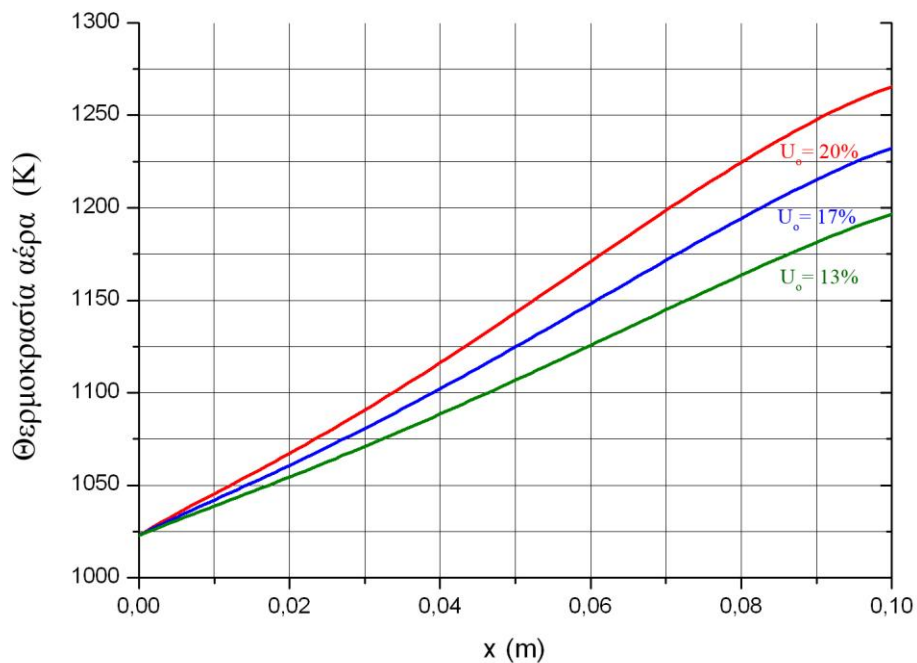
Σχήμα 4.47: Σύγκριση των πυκνοτήτων ρεύματος για συντελεστές εκμεταλλεύσεως οξυγόνου 13, 17, 20% και μέση πυκνότητα ρεύματος $j_{mean}=0.3 \text{ A cm}^{-2}$, με τις υπόλοιπες παραμέτρους εισόδου σταθερές από τον πίνακα 4.7.



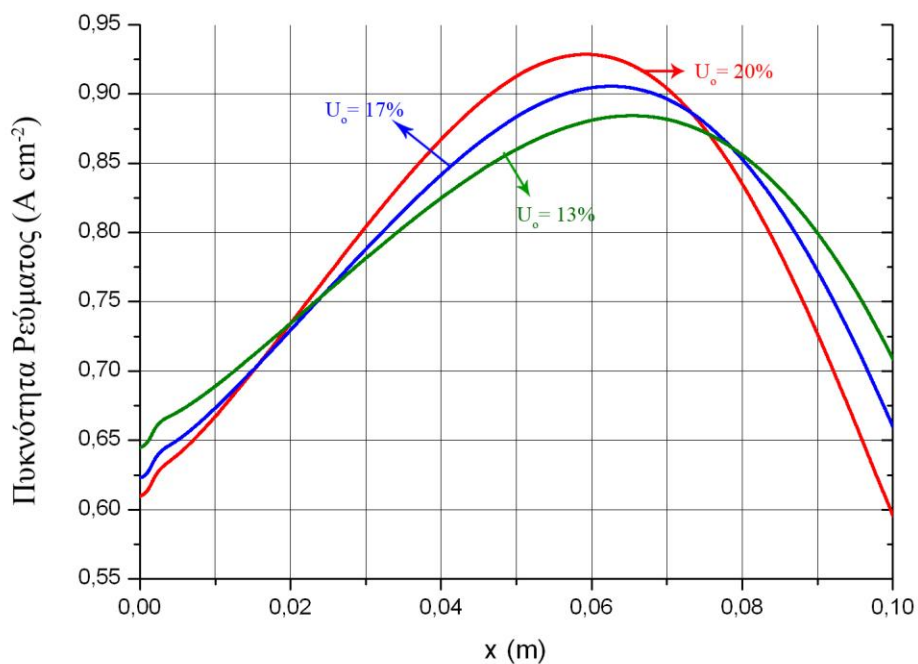
Σχήμα 4.48: Σύγκριση των τάσεων $Nernst_{ocv}$ λειτουργίας για συντελεστές εκμεταλλεύσεως οξυγόνου 13, 17, 20% και μέση πυκνότητα ρεύματος $j_{mean}=0.3 \text{ A cm}^{-2}$, με τις υπόλοιπες παραμέτρους εισόδου σταθερές από τον πίνακα 4.7. Οι τάσεις λειτουργίας είναι 0.819, 0.817 και 0.811 V αντίστοιχα.



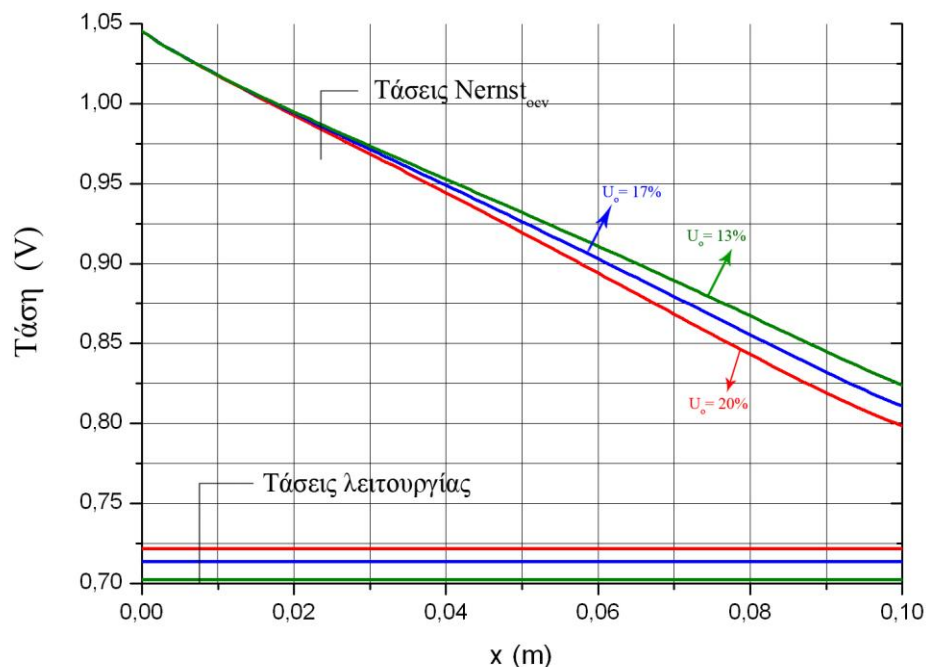
Σχήμα 4.49: Σύγκριση των θερμοκρασιών του reπ για συντελεστές εκμεταλλεύσεως οξυγόνου 13, 17, 20% και μέση πυκνότητα ρεύματος $j_{mean}=0.8 \text{ A cm}^{-2}$, με τις υπόλοιπες παραμέτρους εισόδου σταθερές από τον πίνακα 4.7.



Σχήμα 4.50: Σύγκριση των θερμοκρασιών του αέρα για συντελεστές εκμεταλλεύσεως οξυγόνου 13, 17, 20% και μέση πυκνότητα ρεύματος $j_{mean}=0.8 \text{ A cm}^{-2}$, με τις υπόλοιπες παραμέτρους εισόδου σταθερές από τον πίνακα 4.7.



Σχήμα 4.51: Σύγκριση των πυκνοτήτων ρεύματος για συντελεστές εκμεταλλεύσεως οξυγόνου 13, 17, 20% και μέση πυκνότητα ρεύματος $j_{mean}=0.8$ A cm⁻², με τις υπόλοιπες παραμέτρους εισόδου σταθερές από τον πίνακα 4.17.



Σχήμα 4.52: Σύγκριση των τάσεων $Nernst_{ocv}$ λειτουργίας για συντελεστές εκμεταλλεύσεως οξυγόνου 13, 17, 20% και μέση πυκνότητα ρεύματος $j_{mean}=0.8$ A cm⁻², με τις υπόλοιπες παραμέτρους εισόδου σταθερές από τον πίνακα 4.7. Οι τάσεις λειτουργίας είναι 0.703, 0.714 και 0.722 V αντίστοιχα.

Πίνακας 4.8: Παρουσίαση των συγκεντρωτικών αποτελεσμάτων αποδόσεως για κάθε μέση πυκνότητα ρεύματος και για κάθε συντελεστή αξιοποίησης οξυγόνου.

U _o (%)	j _{mean} = 0.3 A cm ⁻²			j _{mean} = 0.8 A cm ⁻²		
	20	17	13	20	17	13
N _{air} (Lt min ⁻¹)	2.5	3	3.75	6.7	8	10
E _{cell} (V)	0.811	0.817	0.819	0.722	0.714	0.703
P (W cm ⁻²)	0.243	0.2451	0.246	0.578	0.571	0.562
e (%)	48.03	48.44	48.62	42.8	42.3	41.66
j _{max} (A cm ⁻²)	4901	4325	4000	9287	9056	8840
j _{min} (A cm ⁻²)	386	720	1087	6097	6228	6448
Δj _{max} (A cm ⁻²)	4515	3605	2913	3190	2828	2392
T _{pen_{min}} (K)	1061	1052	1047	1052	1051	1051
T _{pen_{max}} (K)	1232	1198	1166	1280	1250	1218
T _{air_{out}} (K)	1232	1197	1164	1265	1232	1197

Στον πίνακα 4.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της σύγκρισης μεταξύ των δύο διαφορετικών φορτίων. Αυξάνοντας την παροχή στην κάθοδο, δηλαδή τον αέρα, ο συντελεστής αξιοποίησης οξυγόνου μειώνεται καθώς χρησιμοποιείται λιγότερο οξυγόνο από το μείγμα για την συμμετοχή τους στις αντιδράσεις. Το περισσευούμενο χρησιμοποιείται για την ψύξη του κελιού. Στην περίπτωση της j_{mean}=0.3 A cm⁻² όταν αυξάνεται η παροχή του αέρα στο κελί από το σχήμα 4.46 η θερμοκρασία του σε κάθε θέση μειώνεται. Ενδεικτικά στο τέλος του pen η θερμοκρασία για U_o=20, 17 και 13% είναι 1232, 1198 και 1166 K αντίστοιχα ενώ οι θερμοκρασίες του αέρα στην έξοδο είναι 1232, 1197 και 1164 K. Παρατηρείται ότι **αν και μειώνονται οι συνολικές απώλειες σύμφωνα με το σχήμα 4.48, αφού καθορίζονται από την διαφορά της καμπύλης της τάσης Nernst με την καμπύλη της τάσης λειτουργίας, η κυψέλη με μικρότερη μέση θερμοκρασία έχει ελαφρώς καλύτερη απόδοση και ελαφρώς μεγαλύτερη ισχύ.** Αυτό οφείλεται γιατί η τάση Nernst στην υψηλότερη θερμοκρασία του κελιού μειώνεται αρκετά με αποτέλεσμα η συνολική τάση λειτουργίας να είναι πιο χαμηλά. Επαληθεύεται αυτό που είχε υποθετηθεί στο τέλος της προηγούμενης παραγράφου.

Στην μικρότερη πυκνότητα ρεύματος η αύξηση της θερμοκρασίας του κελιού λειτουργεί μη αποδοτικά στην απόδοση του. Αυτό γιατί οι απώλειες μειώνονται λιγότερο απ' ό τι επηρεάζεται η τάση Nernst με αποτέλεσμα και να μειώνεται ο βαθμός απόδοσης (ελάχιστα) και να παράγεται μικρότερη ισχύς. Η καμπύλη της κατανομής των πυκνοτήτων ρεύματος αυξάνεται και μετακινείται το μεγαλύτερο τοπικό φορτίο προς τα αριστερά.

Αντίθετα στην μεγαλύτερη μέση πυκνότητα ρεύματος j_{mean}=0.8 A cm⁻², με την μειωμένη παροχή του αέρα αυξάνεται η μέση θερμοκρασία του κελιού σύμφωνα με το σχήμα 4.49 και η απόδοση του κελιού αυξάνεται πάνω από 1% από U_o = 13% σε 20%.

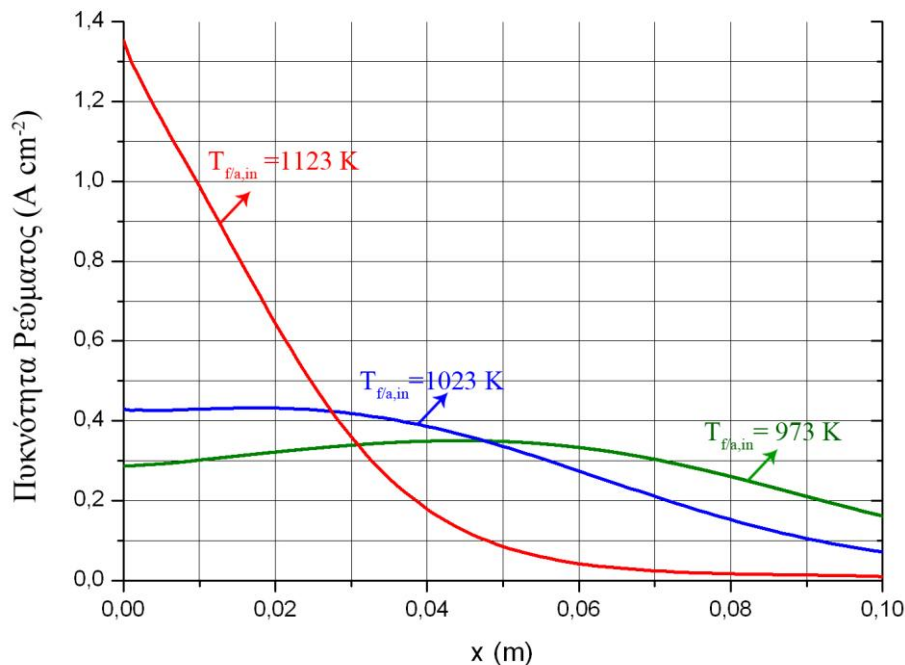
Στο 4.52 εξηγείται η αύξηση της απόδοσης και της πυκνότητας ισχύος του κελιού. **Η τάση Nernst_{ocv} μειώνεται στο πιο θερμό κελί αλλά οι απώλειες μειώνονται σε τέτοιο βαθμό ώστε η τάση λειτουργίας να είναι υψηλά.** Αντίθετα οι περιπτώσεις με τα πιο ψυχρά κελιά έχουν υψηλές συνολικές απώλειες ώστε η διαφορά από την τάση Nernst_{ocv} να είναι υψηλή. Επομένως η

τάση λειτουργίας είναι χαμηλή και σημειώνεται χαμηλή απόδοση και μειωμένος βαθμός απόδοσης για τις περιπτώσεις αυτές.

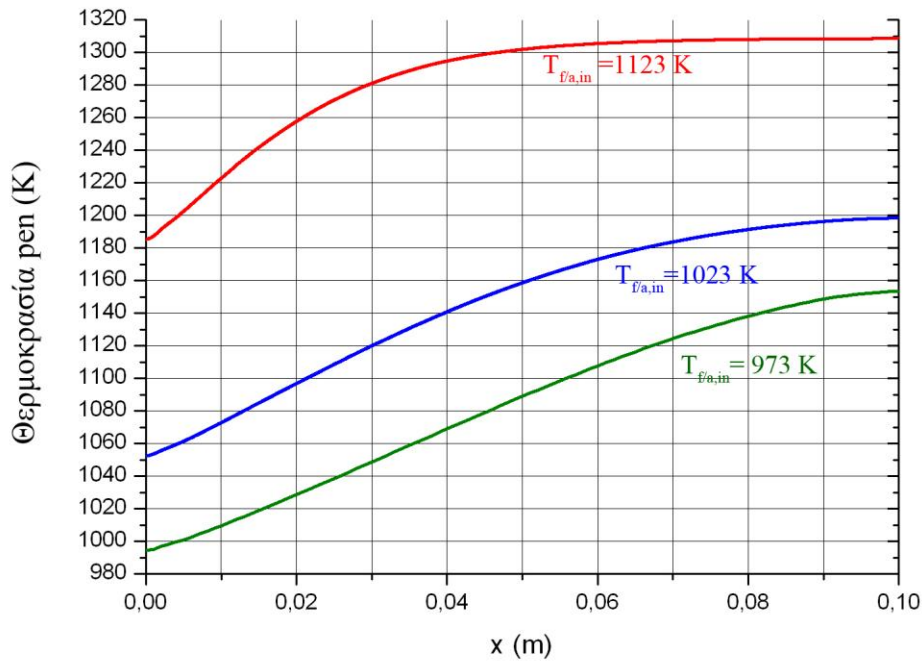
Με την κατάλληλη χρήση της παροχής του αέρα στο κανάλι της ανόδου φαίνεται από τα παραπάνω ότι **κρατώντας σταθερές τις υπόλοιπες παραμέτρους, είναι εφικτό να προσδιοριστούν οι συνθήκες λειτουργίας σε επιθυμητές τιμές, με αποτέλεσμα να βελτιωθεί η απόδοση της SOFC.** Επίσης πρέπει να σημειωθεί ότι η χρήση αυξημένης παροχής αέρα συνεπάγεται η απαίτηση επιπλέον ισχύος για την εξωτερική μονάδα που θα παρέχει στο κανάλι αέρα. Στην περίπτωση του $j_{\text{mean}}=0.8 \text{ A cm}^{-2}$ απαιτείται μικρότερη εξωτερική ισχύς για την παροχή του αέρα και το κελί λειτουργεί αποδοτικότερα. **Ο μόνος περιορισμός είναι η αντοχή των υλικών.**

Μια σημαντική παρατήρηση είναι, σύμφωνα με το σχήμα 4.51 ότι η καμπύλη των πυκνοτήτων του ρεύματος μετακινείται προς τα αριστερά όταν βελτιώνεται η απόδοση λειτουργίας. Εδώ το Δj_{max} αυξάνεται και βελτιώνεται η λειτουργία του κελιού.

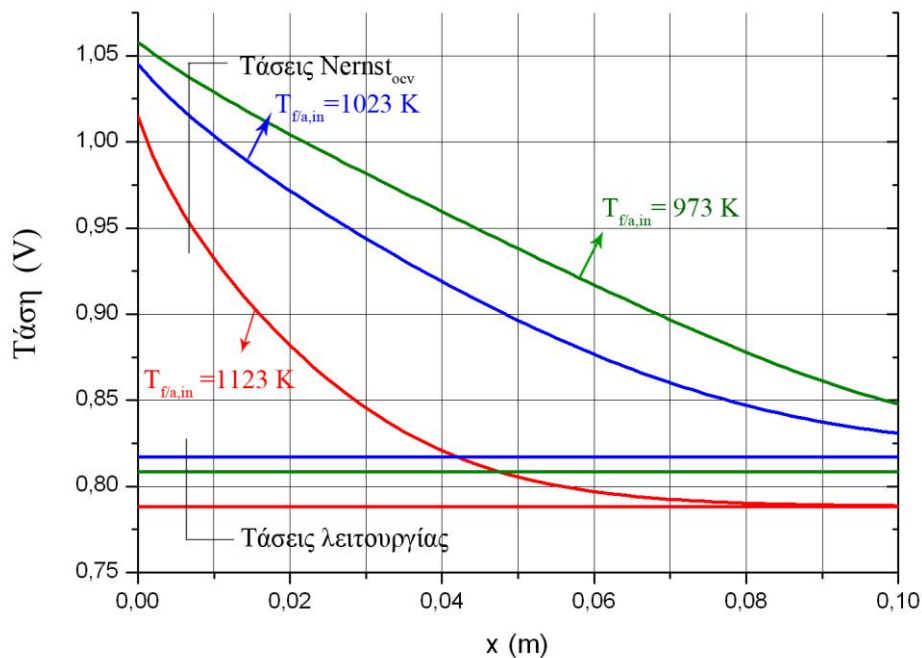
Στην επόμενη περίπτωση θα εξεταστεί και παρουσιαστεί η **κυψέλη καυσίμου να λειτουργεί με σταθερές όλες τις παραμέτρους στον πίνακα 4.7 αλλά σε διαφορετικές θερμοκρασίες εισόδου του καυσίμου στην άνοδο και του αέρα στην κάθοδο.** Για την μέση πυκνότητα ρεύματος $j_{\text{mean}}=0.3 \text{ A cm}^{-2}$ θα παραμετροποιηθεί η θερμοκρασία των αερίων στην είσοδο για 973, 1023 και 1123 K. Για την πυκνότητα ρεύματος $j_{\text{mean}}=0.8 \text{ A cm}^{-2}$ η θερμοκρασίες εισόδου θα είναι 973, 1023 και 1073 K. Θα παρουσιαστούν αρχικά τα διαγράμματα και μετά θα συζητηθούν.



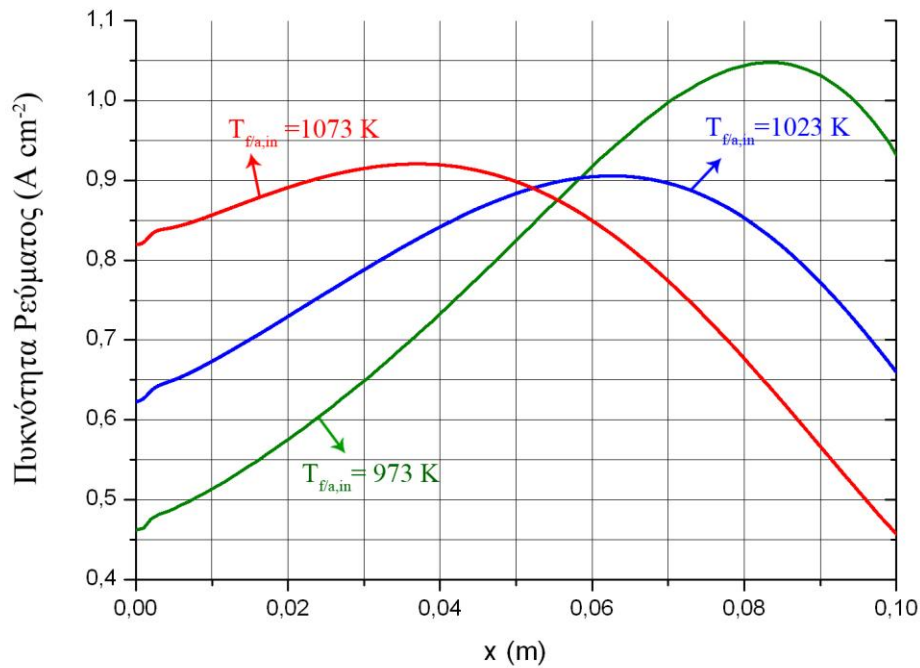
Σχήμα 4.53: Σύγκριση των πυκνοτήτων ρεύματος για θερμοκρασίες εισόδου στα κανάλια ανόδου και καθόδου 973, 1023 και 1123 K με μέση πυκνότητα ρεύματος $j_{\text{mean}}=0.3 \text{ A cm}^{-2}$, με τις υπόλοιπες παραμέτρους εισόδου σταθερές από τον πίνακα 4.7.



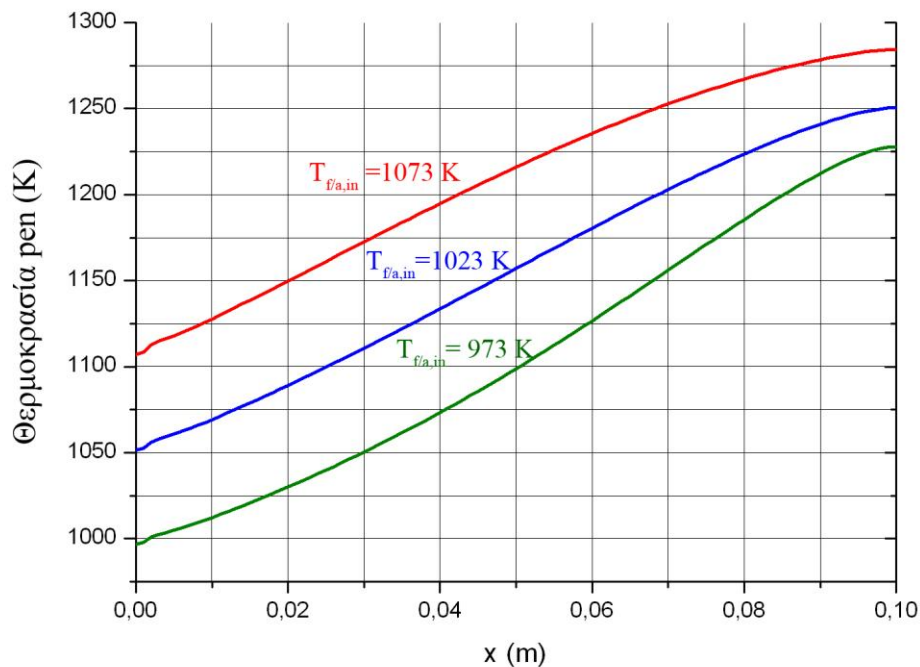
Σχήμα 4.54: Σύγκριση των θερμοκρασιών του rep για θερμοκρασίες εισόδου στα κανάλια ανόδου και καθόδου 973, 1023 και 1123 K με μέση πυκνότητα ρεύματος $j_{mean}=0.3$ A cm^{-2} , με τις υπόλοιπες παραμέτρους εισόδου σταθερές από τον πίνακα 4.7.



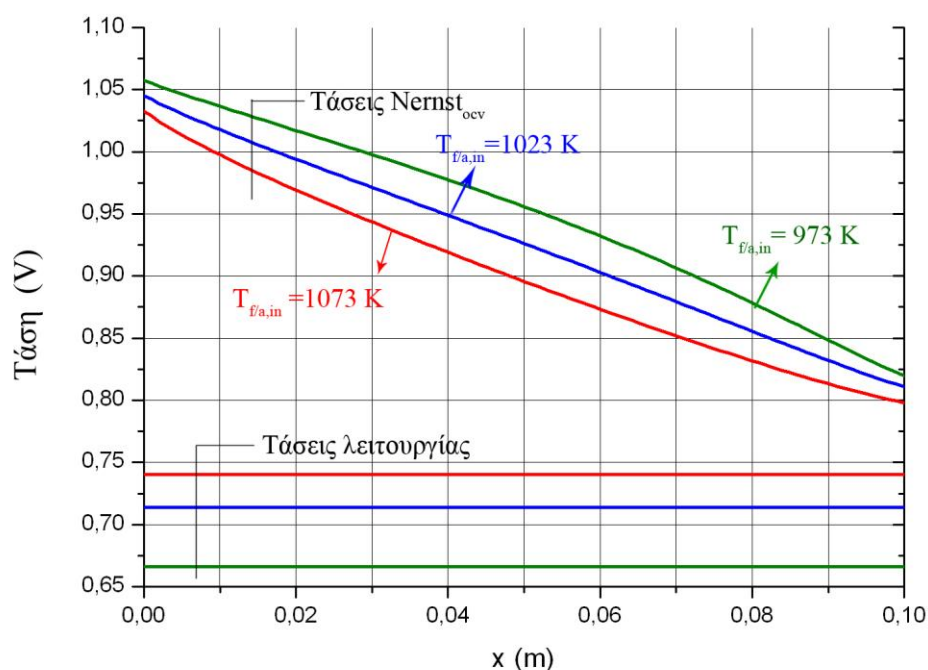
Σχήμα 4.55: Σύγκριση των τάσεων $Nernst_{ocv}$ και λειτουργίας για θερμοκρασίες εισόδου στα κανάλια ανόδου και καθόδου 973, 1023 και 1123 K με μέση πυκνότητα ρεύματος $j_{mean}=0.3$ A cm^{-2} , με τις υπόλοιπες παραμέτρους εισόδου σταθερές από τον πίνακα 4.7. Οι τάσεις λειτουργίας είναι οι κάτω οριζόντιες γραμμές ίσες 0.809, 08.17 και 0.788 V αντίστοιχα.



Σχήμα 4.56: Σύγκριση των πυκνοτήτων ρεύματος για θερμοκρασίες εισόδου στα κανάλια ανόδου και καθόδου 973, 1023 και 1073 K με μέση πυκνότητα ρεύματος $j_{mean}=0.8\ A\ cm^{-2}$, με τις υπόλοιπες παραμέτρους εισόδου σταθερές από τον πίνακα 4.17.



Σχήμα 4.57: Σύγκριση των θερμοκρασιών του rep για θερμοκρασίες εισόδου στα κανάλια ανόδου και καθόδου 973, 1023 και 1073 K με μέση πυκνότητα ρεύματος $j_{mean}=0.8\ A\ cm^{-2}$, με τις υπόλοιπες παραμέτρους εισόδου σταθερές από τον πίνακα 4.17.



Σχήμα 4.58: Σύγκριση των τάσεων $Nernst_{ocv}$ και λειτουργίας για θερμοκρασίες εισόδου στα κανάλια ανόδου και καθόδου 973, 1023 και 1073 K με μέση πυκνότητα ρεύματος $j_{mean}=0.8 \text{ A cm}^{-2}$, με τις υπόλοιπες παραμέτρους εισόδου σταθερές από τον πίνακα 4.7 Οι τάσεις λειτουργίας είναι οι κάτω οριζόντιες γραμμές ίσες 0.666, 0.714 και 0.740 V αντίστοιχα.

Πίνακας 4.9: Παρουσίαση των συγκεντρωτικών αποτελεσμάτων απόδοσης της κυψέλης για κάθε μέση πυκνότητα ρεύματος και για κάθε θερμοκρασία εισόδου αερίων.

	$j_{mean} = 0.3 \text{ A cm}^{-2}$			$j_{mean} = 0.8 \text{ A cm}^{-2}$		
	973	1023	1123	973	1023	1073
$T_{air/fuel,in}$	973	1023	1123	973	1023	1073
E_{cell} (V)	0.809	0.817	0.788	0.666	0.714	0.740
P (W cm^{-2})	0.243	0.245	0.236	0.533	0.571	0.592
e (%)	48.0	48.42	46.64	39.5	42.3	43.87
j_{max} (A cm^{-2})	3507	4325	13522	10473	9057	9205
j_{min} (A cm^{-2})	1622	720	103	4622	6252	4573
Δj_{max} (A cm^{-2})	1885	3605	13419	5851	2805	4632
$T_{pen,min}$ (K)	994	1052	1185	997	1051	1107
$T_{pen,max}$ (K)	1153	1198	1308	1228	1250	1284

Στον πίνακα 4.9 φαίνονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα του μοντέλου για την περίπτωση μεταβολής της θερμοκρασίας των αερίων στην είσοδο.

Στην περίπτωση της $j_{\text{mean}}=0.3 \text{ A cm}^{-2}$ υπάρχει η ιδιομορφία ότι αυξάνοντας την θερμοκρασία από τους 973 K στους 1023 K ο βαθμός απόδοσης και η πυκνότητα ισχύος αυξάνονται ενώ με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας των αερίων στους 1123 K η απόδοση μαζί με τη ισχύ παρουσιάζουν πτώση. Αυτό εξηγείται στο σχήμα 4.55 αφού αυξάνοντας την θερμοκρασία στους 1173 K η Nernst μειώνεται υπερβολικά. Στην περίπτωση όμως από τους 973 K στους 1023 K η τάση λειτουργίας αυξάνεται διότι η Nernst δεν μειώνεται αρκετά με παράλληλη πτώση των απωλειών.

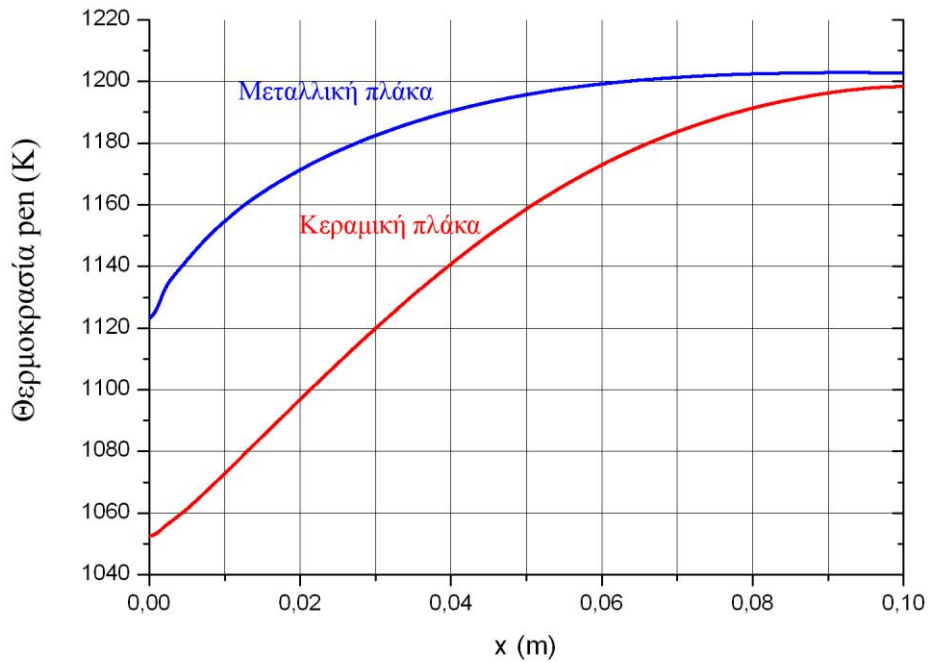
Στο σχήμα 4.53 φαίνεται και η μεγάλη διαφορά του προφίλ των πυκνοτήτων ρεύματος. Στην περίπτωση της υψηλής θερμοκρασίας το ρεύμα που ζητείται είναι μικρό και δεν συναντάει υψηλή αντίσταση με αποτέλεσμα να παράγεται το μεγαλύτερο μέρος του ρεύματος στο πρώτο μισό του κελιού. Οι άλλες δύο καμπύλες παρουσιάζουν ομοιόμορφη κατανομή της πυκνότητας ρεύματος.

Στην περίπτωση της υψηλής μέση πυκνότητας ρεύματος η απόδοση του κελιού αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας εισόδου των αερίων. Το κελί θερμαίνεται με αποτέλεσμα την μείωση των απωλειών που προκύπτουν από το μεγάλο φορτίο. Παράλληλα η Nernst δεν μειώνεται σε μεγάλο βαθμό και όπως συζητήθηκε πιο πάνω και η απόδοση του κελιού βελτιώνεται.

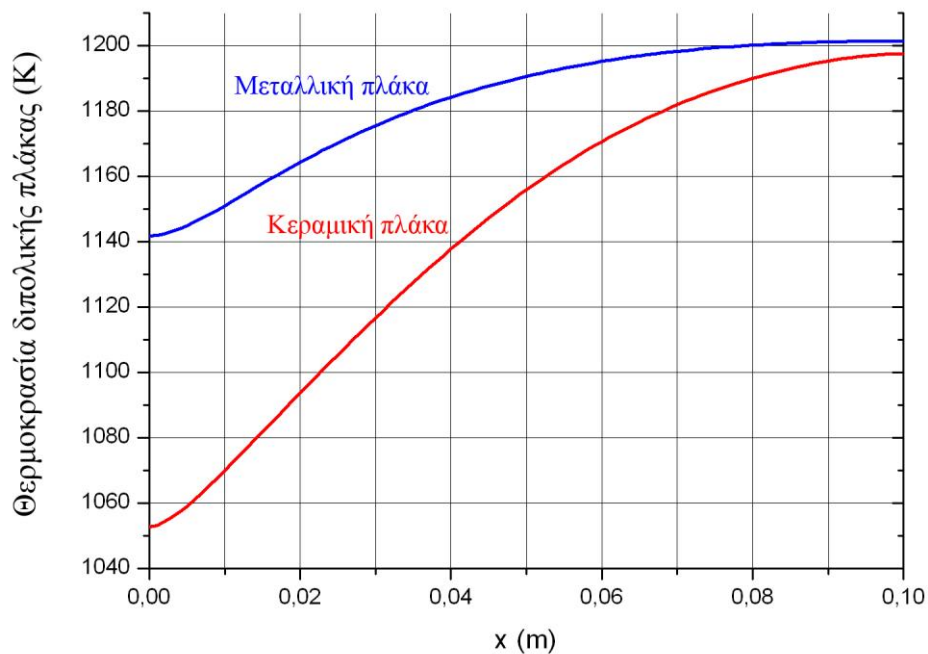
Από τα παραπάνω προκύπτει ότι σε ίδιες συνθήκες λειτουργίας **για να εξεταστεί η βελτίωση ή όχι της απόδοσης της κυψέλης σε μια μεταβολή μιας παραμέτρου για το ίδιο φορτίο πρέπει να χαραχθούν χαρακτηριστικές των αντίστοιχων μεταβολών [64].** Στον πίνακα 4.9 φαίνεται για το μεγάλο φορτίο **αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει βελτίωση του βαθμού απόδοσης.** Στην περίπτωση του μικρού φορτίου **αύξηση της θερμοκρασίας από τους 1023 στους 1123 K προκύπτουν τα αντίθετα αποτελέσματα σε σχέση με την αύξηση από τους 973 σε 1023 K.**

Παρακάτω θα εξεταστεί η περίπτωση **χρησιμοποιώντας μεταλλικό υλικό για την διπολική πλάκα και θα συγκριθεί με την περίπτωση της κεραμικής διπολικής πλάκας.** Οι παράμετροι εισόδου φαίνονται στον πίνακα 4.7. Το μόνο που αλλάζει στις παραμέτρους εισόδου στο μαθηματικό μοντέλο είναι η πυκνότητα του μετάλλου, η θερμοχωρητικότητα, η αγωγιμότητα και ο συντελεστής ακτινοβολίας με τιμές $\rho_1 = 8000 \text{ kg m}^{-3}$, $c_{p1}=0.5 \text{ KW m}^{-1}\text{K}^{-1}$, $\lambda_1=25 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ και $\epsilon_1=0.1$ αντίστοιχα [16]. Θα εξεταστούν οι υποπεριπτώσεις για φορτίο $j_{\text{mean}}= 0.3$ και 0.8 A cm^{-2} .

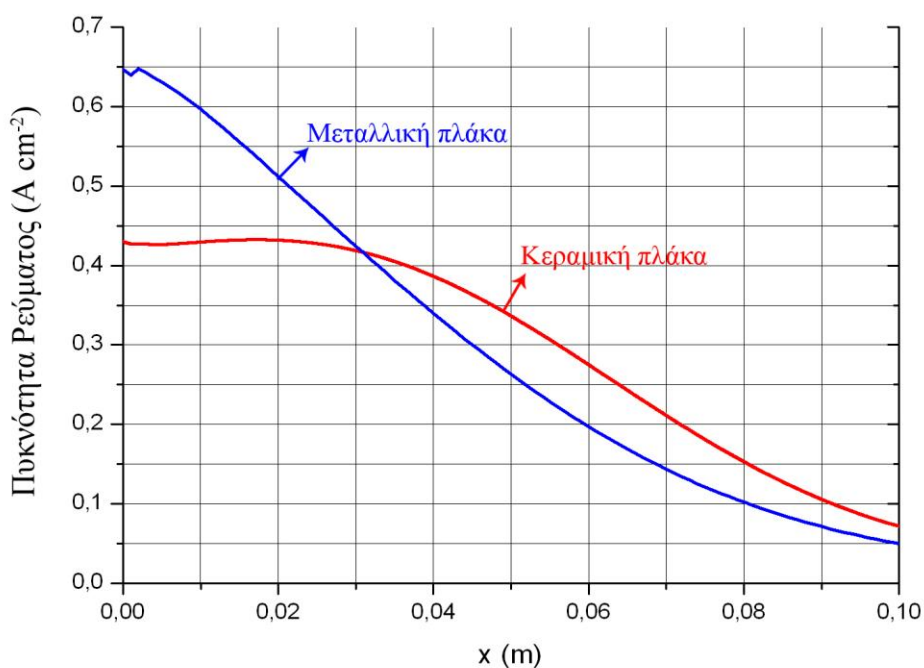
Το σχήμα 4.61 εκθέτει τις κατανομές της πυκνότητας ρεύματος για μέση πυκνότητα ρεύματος 0.3 A cm^{-2} . Η μεταλλική πλάκα παρουσιάζει αύξηση των ρευμάτων στο πρώτο κομμάτι του κελιού συγκριτικά με την περίπτωση της κεραμικής. Η δεύτερη έχει πιο ομοιόμορφη κατανομή. Αυτό εξηγείται από το σχήμα 4.59. Σύμφωνα με αυτό η θερμοκρασία του rep αυξάνεται ειδικά στο πρώτο κομμάτι. **Αυξάνεται λόγω του μεγάλου συντελεστή αγωγιμότητας της μεταλλικής πλάκας.** Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μείωση των ωμικών απωλειών και την διέλευση μεγαλύτερου ρεύματος. Αυτό φαίνεται με μεγαλύτερη σαφήνεια στο σχήμα 4.62. Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών η Nernst μειώνεται μαζί με τις ωμικές απώλειες με αποτέλεσμα την ελάχιστη βελτίωση της απόδοσης. Στο σχήμα 4.60 φαίνονται οι κατανομές των θερμοκρασιών των διπολικών πλακών. Στην περίπτωση αυτή η απόδοση



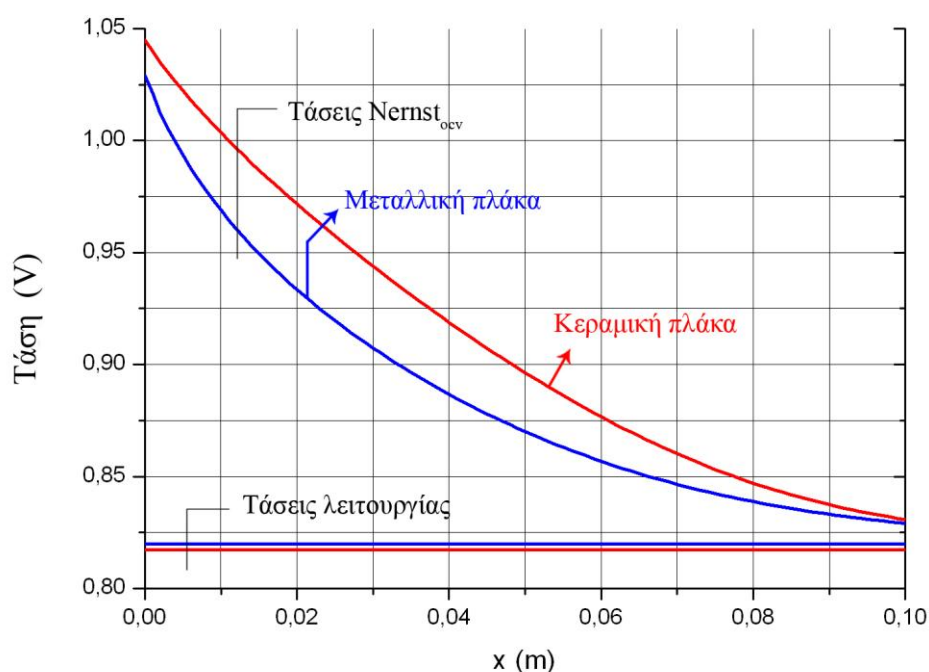
Σχήμα 4.59: Σύγκριση των θερμοκρασιών του rep για χρήση μεταλλικής και κεραμικής πλάκας με μέση πυκνότητα ρεύματος $j_{mean}=0.3 \text{ A cm}^{-2}$, με τις υπόλοιπες παραμέτρους εισόδου σταθερές από τον πίνακα 4.7.



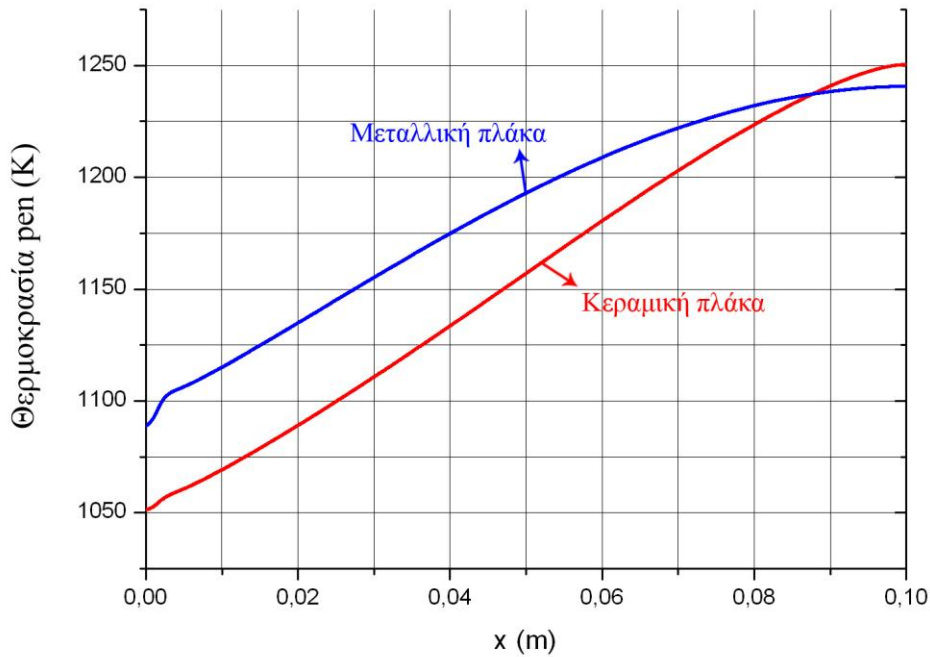
Σχήμα 4.60: Σύγκριση των θερμοκρασιών της διπολικής πλάκας για χρήση μεταλλικής και κεραμικής πλάκας με μέση πυκνότητα ρεύματος $j_{mean}=0.3 \text{ A cm}^{-2}$, με τις υπόλοιπες παραμέτρους εισόδου σταθερές από τον πίνακα 4.7.



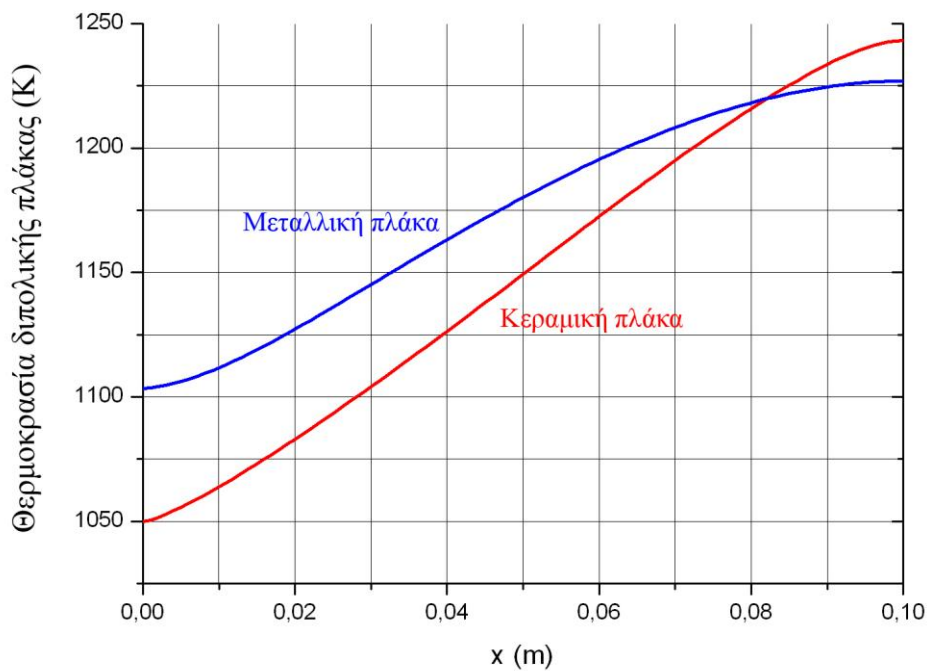
Σχήμα 4.61: Σύγκριση των πυκνοτήτων ρεύματος για χρήση μεταλλικής και κεραμικής πλάκας με μέση πυκνότητα ρεύματος $j_{mean}=0.3 \text{ A cm}^{-2}$, με τις υπόλοιπες παραμέτρους εισόδου σταθερές από τον πίνακα 4.7



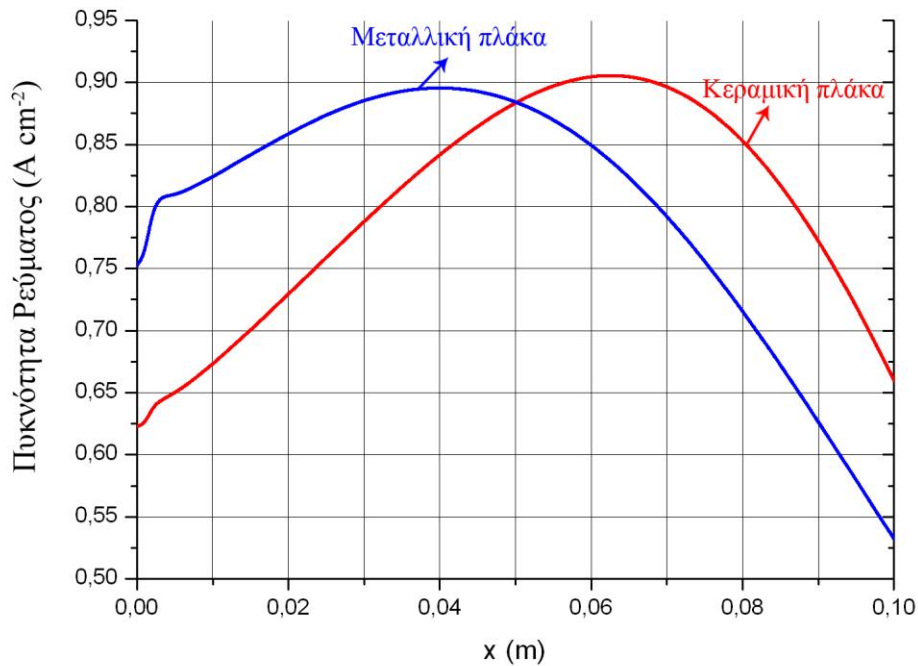
Σχήμα 4.62: Σύγκριση των τάσεων $Nernst_{ocv}$ και για χρήση μεταλλικής και κεραμικής πλάκας με μέση πυκνότητα ρεύματος $j_{mean}=0.3 \text{ A cm}^{-2}$, με τις υπόλοιπες παραμέτρους εισόδου σταθερές από τον πίνακα 4.7. Οι τάσεις λειτουργίας είναι οι κάτω οριζόντιες γραμμές και είναι ίσες με 0.820 και 0.817 V αντίστοιχα



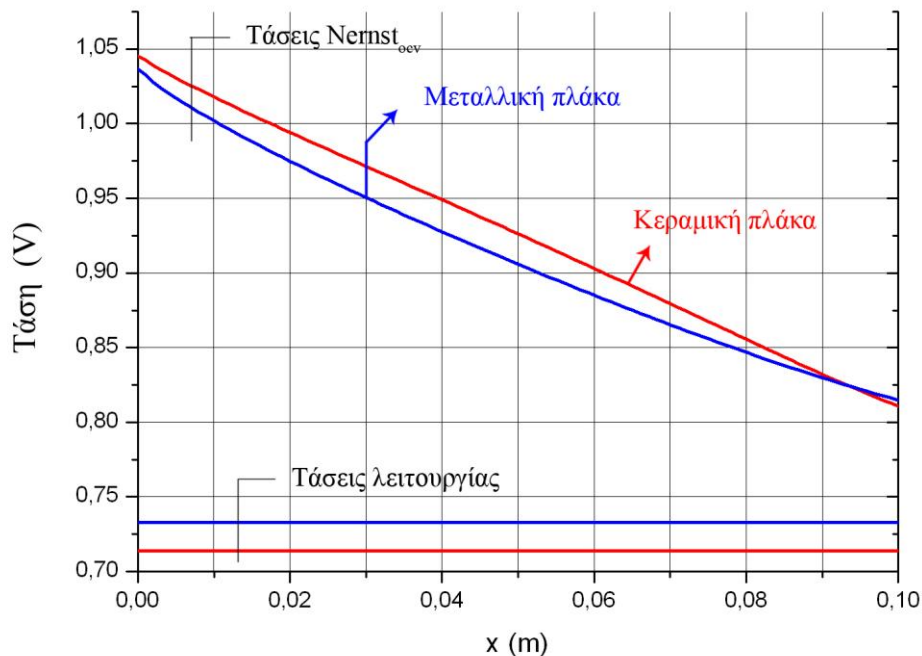
Σχήμα 4.63: Σύγκριση των θερμοκρασιών του ρ_{ep} για χρήση μεταλλικής και κεραμικής πλάκας με μέση πυκνότητα ρεύματος $j_{mean}=0.8 \text{ A cm}^{-2}$, με τις υπόλοιπες παραμέτρους εισόδου σταθερές από τον πίνακα 4.7.



Σχήμα 4.64: Σύγκριση των θερμοκρασιών της διπολικής πλάκας για χρήση μεταλλικής και κεραμικής πλάκας με μέση πυκνότητα ρεύματος $j_{mean}=0.8 \text{ A cm}^{-2}$, με τις υπόλοιπες παραμέτρους εισόδου σταθερές από τον πίνακα 4.7.



Σχήμα 4.65: Σύγκριση των πυκνοτήτων ρεύματος για χρήση μεταλλικής και κεραμικής πλάκας με μέση πυκνότητα ρεύματος $j_{mean}=0.8 \text{ A cm}^{-2}$, με τις υπόλοιπες παραμέτρους εισόδου σταθερές από τον πίνακα 4.7



Σχήμα 4.66: Σύγκριση των τάσεων $Nernst_{ocv}$ και για χρήση μεταλλικής και κεραμικής πλάκας με μέση πυκνότητα ρεύματος $j_{mean}=0.8 \text{ A cm}^{-2}$, με τις υπόλοιπες παραμέτρους εισόδου σταθερές από τον πίνακα 4.7. Οι τάσεις λειτουργίας είναι οι κάτω οριζόντιες γραμμές και είναι ίσες με 0.733 και 0.714 V αντίστοιχα.

Πίνακας 4.10: Παρουσίαση των συγκεντρωτικών αποτελεσμάτων αποδόσεως της κυψέλης για κάθε μέση πυκνότητα ρεύματος και για κάθε περίπτωση υλικού κατασκευής της διπολικής πλάκας.

Είδος Πλάκας	$j_{\text{mean}} = 0.3 \text{ A cm}^{-2}$		$j_{\text{mean}} = 0.8 \text{ A cm}^{-2}$	
	Μεταλλική	Κεραμική	Μεταλλική	Κεραμική
E_{cell} (V)	0.82	0.817	0.733	0.714
P (W cm^{-2})	0.246	0.245	0.586	0.571
e (%)	48.62	48.42	43.43	42.32
j_{max} (A cm^{-2})	6475	4325	8956	9057
j_{min} (A cm^{-2})	496	720	5323	6252
Δj_{max} (A cm^{-2})	5979	3605	3633	2805
$T_{\text{rep}_{\text{min}}}$ (K)	1123	1052	1089	1051
$T_{\text{rep}_{\text{max}}}$ (K)	1203	1198	1241	1250
$T_{\text{πλάκας}_{\text{min}}}$ (K)	1141	1052	1103	1051
$T_{\text{πλάκας}_{\text{max}}}$ (K)	1201	1197	1227	1243

της λειτουργίας της κυψέλης βελτιώνεται ελάχιστα αλλά η αλλαγή στο προφίλ της θερμοκρασίας στο rep και στην πυκνότητα ρεύματος αλλάζει αρκετά.

Τα ίδια φαινόμενα παρατηρούνται για την υποπερίπτωση της υψηλής μέσης πυκνότητας ρεύματος. Στο σχήμα 4.65 φαίνεται η μεταφορά της κατανομής της πυκνότητας του ρεύματος προς τα αριστερά με την χρήση μεταλλικής πλάκας. Αυτό γιατί από το 4.63 η θερμοκρασία στο rep αυξάνεται από την αρχή του κελιού με αποτέλεσμα τη μείωση των ωμικών απωλειών.

Όμως η αύξηση του θερμοκρασιακού προφίλ στην περίπτωση της μεταλλικής πλάκας προκαλεί την καλύτερη λειτουργία της SOFC. Ανεβαίνει η ισχύς και ο βαθμός απόδοσης. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο διάγραμμα 4.66.

Συγκεντρωτικά η χρήση διαφορετικού υλικού για την κατασκευή της διπολικής πλάκας έχει σημαντικό ρόλο για την απόδοση του κελιού. Το υλικό της πλάκας είναι μια κατασκευαστική παράμετρος η οποία δεν μπορεί να μεταβληθεί μετά την κατασκευή της κυψέλης καυσίμου. Από τα παραπάνω προέκυψε ότι ανάλογα των συνθηκών που επικρατούν και του φορτίου που απαιτείται από την κυψέλη, η επιλογή μεταλλικής πλάκας μπορεί να βοηθήσει στην βελτίωση της απόδοσης και άλλοτε μπορεί να προκύψουν τα αντίθετα αποτελέσματα. Στην συγκεκριμένη περίπτωση που εξετάστηκε και για τις δυο μέσες πυκνότητες ρεύματος, ο βαθμός απόδοσης και η πυκνότητα ισχύος αυξάνεται με την χρήση μεταλλικής πλάκας.

Η επιλογή όμως μεταλλικής πλάκας σε υψηλά φορτία καθίσταται μερικές φορές αδύνατη διότι αναπτύσσονται υψηλότερες θερμοκρασίες και το υλικό θα αστοχήσει.

ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΗΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΣΕ ΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

5.1 Έναρξη λειτουργίας

Η δυναμική συμπεριφορά της κυψέλης καυσίμου στερεού οξειδίου SOFC προκαλείται από πολλούς παράγοντες. **Η μεταβολή ή η επιβολή αρχικού φορτίου, η μεταβολή της θερμοκρασίας εισόδου των αέριων αλλά και η μεταβολή της παροχής αυτών είναι μερικοί λόγοι που θέτουν το κελί σε μη μόνιμες συνθήκες λειτουργίας.** Η θέρμανση και η ψύξη του κελιού αποτελούν βασικές περιπτώσεις δυναμικών συνθηκών με την σημείωση ότι δεν υπάρχει παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος, δεν αντιδρούν τα στοιχεία του αέρα με του καυσίμου και οι συστάσεις των παρεχόμενων αερίων είναι σταθερές κατά το μήκος των καναλιών. Υπολογιστικά σημαίνει μικρότερος αριθμός εξισώσεων και μεγαλύτερη ευελιξία από την υπολογιστική πλατφόρμα να υπολογίσει τις αρχικοποιημένες τιμές. Η θέρμανση περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Η περιγραφή της ψύξης του κελιού είναι εφικτή με το μοντέλο που έχει αναπτυχθεί με την διαφορά ότι για αρχική συνθήκη αποτελεί η κατανομή των μεταβλητών της τελευταίας κατάστασης σε όλο το μήκος του κελιού.

Ένα άλλο σημαντικό ζήτημα κατά την λειτουργία της SOFC είναι η εκκίνηση της λειτουργίας. **Το κελί έχει θερμανθεί για να φτάσει σε μια αρχική θερμοκρασιακή κατάσταση ώστε να είναι εφικτή η εκκίνηση του (διαφορετικά υφίστανται υψηλές απώλειες).** Στο σημείο αυτό εισέρχεται στα κανάλια της ανόδου και καθόδου θερμό καύσιμο και αέρας αντίστοιχα ίσης ή μεγαλύτερης θερμοκρασίας και γίνεται η βραχυκύκλωση του κελιού με το φορτίο. Η μετάβαση της αρχική κατάστασης στην τελική κατάσταση μόνιμων συνθηκών επιβάλλει την μελέτη σε συνάρτηση με τον χρόνο.

Στην υπολογιστική πλατφόρμα του gProms κατασκευάστηκε μια γραμμική συνάρτηση της πυκνότητας του ρεύματος η οποία θα μεταβάλλεται κατά τον χρόνο μέχρι το επιθυμητό φορτίο. Εκεί η τιμή της θα σταθεροποιείται. Στην αρχή το κελί βρίσκεται σε σταθερές συνθήκες και την χρονική στιγμή t_0 ξεκινάνε οι μεταβολές. Όπως περιγράφηκε και στην εισαγωγή του 4.2, με αυτόν τον τρόπο υπολογίζονταν οι τιμές των μεταβλητών που περιγράφουν την λειτουργία της κυψέλης σε μόνιμες συνθήκες (σχήμα 4.12).

Η κυψέλη καυσίμου που θα εξεταστεί σε δυναμικές συνθήκες θα έχει την ίδια γεωμετρία με του πίνακα 4.6, χρησιμοποιώντας 18 κανάλια για την άνοδο και κάθοδο. Το κεραμικό θα είναι το υλικό για την κατασκευή του ren και για το στερεό διασυνδέσεως (διπολική πλάκα). Η σύσταση του καυσίμου είναι 90% H_2 και 10% H_2O .

Η πρώτη περίπτωση που θα μελετηθεί είναι η εκκίνηση του κελιού. Στην αρχή το κελί βρίσκεται σε θερμοκρασία 973 K και δεν παράγει ισχύς δηλαδή η μέση τιμή της πυκνότητας ρεύματος είναι ίση με μηδέν. Τη χρονική στιγμή t_0 γίνεται η

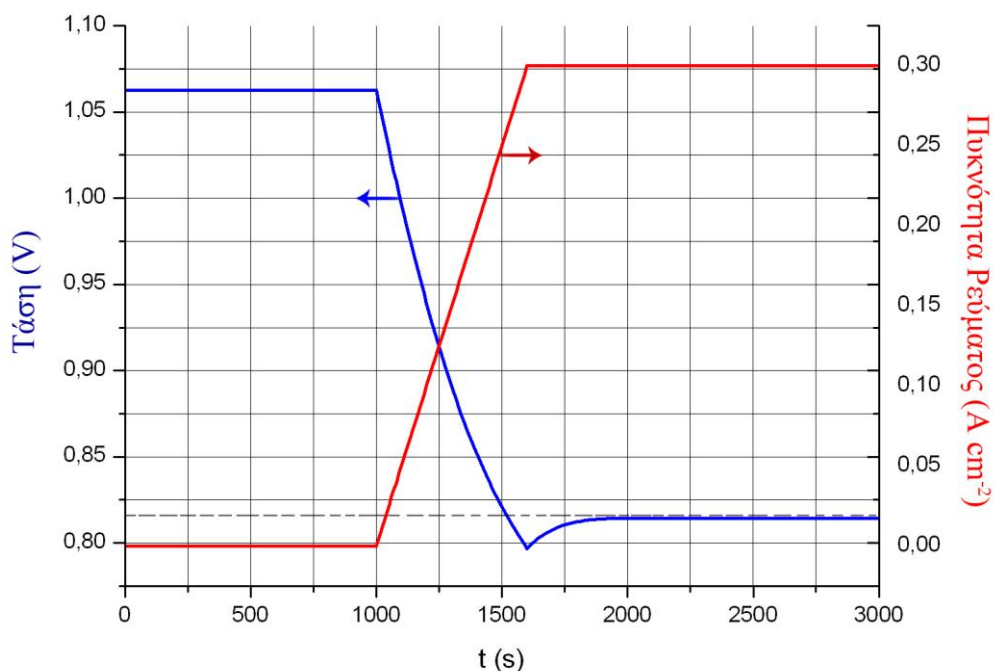
σύνδεση της κυψέλης με φορτίο και αρχίζει η αύξηση της μέσης πυκνότητας ρεύματος μέχρι την τελική τιμή που θα αποκτήσει μόνιμα.

Η συνάρτηση που περιγράφει την μεταβολή της μέσης πυκνότητας του ρεύματος σε σχέση με τον χρόνο είναι:

$$\frac{dj_{mean}}{dt} = 0.5 \cdot 10^{-3} \quad (30)$$

Στα πρώτα 1000 s το κελί απλά τροφοδοτείται με αέρια της ίδιας θερμοκρασίας 973 K και το j_{mean} είναι ίσο με μηδέν. Η παροχή των αερίων ισούται με $0.5167 \text{ Lt min}^{-1}$ για την άνοδο ενώ για την κάθοδο 5 Lt min^{-1} . Μετά από την παρέλευση των 1000 δευτερολέπτων αυξάνεται η πυκνότητα ρεύματος σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση για 600 s. Μετά το χρονικό αυτό διάστημα η μέση πυκνότητα ρεύματος έχει φτάσει την τιμή 0.3 A cm^{-2} και σταθεροποιείται.

Το σχήμα 5.1 δείχνει την εξέλιξη της μέσης πυκνότητας ρεύματος (φορτίο) και την τάση του κελιού ως συνάρτηση του χρόνου. Στα πρώτα δευτερόλεπτα η τάση του κελιού συμπίπτει με την τάση $Nernst_{ocv}$ περίπου 1.06 V όπως φαίνεται και από το σχήμα 5.5. Η τάση αυτή παραμένει σταθερή μέχρι να αρχίσει η παραγωγή ισχύος. Όσο αυξάνεται η τιμή της μέσης πυκνότητας ρεύματος αναλογικά μειώνεται και η τάση του κελιού. **Η πτώση της τάσης του κελιού σχετίζεται με το μέγεθος της αύξησης της πυκνότητας ρεύματος που δίνεται από την πιο πάνω εξίσωση. Μετά την σταθεροποίηση του ρεύματος παρατηρείται μια υστέρηση της τάσης** μέχρι την σταθερή τιμή που αποκτά στις μόνιμες συνθήκες. Η τάση που λειτουργεί το κελί σε μόνιμες συνθήκες είναι αυτή που ακολουθεί την ασυμπτωτική διακεκομμένη ευθεία του σχήματος.

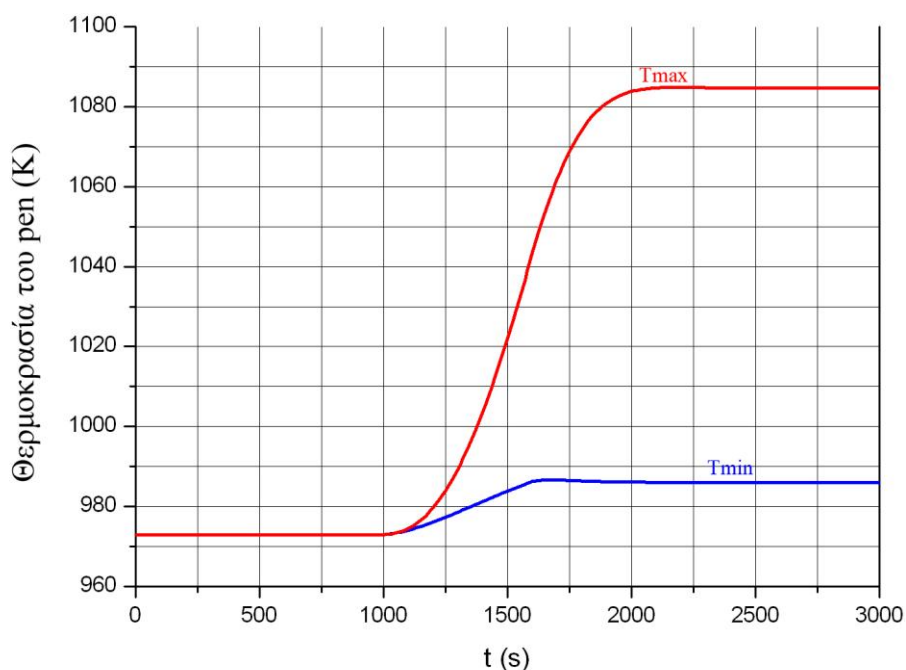


Σχήμα 5.1: Μεταβολή της μέσης πυκνότητας ρεύματος κατά το χρόνο στον δεξιό άξονα και η χρονική απόκριση της τάσης λειτουργίας της κυψέλης κατά την διαδικασία της εκκίνησης στον αριστερό άξονα.

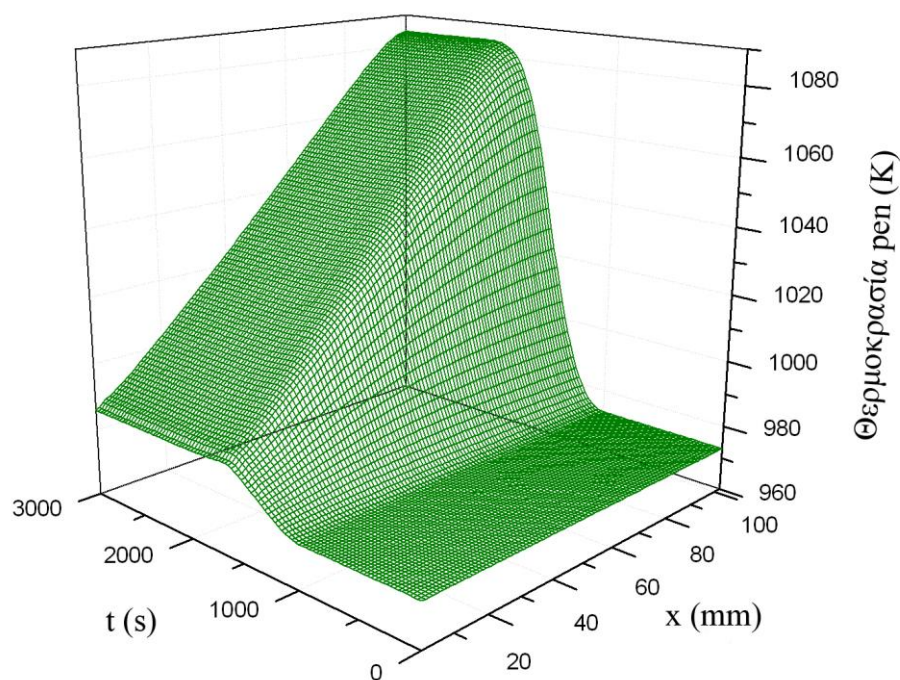
Ο χρόνος της υστέρησης δεν εξαρτάται από τη αύξηση της μέσης πυκνότητας ρεύματος. Σύμφωνα με το [65] ο χρόνος υστέρησης εξαρτάται από παραμέτρους σχεδίασης του κελιού όπως το υλικό των στερεών, την θερμική συναγωγιμότητα, την θερμοχωρητικότητα και την πυκνότητα του.

Το σχήμα 5.2 δείχνει ότι η μεταβολή της τάσης του κελιού είναι άμεσα συνδεδεμένη με την θερμοκρασία του στερεού ren. Το σχήμα εκθέτει την μέγιστη και ελάχιστη θερμοκρασία του ren συναρτήσει του χρόνου. Η ελάχιστη θερμοκρασία του ren χρειάζεται μικρότερο χρόνο να φτάσει την μόνιμη κατάσταση από την μέγιστη. Μια σημαντική λεπτομέρεια είναι ότι και οι δύο θερμοκρασίες πριν φτάσουν τις μόνιμες συνθήκες λειτουργίας παρουσιάζουν μια πολύ μικρή άνοδο η οποία μετά από κάποια δευτερόλεπτα συγκλίνει σε χαμηλότερη τιμή. Αυτό εξηγείται από το 5.4 που μόλις σταθεροποιηθεί η επιβολή της μέσης πυκνότητας ρεύματος αρχικά παρουσιάζουν μεγαλύτερη τιμή σε κάθε θέση, η οποία μετά από κάποια δευτερόλεπτα θα ομαλοποιηθεί σε σταθερή χαμηλότερη τοπική πυκνότητα ρεύματος . Αυτό σημαίνει ότι στην αρχή πραγματοποιούνται περισσότερες αντιδράσεις, δηλαδή εκλύεται περισσότερη θερμότητα .

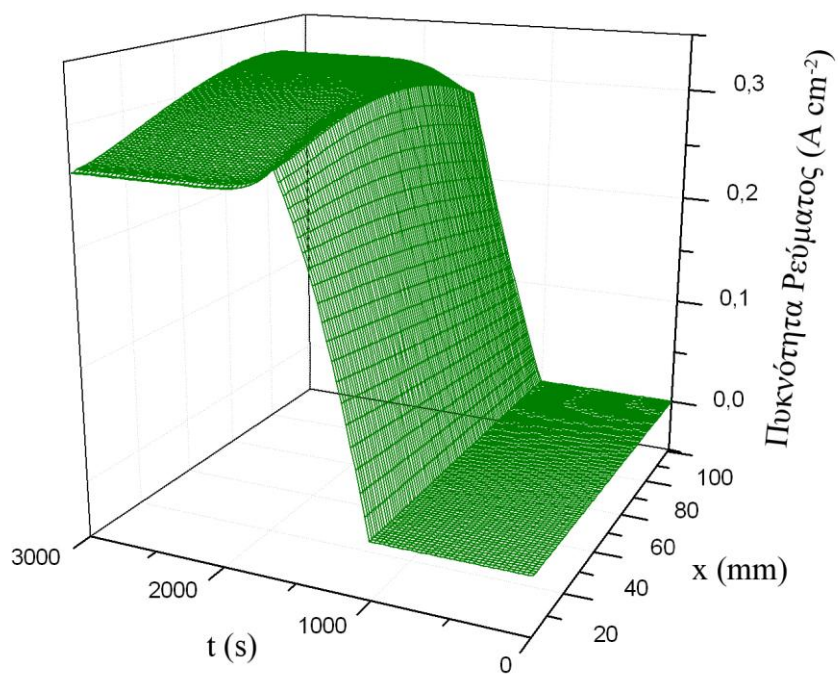
Στο σχήμα 5.3 φαίνεται η επιρροή της θερμοκρασίας εισόδου στον χρόνο που απαιτείται κάθε σημείο του ren να αποκτήσει σταθερή θερμοκρασία. Τα σημεία που βρίσκονται κοντά στην είσοδο επιτυγχάνουν θερμική ισορροπία πιο γρήγορα από τα τα πιο απομακρυσμένα. Στο ίδιο σχήμα φαίνεται η μικρή αύξηση της θερμοκρασίας που παρουσιάζουν τα σημεία του ren λίγο μετά την σταθεροποίηση του φορτίου μετά από μικρό χρονικό διάστημα η πτώση αυτής.



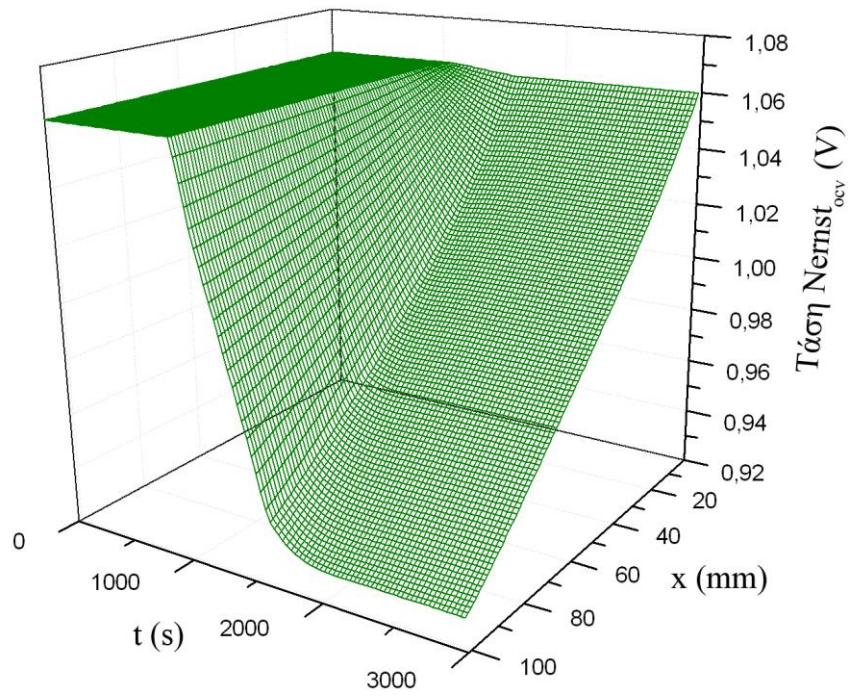
Σχήμα 5.2: Μεταβολή μέγιστης και ελάχιστης θερμοκρασίας του ren ως συνάρτηση του χρόνου.



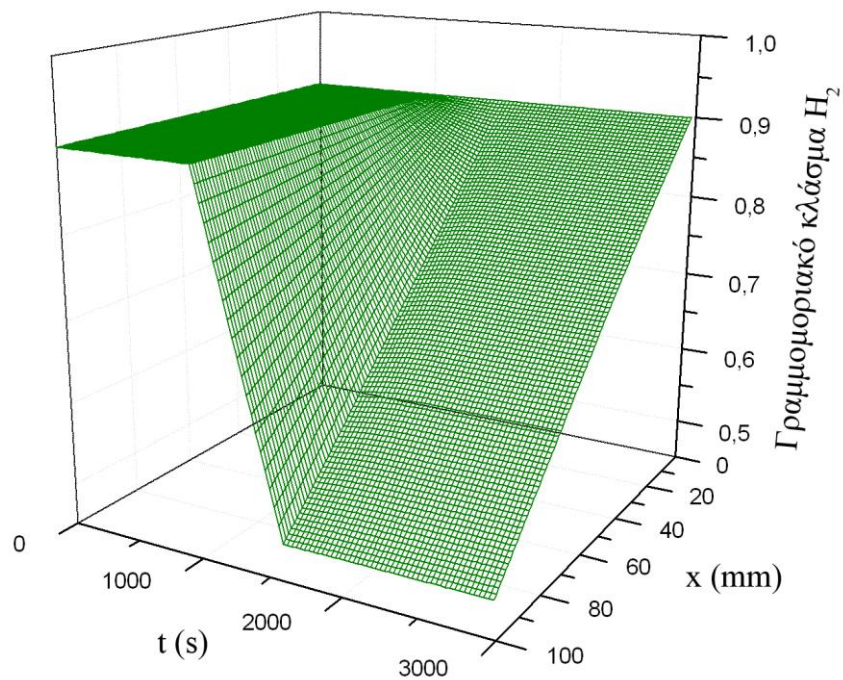
Σχήμα 5.3: Μεταβολή της θερμοκρασίας του ρεπ κατά τον χρόνο και την απόσταση από την είσοδο του κελιού.



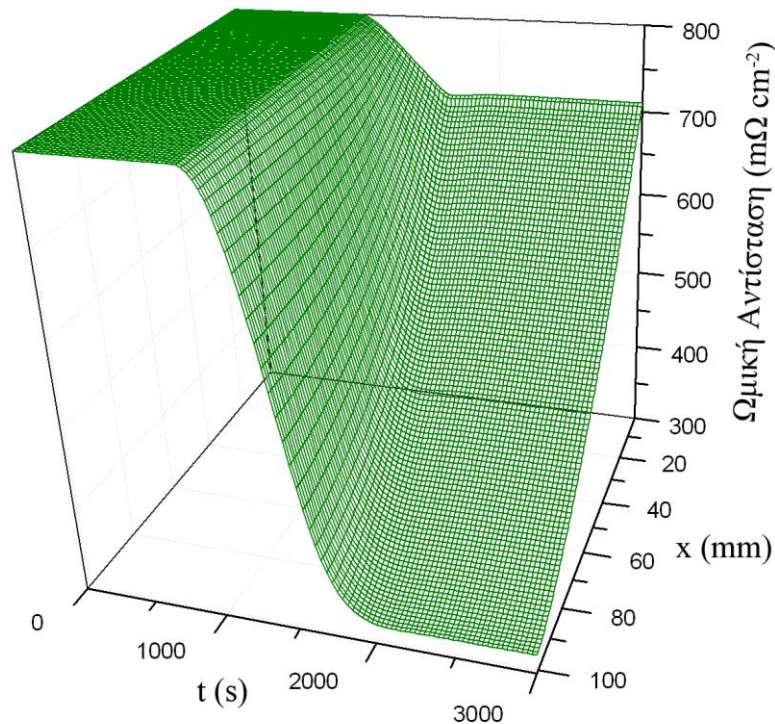
Σχήμα 5.4: Μεταβολή της κατανομής της πυκνότητας του ρεύματος κατά τον χρόνο και την απόσταση από την είσοδο του κελιού.



Σχήμα 5.5: Μεταβολή της τάσης Nernst κατά τον χρόνο και την απόσταση από την είσοδο του κελιού.



Σχήμα 5.6: Μεταβολή της γραμμομοριακής σύστασης του υδρογόνου κατά τον χρόνο και την απόσταση από την είσοδο του κελιού.



Σχήμα 5.7: Μεταβολή της ωμικής αντίστασης κατά τον χρόνο και την απόσταση από την είσοδο του κελιού.

Η αλλαγή της κατανομής της πυκνότητα του ρεύματος σε συνάρτηση με τον χρόνο όπως φαίνεται και στο σχήμα 5.4 έχει άμεση σχέση κυρίως με την χρονική εξέλιξη της ωμική αντίστασης σύμφωνα με το σχήμα 5.7. Στο σχήμα η ωμική αντίσταση χρειάζεται κάποιο χρόνο να φτάσει σε μόνιμη κατάσταση αφού από τις εξισώσεις 38, 39 αποτελεί συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Στο σχήμα 5.6 φαίνεται η μείωση της γραμμομοριακής σύσταση του H_2 κατά μήκος του κελιού στην εξέλιξη του χρόνου. Η μείωση της σύστασης σε κάθε σημείο είναι γραμμική σύμφωνα με το σχήμα.

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν είναι ότι με την χρήση του μοντέλου παρατηρούνται με καλή εποπτεία οι χρονικές μεταβολές των παραμέτρων εξόδου της κυψέλης. Λόγω των υστερήσεων που παρουσιάζουν οι θερμοκρασίες δημιουργείται ένα σύστημα αλληλοσύνδεσης και αλληλοεπηρεασμού μεταξύ των μεταβλητών.

5.2 Απόκριση της SOFC σε αλλαγή ηλεκτρικού φορτίου

Η αλλαγή ηλεκτρικού φορτίου, είτε αυξάνεται είτε μειώνεται, έχει ως συνέπεια την μεταβολή όλων των μεταβλητών του μοντέλου κατά το χρόνο. Είναι πολύ σύνηθες να συμβαίνουν αλλαγές κατά την διάρκεια λειτουργίας της κυψέλης για παράδειγμα σε μια SOFC εγκαταστάσεων. Το σύστημα ελέγχου πρέπει να παρέμβει και να αντιδράσει σε ένα τέτοιο γεγονός. Επομένως είναι **σημαντική η γνώση της χρονικής απόκρισης του συστήματος.**

Η δεύτερη περίπτωση που θα εξεταστεί είναι η αλλαγή φορτίου δηλαδή η μεταβολή της μέσης πυκνότητας ρεύματος από $j=0.3$ σε 0.5 A cm^{-2} . Στην πρώτη κατάσταση το κελί λειτουργούσε με συντελεστή αξιοποίησης καυσίμου 45%

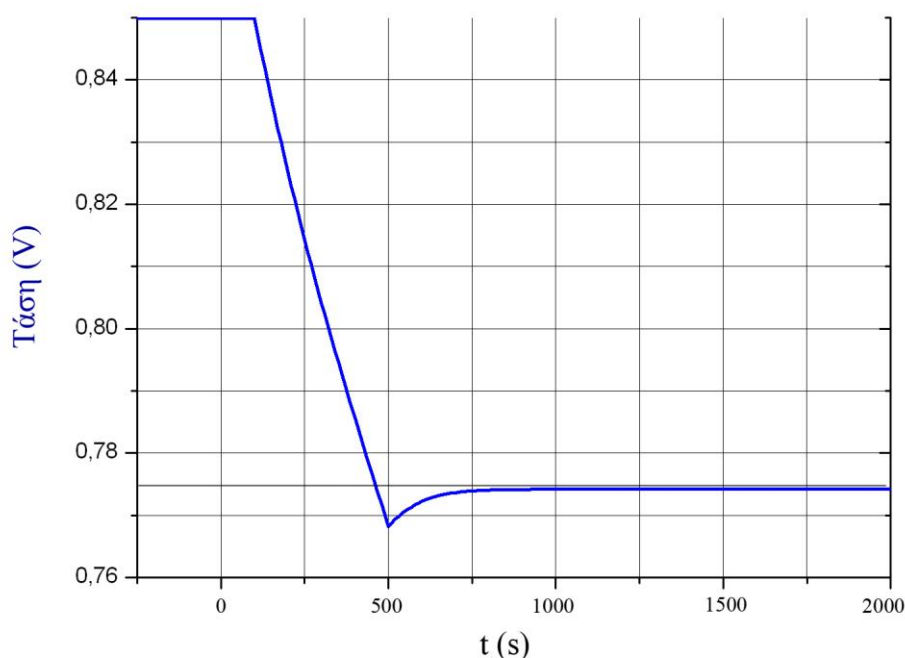
και αρκετά χαμηλό συντελεστή αξιοποιήσεως οξυγόνου 10%. Με την αλλαγή φορτίου στις νέες μόνιμες συνθήκες θα επιτευχθεί νέος συντελεστής $U_f=75\%$ και $U_0=17\%$. Πριν την αλλαγή φορτίου έχει προηγηθεί αύξηση της θερμοκρασίας εισόδου των αερίων στο κελί από τους 973 K στους 1023 K η οποία θα εξεταστεί μετά από αυτή την περίπτωση.

Στο σχήμα 5.8 η τάση παρουσιάζει την ίδια ακριβώς συμπεριφορά με την περίπτωση εκκίνησης του κελιού. Η αρχική τάση είναι 0.85 V (τάση που καταλήγει μετά από θέρμανση το κελί στην επόμενη παράγραφο, σχήμα 5.15) και με την επιβολή του φορτίου παρουσιάζει πτώση και μετά μια μικρή αύξηση ώστε να καταλήξει στην τιμή 0.774 V. Όμοια με την προηγούμενη περίπτωση παρουσιάζεται υστέρηση για κάποια δευτερόλεπτα

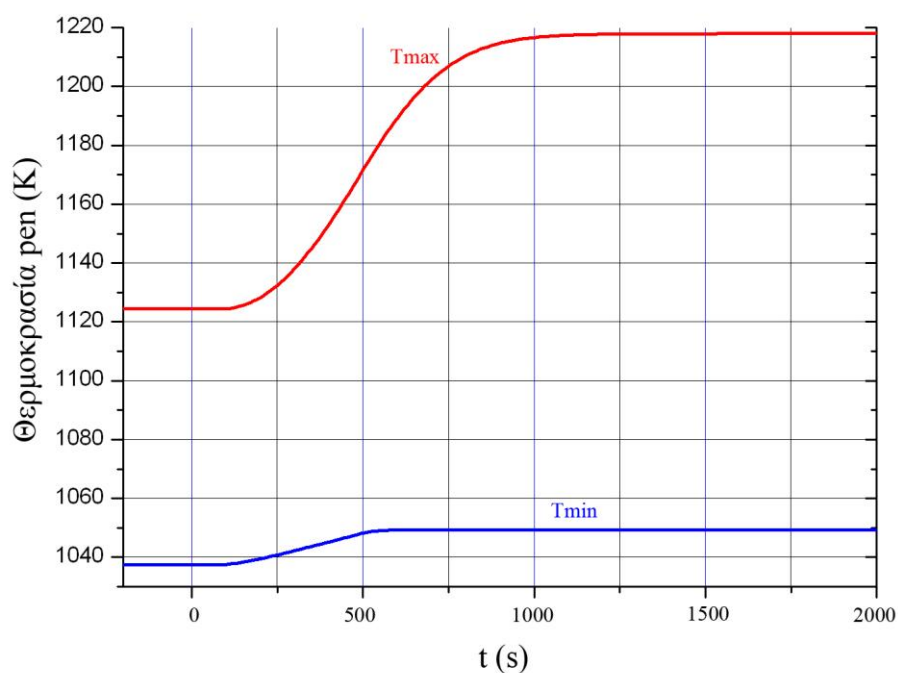
Στο σχήμα 5.9 και 5.10 φαίνονται οι θερμοκρασίες στο *pen* πως μεταβάλλονται στην αλλαγή φορτίου. Μια σημαντική παρατήρηση που προκύπτει είναι ότι σε αυτή την περίπτωση δεν παρουσιάζεται έντονα το φαινόμενο της μικρής αύξησης της θερμοκρασίας και μετά της πτώσης. Ειδικά στο τέλος του *pen* δεν υφίσταται καθόλου αυτή η αλλαγή.

Στο σχήμα 5.11 φαίνεται η αλλαγή της κατανομής της πυκνότητας του ρεύματος στην εξέλιξη του χρόνου. Στα άκρα του *pen* παρατηρούνται μεγάλες και απότομες μεταβολές μετά την σταθεροποίηση του φορτίου συγκριτικά με τα ενδιάμεσα σημεία του που δεν παρατηρούνται αυξομειώσεις. **Εδώ προκύπτει ότι τα άκρα του *pen* είναι περισσότερο εκτεθειμένα σε θερμοκρασιακές κλίσεις** με περισσότερες πιθανότητες να αστοχήσει εκεί το υλικό σε δυναμικές συνθήκες.

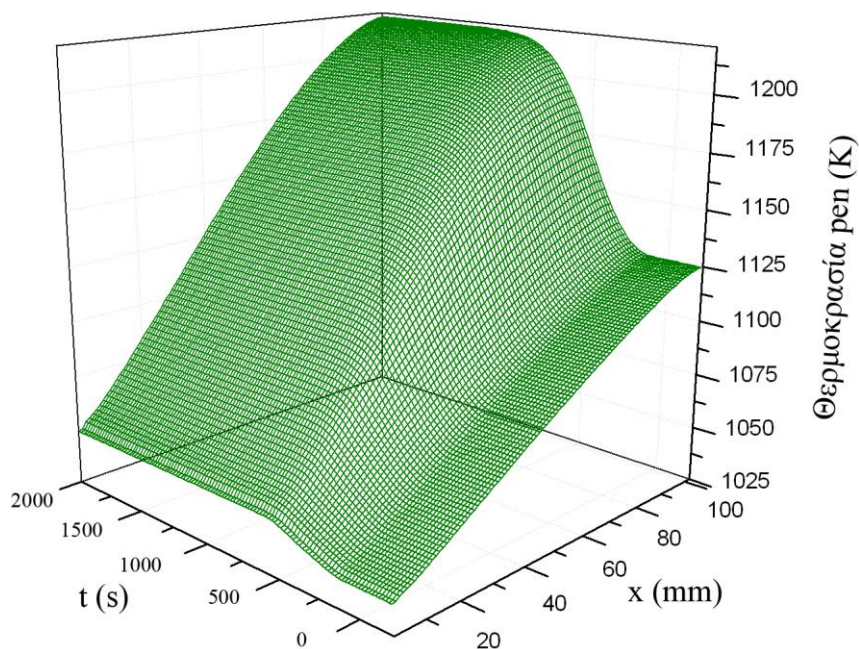
Παρόμοια φαινόμενα με την προηγούμενη περίπτωση παρατηρούνται στα σχήματα 5.12, 5.13, 5.14.



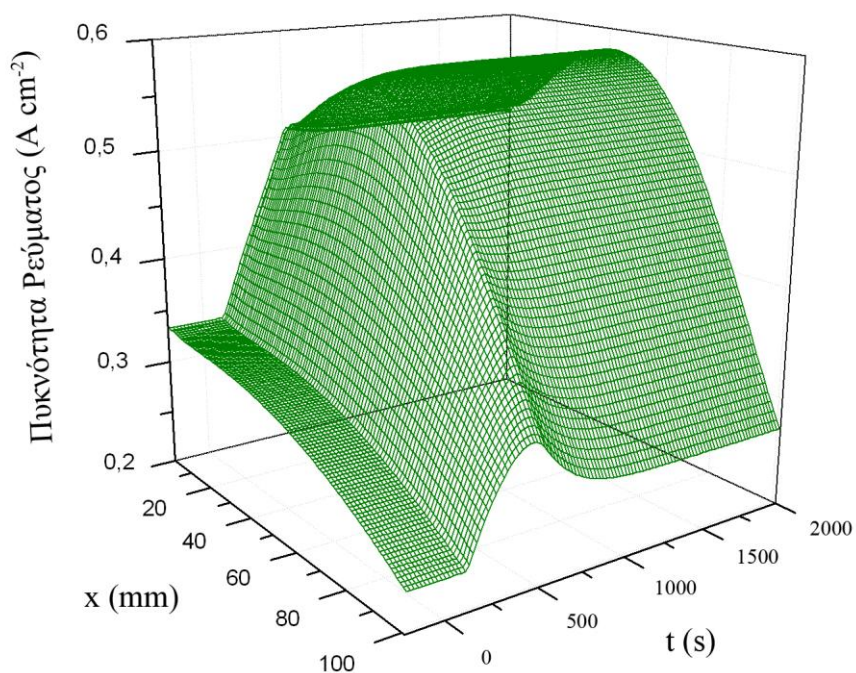
Σχήμα 5.8: Μεταβολή της τάσης λειτουργίας σε συνάρτησιν με τον χρόνο στην αλλαγή φορτίου από $j_{mean}=0.3$ σε 0.5 A cm^{-2} .



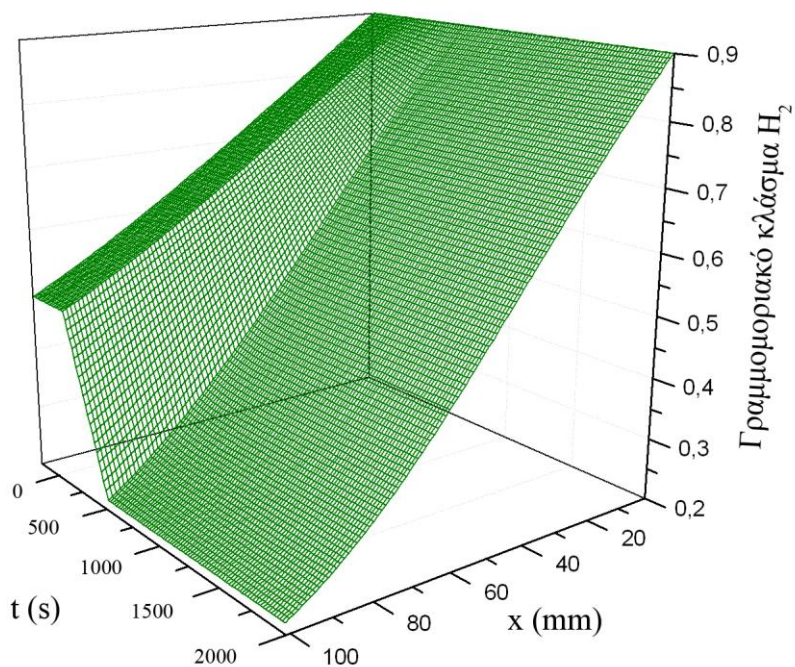
Σχήμα 5.9: Μεταβολή της μέγιστης και ελάχιστης θερμοκρασίας του pen σε συνάρτησι με τον χρόνο στην αλλαγή φορτίου από $j_{mean}=0.3$ σε $0.5 A cm^{-2}$



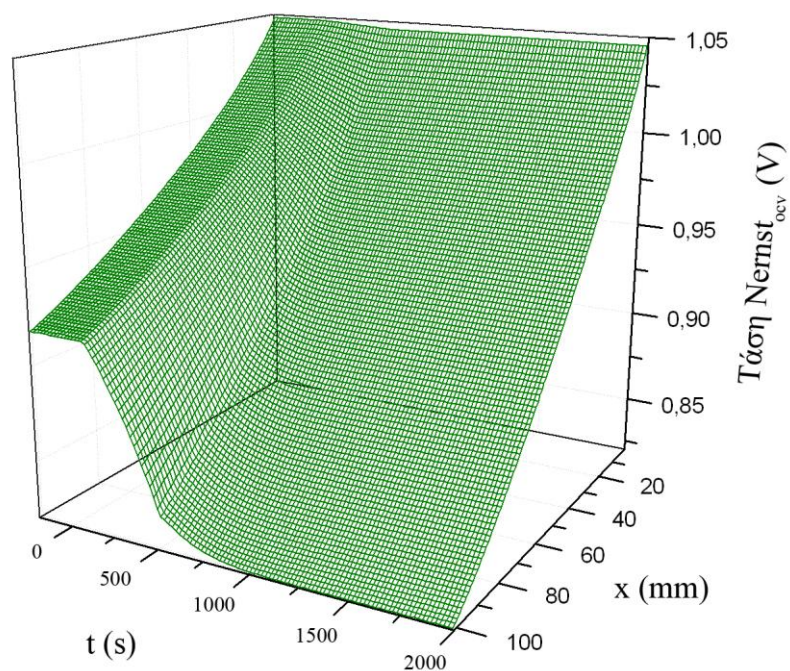
Σχήμα 5.10: Μεταβολή της θερμοκρασίας του pen σε συνάρτησι με τον χρόνο και κατά την απόστασι από την είσοδο του κελιού στην αλλαγή φορτίου από $j_{mean}=0.3$ σε $0.5 A cm^{-2}$.



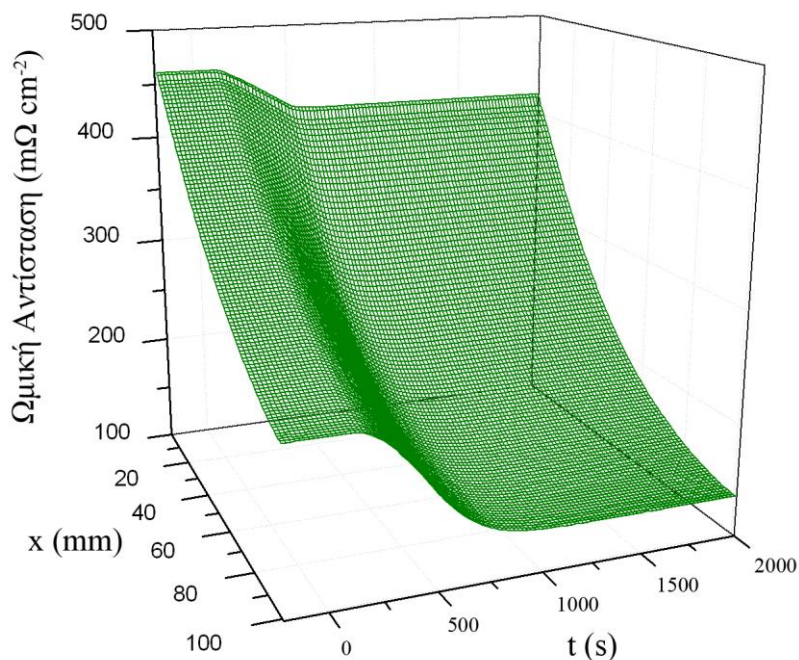
Σχήμα 5.11: Μεταβολή της κατανομής της πυκνότητας του ρεύματος κατά τον χρόνο και την απόσταση από την είσοδο του κελιού σε αλλαγή φορτίου από $j_{mean}=0.3$ σε $0.5 A cm^{-2}$.



Σχήμα 5.12: Μεταβολή της γραμμομοριακής σύστασης του υδρογόνου κατά τον χρόνο και την απόσταση από την είσοδο του κελιού σε αλλαγή φορτίου από $j_{mean}=0.3$ σε $0.5 A cm^{-2}$.



Σχήμα 5.13: Μεταβολή της τάσης Nernst κατά τον χρόνο και την απόσταση από την είσοδο του κελιού σε αλλαγή φορτίου από $j_{mean}=0.3$ σε $0.5 A cm^{-2}$.



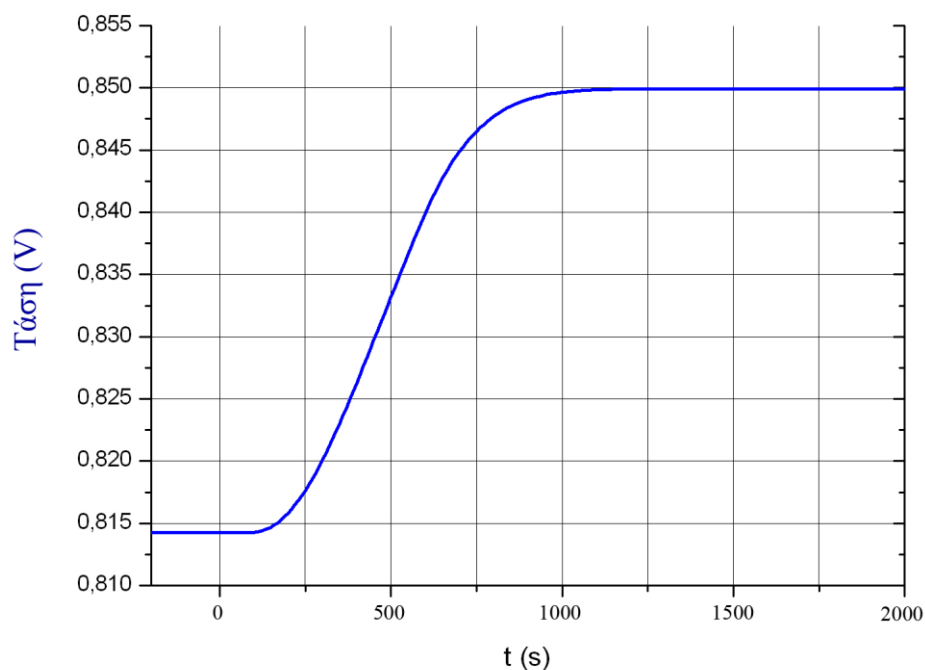
Σχήμα 5.14: Μεταβολή της ωμικής αντίστασης κατά τον χρόνο και την απόσταση από την είσοδο του κελιού σε αλλαγή φορτίου από $j_{mean}=0.3$ σε $0.5 A cm^{-2}$.

5.3 Απόκριση της SOFC σε αλλαγή θερμοκρασίας εισόδου των αερίων.

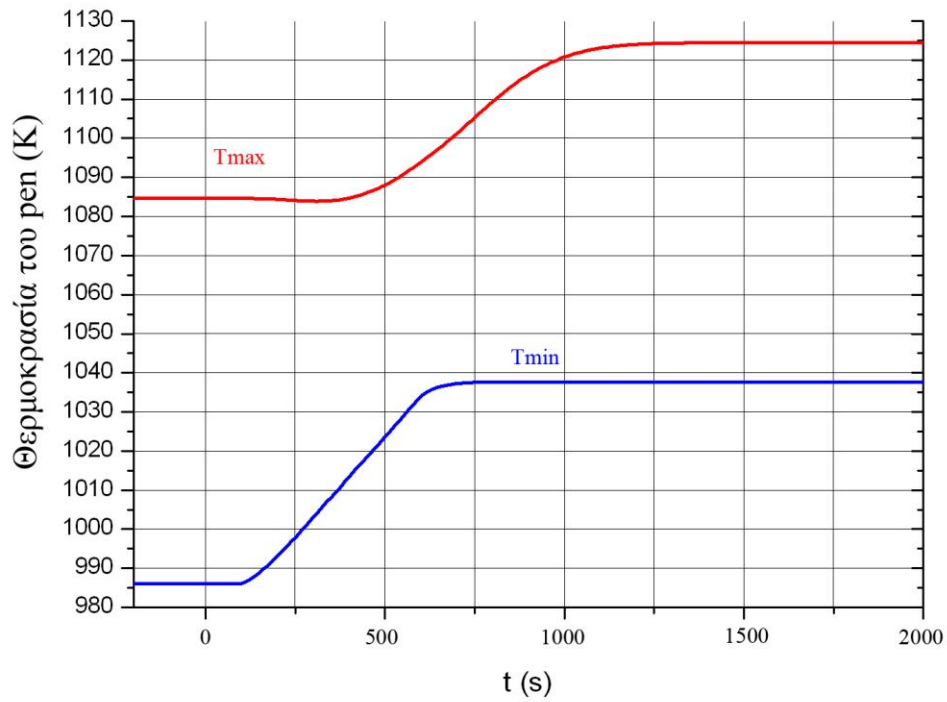
Η τελευταία περίπτωση που θα εξεταστεί και θα παρουσιαστεί είναι η απόκριση των βασικών μεγεθών της κυψέλης καυσίμου (η τάση λειτουργίας, η κατανομή των πυκνοτήτων και η θερμοκρασιακή κατανομή στο pen) στην μεταβολή της θερμοκρασίας εισόδου των αερίων των καναλιών.

Το κελί βρίσκεται στην αρχική κατάσταση με παροχή καυσίμου και αέρα όπως στις προηγούμενες περιπτώσεις, η θερμοκρασία των αερίων στην είσοδο είναι 973 K και η μέση πυκνότητα ρεύματος που επιβάλλεται στο κελί είναι $j_{\text{mean}} = 0.3 \text{ A cm}^{-2}$. Την χρονική στιγμή $t_0=100 \text{ s}$ αυξάνεται η θερμοκρασία των αερίων στην είσοδο των καναλιών με ρυθμό 0.1 K s^{-1} και σε 500 δευτερόλεπτα ολοκληρώνεται η αύξηση της θερμοκρασίας με τελική τιμή 1023 K. Μετά από κάποιο χρονικό διάστημα το κελί φτάνει σε μόνιμες συνθήκες λειτουργίας με αυξημένη θερμοκρασία.

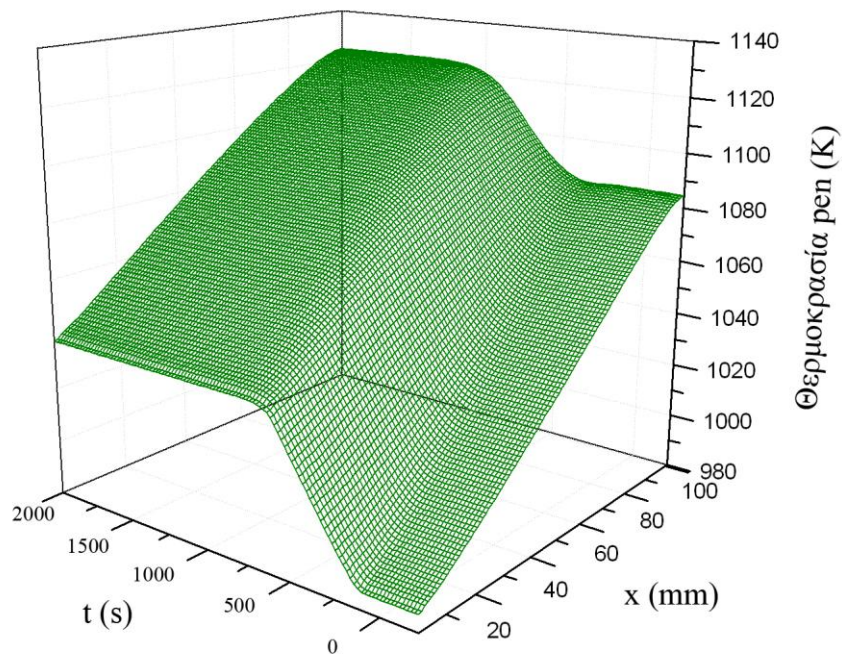
Το σχήμα 5.15 εκθέτει την μεταβολή της τάσης λειτουργίας σε σχέση με τον χρόνο. Η αύξηση της θερμοκρασίας ξεκινάει στα 100 s και ολοκληρώνεται στα 600 s. **Η τάση λειτουργίας του κελιού έχει υστέρηση μέχρι να φτάσει την μόνιμη κατάσταση περίπου 650 s επιπλέον.** Η τάση λειτουργίας αυξάνεται με αποτέλεσμα το κελί να λειτουργεί αποδοτικότερα καθώς η ισχύς αυξήθηκε με αύξηση της τάσης και του ρεύματος σε σταθερή τιμή. Προφανώς βελτιώθηκε και ο βαθμός απόδοσης καθώς η παροχή του καυσίμου παραμένει η ίδια. Η περίπτωση αυτή δεν είναι ίδια με της παραγράφου 4.5 διότι το κελί λειτουργεί σε διαφορετικές συνθήκες. Η μέση πυκνότητα ρεύματος είναι 0.3 A cm^{-2} αλλά η παροχή καυσίμου είναι μεγαλύτερη $0.5167 \text{ Lt min}^{-1}$. Η SOFC λειτουργεί με αυτές τις συνθήκες με $U_f=45\%$.



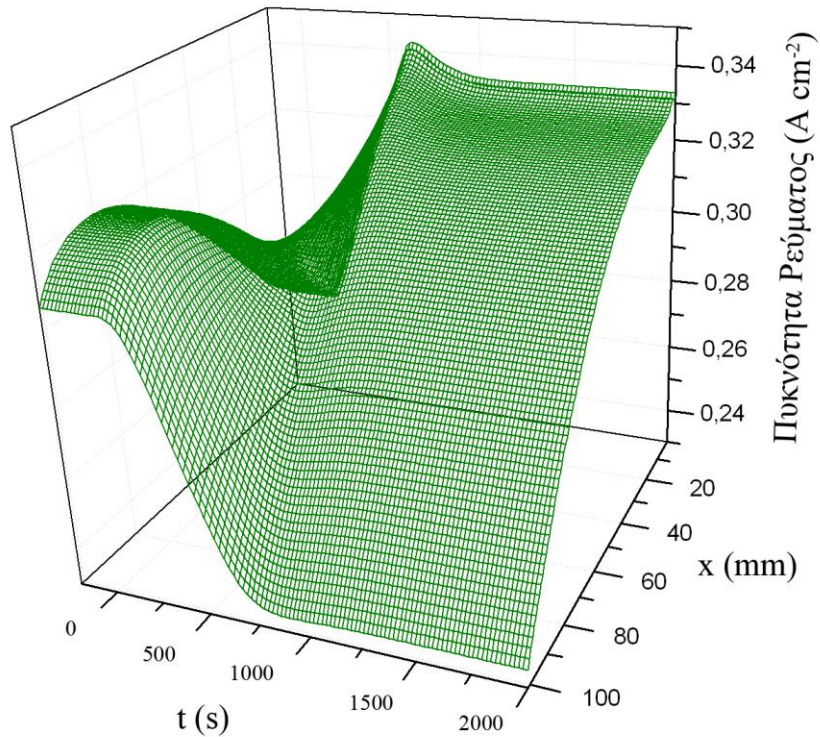
Σχήμα 5.15: Μεταβολή της τάσης λειτουργίας σε συνάρτηση με τον χρόνο στην αλλαγή θερμοκρασίας εισόδου των αερίων από 973 σε 1023 K.



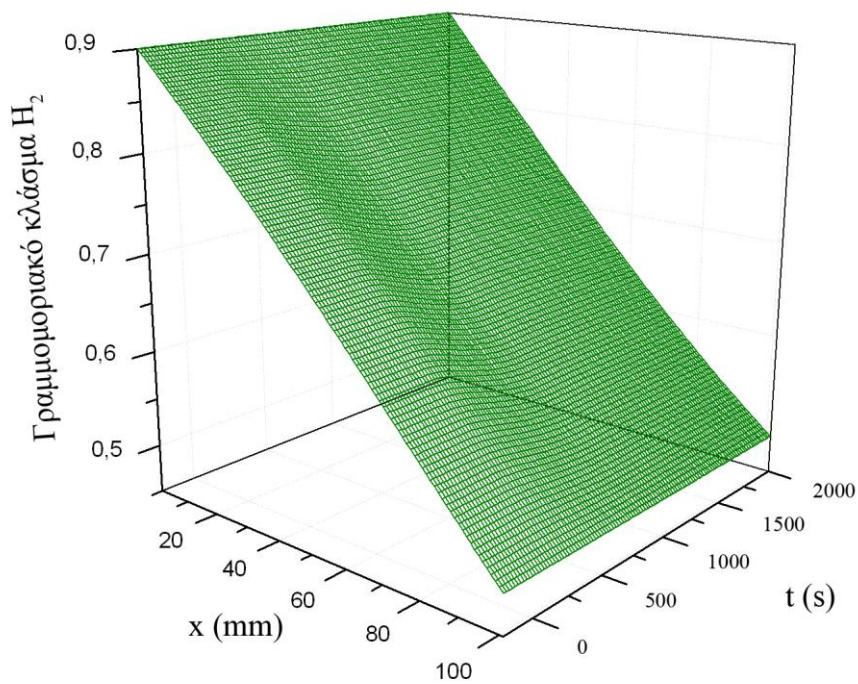
Σχήμα 5.16: Μεταβολή της μέγιστης και ελάχιστης θερμοκρασίας του pen σε συνάρτησι με τον χρόνο στην θερμοκρασίας εισόδου των αερίων από 973 σε 1023 K.



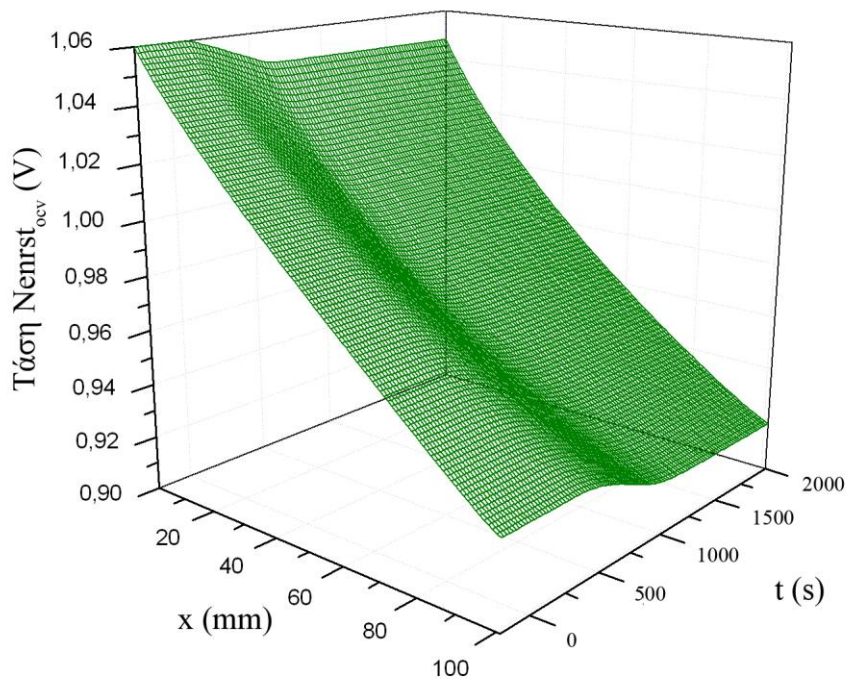
Σχήμα 5.17: Μεταβολή της θερμοκρασίας του pen σε συνάρτησι με τον χρόνο και κατά την απόστασι από την είσοδο του κελιού στην αλλαγή θερμοκρασίας εισόδου των αερίων από 973 σε 1023 K.



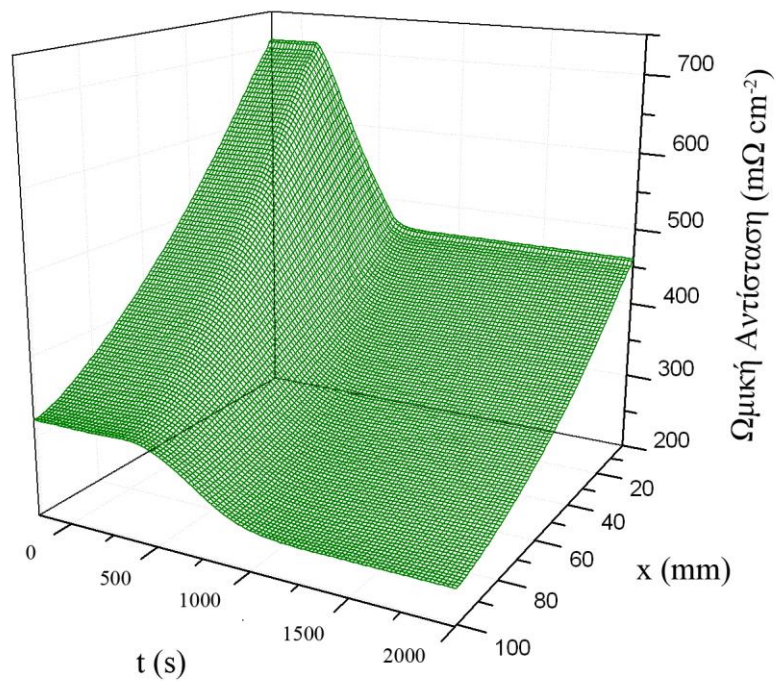
Σχήμα 5.18: Μεταβολή της κατανομής της πυκνότητας του ρεύματος κατά τον χρόνο και την απόσταση από την είσοδο του κελιού σε αλλαγή θερμοκρασίας εισόδου των αερίων από 973 σε 1023 K.



Σχήμα 5.19: Μεταβολή της γραμμομοριακής σύστασης του υδρογόνου κατά τον χρόνο και την απόσταση από την είσοδο του κελιού σε αλλαγή θερμοκρασίας εισόδου των αερίων από 973 σε 1023 K.



Σχήμα 5.20: Μεταβολή της τάσης Nernst κατά τον χρόνο και την απόσταση από την είσοδο του κελιού κελιού σε αλλαγή θερμοκρασίας εισόδου των αερίων από 973 σε 1023 K.



Σχήμα 5.21: Μεταβολή της ωμικής αντίστασης κατά τον χρόνο και την απόσταση από την είσοδο του κελιού σε αλλαγή θερμοκρασίας εισόδου των αερίων από 973 σε 1023 K.

ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

6.1 Σύγκριση του μαθηματικού μοντέλου

Η γενίκευση ενός χρήσιμου και αξιόπιστου μοντέλου μιας κυψέλης καυσίμου απαιτεί κάποιας μορφής επικύρωση. **Τυπικά η επικύρωση του μοντέλου επιτυγχάνεται με δεδομένα πειραματικά και πληροφορίες σχεδιασμού της κυψέλης.** Λόγω της μικρή ηλικίας αυτών των συστημάτων ενέργειας η πρόσβαση σε κατασκευαστικά, πειραματικά και σχεδίασης δεδομένα είναι περιορισμένη. Κάποια δεδομένα υπάρχουν για την λειτουργία του υδρογόνου στην τεχνική βιβλιογραφία σε αντίθεση για την χρήση αναμορφωμένου φυσικού αερίου. Και στις δυο πάντως περιπτώσεις τα πειραματικά και δεδομένα σχεδίασης δεν είναι περιεκτικά για να επαληθεύσουν το μοντέλο.

Στην ενίσχυση της επικύρωσης του μοντέλου η International Energy Agency (IEA) παρουσίασε μια μοντελοποίηση αναφοράς μόνιμων συνθηκών για την έρευνα στα κελιά καυσίμου. Η IEA ιδρύθηκε τον Νοέμβριο του 1974 για να εδραιώσει την συνεργασία μεταξύ ενός αριθμού εκβιομηχανισμένων χωρών στον τομέα ζωτικής σημασίας της ενεργειακής πολιτικής. Συγκεκριμένα το κομμάτι των εξελιγμένων κυψελών καυσίμου καθιερώθηκε τον Απρίλιο του 1990, αρχικά παρουσιάζοντας δύο Παραρτήματα. Το δεύτερο αναφερόταν στις κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου [59].

Στο Παράρτημα II διεξάχθηκαν τα τεστ αναφοράς Benchmark Test. Το πρώτο περιγράφει την απλή περίπτωση μιας μοναδικής αδιαβατικής επίπεδης κυψέλης καυσίμου στερεού οξειδίου, η οποία λειτουργεί με αέρα ως οξειδωτικό και μέσο ψύξης και υδρογόνο ως καύσιμο.

Οι υπολογισμοί του μοντέλου του IEA έγιναν σύμφωνα με την αναφορά [60] για τις ηλεκτρικές αγωγιμότητες της PEN κατασκευής και της διπολικής πλάκας, αλλά και για τα δεδομένα που αναφέρονται στα στερεά υλικά. Στον τομέα των ηλεκτροχημικών κινητικών, **οι απώλειες δυναμικού στην άνοδο και στην κάθοδο θα είναι ίσες για κάθε μία με τις ωμικές απώλειες του ηλεκτρολύτη.** Η μελέτη αναφέρεται σε μονάδα επίπεδης αδιαβατικής κυψέλης καυσίμου σε ομορροή, αντιρροή και σε κάθετη ροή. Οι μηχανισμοί της εσωτερικής μετάδοσης της θερμότητας είναι εξαναγκασμένη συναγωγή, αγωγή διαμέσου των αέριων και στερεών φάσεων και η ακτινοβολία.

Η γεωμετρία σύμφωνα με τις αρχές του IEA είναι η ίδια με του πίνακα 4.6 με την μόνη διαφορά στο ενεργό εμβαδόν που πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις. Την σημαντική αυτή λεπτομέρεια μερικές εργασίες και έρευνες που χρησιμοποιούν τα αποτελέσματα του bench mark test δεν το αναφέρουν [66], [67]. Το ενεργό μήκος και πλάτος του κελιού αντί για 0.1 m θα είναι 0.1 m χωρίς το πλευρικό πάχος του στερεού διασυνδέσεως. Αυτό φαίνεται στο σχήμα 4.11, όπου θεωρείται ότι στα άκρα του κελιού κάτω από το πλάτος του στερεού διασυνδέσεως που εφάπτεται με τον ηλεκτρολύτη δεν είναι ενεργό (στην φωτογραφία φαίνεται χρωματισμένο βέβαιο). Τα δεδομένα εισαγωγής δίνονται αναλυτικά στο πίνακα 6.1

Πίνακας 6.1: Συνθήκες λειτουργίας για το Benchmark 1 Test, θερμικές ιδιότητες του υλικού, γεωμετρία του κελιού και οι εξισώσεις την ηλεκτρικών αγωγιμοτήτων σύμφωνα με το IEA.

Γεωμετρία κελιού	
Ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια	9.756 x 9.756 cm ²
Πάχος ανόδου	50 μm
Πάχος καθόδου	50 μm
Πάχος Ηλεκτρολύτη	150 μm
Πάχος διπολικής πλάκας	25 mm
Αριθμός καναλιών	18
Πλάτος καναλιού	3 mm
Ύψος καναλιού	1 mm
Πάχος στερεού καναλιών	2.42 mm
Θερμικές Ιδιότητες (Κεραμικό)	
Θερμική αγωγιμότητα	2 W m ⁻¹ K ⁻¹
Θερμοχωρητικότητα	400 J Kg ⁻¹ K ⁻¹
Πυκνότητα	6600 Kg m ⁻³
Ηλεκτρικές Ιδιότητες	
Αγωγιμότητα ανόδου	$\frac{95 \cdot 10^6}{T_{pen}} \exp\left(-\frac{1150}{T_{pen}}\right)$ [Ω· m] ⁻¹
Αγωγιμότητα καθόδου	$\frac{42 \cdot 10^6}{T_{pen}} \exp\left(-\frac{1200}{T_{pen}}\right)$ [Ω· m] ⁻¹
Αγωγιμότητα ηλεκτρολύτη (ιόντων)	$3.34 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{10300}{T_{pen}}\right)$ [Ω· m] ⁻¹
Αγωγιμότητα διπολικής πλάκας	$\frac{9.3 \cdot 10^6}{T_{pen}} \exp\left(-\frac{1150}{T_{pen}}\right)$ [Ω· m] ⁻¹
Συνθήκες λειτουργίας	
Πίεση συστήματος	1 bar
Θερμοκρασία εισόδου των αερίων	1173 K
Πρόσθετος αέρας (λόγος ως προς O ₂)	7
Συντελεστής αξιοποιήσεως καυσίμου	85%
Μέση πυκνότητα ρεύματος	3000 A m ⁻²
Παροχή καυσίμου	0.6950 mol h ⁻¹
Παροχή αέρα	10.425 mol h ⁻¹
Σύσταση καυσίμου και αέρα	κάυσιμο: 90% H ₂ 10% H ₂ O αέρας: 21% O ₂ 79 N ₂

Στο τεστ αναφοράς Benchmark Test 1 εννέα ινστιτούτα μοντελοποίησαν επίπεδη κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου χρησιμοποιώντας τις παραπάνω παραδοχές και τα δεδομένα του πίνακα 5.1. Τα ινστιτούτα αυτά είναι: KFA-Julich (Γερμανία), ISTIC, University of Genova (Ιταλία), ECN Petten (Ολλανδία), Riso, National Laboratory (Δανία), Eniricerche (Ιταλία), Dornier (Γερμανία), Statoil (Νορβηγία), Ife-Kjeller (Νορβηγία), και η Siemens (Γερμανία). Επίσης θα παρουσιαστούν και τα αποτελέσματα από δυο εργασίες του Braun [66] και του Coplan [67] που κατασκεύασαν μοντέλα προσομοίωσης λειτουργίας σύμφωνα με το IEA. Παρακάτω θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα των ινστιτούτων και των εργασιών μόνο για την περίπτωση της ομοροής που εξετάζεται σε αυτή την εργασία.

Σε αυτή την εργασία θα συγκριθεί το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε για την παρουσίαση της λειτουργίας της κυψέλης στα προηγούμενα κεφάλαια το οποίο θα ονομαστεί Model NTUA – 1. Επίσης τροποποιήθηκε το τελευταίο σε δυο ακόμα εκδοχές για καλύτερη εποπτεία στην σύγκριση σύμφωνα με το IEA. Το model NTUA – 2 είναι το ίδιο με το πρώτο μόνο που θα συμπεριληφθούν οι ωμικές απώλειες του στερεού διασυνδέσεως με την μέθοδο υπολογισμού που αναπτύχθηκε από τον Solheim [68] και υιοθέτηση της ισοδυναμικότητας από τον ίδιο.

Το τελευταίο μοντέλο που κατασκευάστηκε αποτελεί τη τροποποίηση του αρχικού μοντέλου λαμβάνοντας υπόψη τις παραδοχές στις απώλειες δυναμικού του IEA. Το model NTUA – 3 είναι η μετατροπή του αρχικού προσθέτοντας τις ωμικές απώλειες της διπολικής πλάκας, της ανόδου, της καθόδου και λήφθηκε υπόψη η παραδοχή του IEA στην άνοδο και την κάθοδο οι απώλειες να ισούνται με τις ωμικές του ηλεκτρολύτη. Στο model NTUA – 3 προστέθηκαν δυο φορές οι ωμικές απώλειες για την άνοδο και την κάθοδο αλλά διατηρήθηκαν οι απώλειες ενεργοποίησης που προκύπτουν από την εξίσωση Buttler Volmer και οι απώλειες διαχύσεως λόγω ότι είναι πολύ μικρές σε σχέση με τις ωμικές. Επομένως η τάση που θα προκύψει θα είναι λίγο μικρότερη από ότι θα ήταν αν δεν λαμβάνοντας υπόψη οι τελευταίες απώλειες όπως έγινε στις παραδοχές του IEA.

Στην τελευταία παράγραφο θα εξεταστεί και η χρήση διαφορετικού αριθμού διαστημάτων αλλά και η σημασία αυτού στην ακρίβεια των αποτελεσμάτων.

6.2 Επικύρωση του μοντέλου

Τα αποτελέσματα της σύγκρισης μεταξύ των ινστιτούτων και των μοντέλων που κατασκευάστηκαν στην πλατφόρμα του gProms φαίνονται στους πίνακες 5.2 και 5.3. Στο πρώτο πίνακα παρουσιάζονται οι τάσεις λειτουργίας, η ηλεκτρική ισχύς και ο βαθμός απόδοσης. Ο βαθμός απόδοσης αναφέρεται στο λόγο της ηλεκτρικής απόδοσης του κελιού προς την κατώτερη τιμή θερμογόνου ικανότητας της γραμμομοριακής παροχής του καυσίμου. Στα αποτελέσματα παρατηρείται ότι το μοντέλο με την παραδοχή των απωλειών της ανόδου και της καθόδου που ισούται με τις ωμικές απώλειες του ηλεκτρολύτη model NTUA - 3 είναι στα όρια που ορίζονται από το IEA. Η τάση είναι 0.7 V και συμπίπτει με της εργασίας του Coplan και είναι κοντά με τα αποτελέσματα του Energetikk και του Riso. Σημείωση ότι υπάρχουν και οι απώλειες ενεργοποίησης και διαχύσεως από την εξίσωση Buttler Volmer και από τις μειωμένες πιέσεις στο TPB αντίστοιχα. Αυτό σημαίνει ότι η τάση θα ήταν χωρίς αυτές τις απώλειες ελαφρά αυξημένη.

Η μόνη σημαντική διαφορά που παρουσιάζεται είναι στον βαθμό απόδοσης. Στην βιβλιογραφία η τιμή της κατώτερης θερμογόνου ικανότητας του υδρογόνου ισούται με 240 KJ mol^{-1} [69]. Η ισχύς του μοντέλου NTUA - 3 με του Statoil είναι σχεδόν ίδια και έχοντας την ίδια παροχή στην είσοδο καυσίμου (για να επιτευχθεί $U_f=85\%$ με μέση πυκνότητα ρεύματος 0.3 A cm^{-2}) και την ίδια σύσταση του υδρογόνου η ισχύς των δυο έπρεπε να είναι πολύ κοντά. Διαιρώντας την ισχύς τους με τον βαθμό απόδοσης προκύπτει ότι χρησιμοποίησαν (Statoil) $\text{LHV}_{\text{H}_2} = 260 \text{ KJ mol}^{-1}$ εκτός από την περίπτωση του Siemens που χρησιμοποίησε 240 KJ mol^{-1} .

Πίνακς 5.2: Σύγκριση των μοντέλων της SOFC με τα αποτελέσματα του IEA Benchmak 1 Test και των αντίστοιχων εργασιών.

Εταιρεία/Ινστιτούτο	Τάση λειτουργίας (V)	Ηλεκτρική Ισχύς (W)	Βαθμός απόδοσης
Dornier, D	0.707	21.205	0.466
ECN Petten, NL	0.714	21.42	0.471
Eniricerche, I	0.722	21.67	0.47
Inst. for Energetikk,N	0.71	21.1	0.48
KFA-Julich,D	0.706	21.18	0.479
Siemens, D	0.712	21.36	0.435
Statoil, N	0.702	21.06	0.464
Riso, DK	0.703	21.1	0.478
Coplan	0.700	-	-
Braun	0.709	21.27	48.6
Model NTUA - 1	0.748	22.44	0.529
Model NTUA - 2	0.748	22.44	0.529
Model NTUA - 3	0.700	21.00	0.495

Τα άλλα δυο μοντέλα model NTUA -1 και 2 που δεν υιοθέτησαν την παραδοχή του IEA φαίνεται ξεκάθαρα ότι έχουν πολύ υψηλότερη τάση λειτουργίας και μεγαλύτερο βαθμό απόδοσης. Αυτό γιατί οι απώλειες της ανόδου και της καθόδου είναι χωρίς την πρόσθεση των ωμικών απωλειών του ηλεκτρολύτη έχοντας μόνο τις απώλειες από την εξίσωση του Buttler Volmer και της διάχυσης. Οι απώλειες είναι μικρότερες άρα προκύπτει μεγαλύτερη τάση σε ίδιες συνθήκες λειτουργίας. Ένα άλλο συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι οι ωμικές απώλειες της διπολικής πλάκας δεν επηρεάζουν την απόδοση του κελιού αν αγνοηθούν σύμφωνα με τα αποτελέσματα.

Στο πίνακα 5.3 παρουσιάζονται οι μέγιστες ελάχιστες τιμές για την πυκνότητα ρεύματος, οι μέγιστες και οι ελάχιστες θερμοκρασίες του pen και οι θερμοκρασίες εξόδου των αερίων του καναλιού στην άνοδο και την κάθοδο.

Συγκρίνοντας την μέγιστη και την ελάχιστη τιμή της κατανομής της πυκνότητας ρεύματος του μοντέλου model NTUA - 1 προκύπτει ότι οι τιμές βρίσκονται μέσα στα όρια των αποτελεσμάτων του IEA. Η καλύτερη προσέγγιση παρατηρείται με τα αποτελέσματα της εργασίας του Braun. Την μεγαλύτερη ακρίβεια όμως την παρουσιάζει στις οριακές θερμοκρασίες του pen. **Συγκεκριμένα με το Riso και το ECN η διαφορά θερμοκρασιών είναι της τάξης των 5 K ενώ στην είσοδο έχουν σχεδόν την ίδια θερμοκρασία μαζί με τα αποτελέσματα του Braun.** Οι θερμοκρασίες εξόδου των αερίων παρουσιάζουν εξίσου πολύ καλή ακρίβεια σύμφωνα με το πίνακα.

Στην περίπτωση των μοντέλων NTUA -1, 2 παρατηρούνται μεγάλες διαφορές στην μέγιστη και ελάχιστη τιμή της κατανομής της πυκνότητας ρεύματος. Το κελί στο τέλος και στις δυο περιπτώσεις πλησιάζει το 0, δηλαδή να μην παράγει ρεύμα. Αυτή η σημαντική διαφορά οφείλεται στις παραδοχές των απωλειών για την άνοδο και την κάθοδο. Αναλυτικές περιγραφές στην βιβλιογραφία αναφέρουν τις απώλειες στην άνοδο και στη κάθοδο [70], [71]. Φυσικά στο

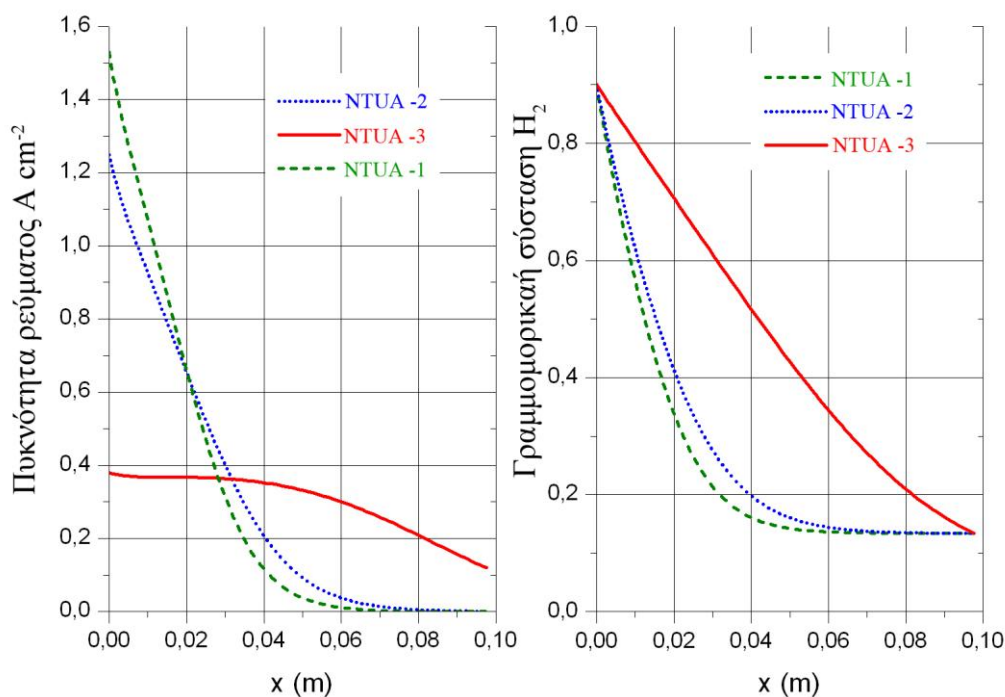
Πίνακας 5.3: Σύγκριση των μοντέλων της SOFC με τα αποτελέσματα του IEA Benchmark 1 Test και των αντίστοιχων εργασιών.

Εταιρεία/Ινστιτούτο	j_{\max}/j_{\min} (A m ⁻²)	$T_{pen_{\max}}/$ $T_{pen_{\min}}$ (°C)	$T_{air,out}/$ $T_{fuel,out}$ (°C)
Dornier, D	3957/1363	1056/928	1055/1056
ECN Petten, NL	3930/1207	1059/924	1057/1059
Eniricerche, I	3840/1020	1069/916	1068/1068
Inst. for Energetikk,N	3933/1191	1058/930	1055/1058
KFA-Julich,D	3725/1237	1059/913	1059/1059
Siemens, D	3863/1236	1049/909	1048/1048
Statoil, N	3956/1366	1098/970	1067/1067
Riso, DK	3739/1296	1061/924	1059/1061
Coplan	5175/1175	1043/907	1042/1043
Braun	3799/1211	1059/924	1058/1059
Model NTUA - 1	15291/1	1051/977	1051/1051
Model NTUA - 2	12490/10	1051/965	1051/1051
Model NTUA - 3	3806/1203	1064/925	1061/1063

κεφάλαιο που περιγράφει το ηλεκτροχημικό μοντέλο αναφέρονται οι μηχανισμοί και οι εξισώσεις που υπολογίζονται οι συγκεκριμένες απώλειες.

Όμως μια σημαντική διαφορά είναι η μέγιστη τιμή της πυκνότητας του ρεύματος για το μοντέλο NTUA -1 με το 2. **Η πρόσθεση των ωμικών απωλειών της διπολικής πλάκας δεν επηρεάζει την τάση λειτουργίας, όμως επηρεάζει την κατανομή της πυκνότητας ρεύματος και της θερμοκρασίας.** Η μέγιστη θερμοκρασία δεν επηρεάζεται διότι δεν υπάρχει μεγάλη διαφορά στα ρεύματα αλλά στην είσοδο του κελιού η διαφορά αυτή είναι αισθητή. Στο NTUA - 1 η θερμοκρασία στην είσοδο είναι 12 K μεγαλύτερη από το NTUA - 2. Αυτό οφείλεται στα 1801 A m^{-2} που διαφέρουν στη θέση αυτή. Όμοια οι θερμοκρασίες των αερίων στην έξοδο των καναλιών είναι ακριβώς ίδιες.

Στο σχήμα 6.1 στο αριστερό διάγραμμα φαίνεται η κατανομή της πυκνότητας του ρεύματος κατά μήκος του κελιού που παρουσιάζουν στις συνθήκες αναφοράς του Benchmark test 1. Η διαφορά είναι μεγάλη στην κατανομή του ρεύματος λόγω ότι το IEA κάνει την παραδοχή για τις απώλειες της ανόδου και της καθόδου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι συνολικές αντιστάσεις να είναι υψηλές στο NTUA - 3 όπως φαίνεται και στο σχήμα 6.3. Συγκεκριμένα οι συνολικές απώλειες του NTUA - 3 στα πρώτα εκατοστά από την είσοδο είναι 7 φορές μεγαλύτερες από ότι στα άλλα μοντέλα που δεν υιοθέτησαν αυτή την παραδοχή. Επομένως στα NTUA -1 και 2 στην αρχή η πυκνότητα του ρεύματος είναι αυξημένη πάνω από 12000 A m^{-2} σε αντίθεση με το τρίτο μοντέλο που η μέγιστη πυκνότητα του ρεύματος δεν ξεπερνά τα 4000 A m^{-2} .

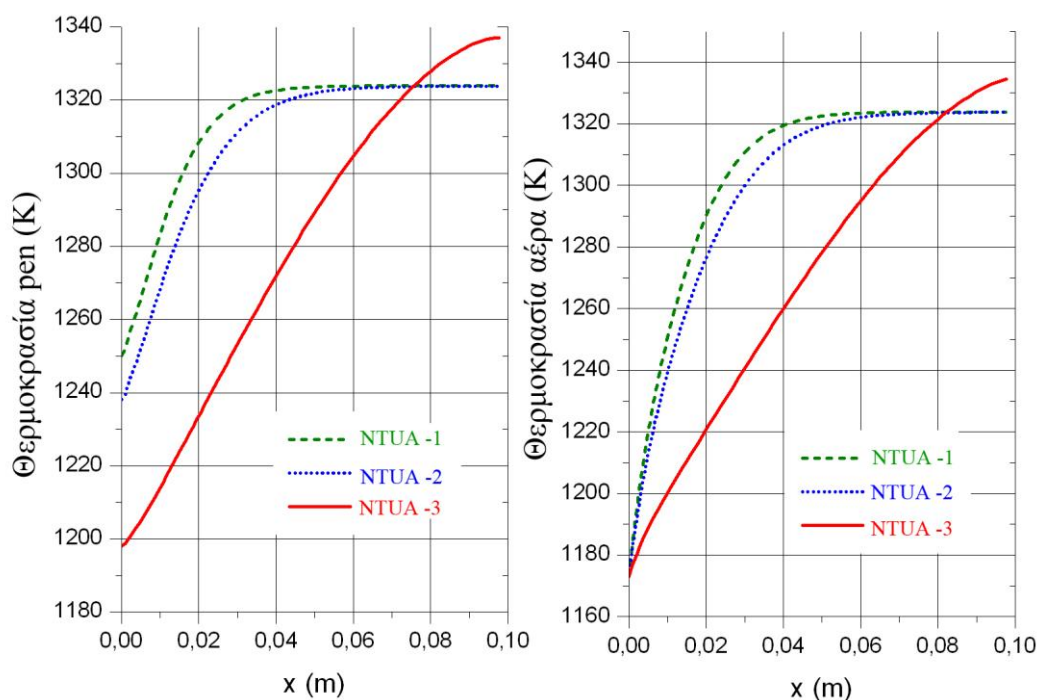


Σχήμα 6.1: Σύγκριση της κατανομής πυκνότητας ρεύματος των τριων μοντέλων που κατασκευάστηκαν στο gProms και σύγκριση της κατανομής της γραμμωμοριακής σύστασης κατά μήκος του κελιού.

Η διαφορά αυτή είναι μέγιστης σημασίας γιατί καθορίζει σε ποια θερμοκρασία μπορεί να λειτουργεί το κελί. Με την θεώρηση των υψηλών ωμικών απωλειών το κελί πρέπει να λειτουργεί σε υψηλές θερμοκρασίες πάνω από 1300 K για να υπάρχει ομοιόμορφη κατανομή της πυκνότητας ρεύματος και να μην δημιουργούνται μεγάλες κλίσεις θερμοκρασιών. Το τελευταίο μπορεί να οδηγήσει σε αστοχία του υλικού. Από την άλλη με τις θεωρήσεις τις σύγχρονες το κελί λειτουργεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και επιτυγχάνει ομοιόμορφη κατανομή πυκνότητας ρεύματος, ομοιόμορφη κατανομή θερμοκρασιών και καλές αποδόσεις.

Η κατανομή της θερμοκρασίας στο pen της SOFC και του αέρα στο κανάλι καθόδου φαίνεται στο σχήμα 6.2. Το NTUA - 3 παρουσιάζει σταθερή αύξηση της θερμοκρασίας σε αντίθεση με τις άλλες δύο εκδοχές που η κλίση τους είναι μεγαλύτερη και σταθερή στα δύο πρώτα εκατοστά και μετά παρουσιάζει απότομη πτώση του ρυθμού. Ειδικά μετά τα 6 cm η θερμοκρασία του κελιού δεν αυξάνεται καθώς δεν γίνονται αντιδράσεις και δεν εκλύεται θερμότητα. Οι καμπύλες τις θερμοκρασίας του αέρα παρουσιάζουν ανάλογη συμπεριφορά.

Το σχήμα 6.3 εκθέτει τη σύγκριση των κατανομών της συνολικής ωμικής αντίστασης των τριών μοντέλων. Υπενθυμίζεται ότι στο NTUA - 1 έχει χρησιμοποιηθεί η ωμική αντίσταση μόνο για τον ηλεκτρολύτη από την εξίσωση 39, στο NTUA -2 η συνολική αντίσταση συνίσταται από του ηλεκτρολύτη που περιγράφεται από την εξίσωση 39 και από την ωμική αντίσταση της διπολικής πλάκας που περιγράφεται στο πίνακα 5.1 και τέλος το NTUA - 3 θεωρεί ως συνολική ωμική αντίσταση το άθροισμα των αντιστάσεων του ηλεκτρολύτη, της ανόδου, της καθόδου, της καθόδου και επιπλέον για τις απώλειες της ανόδου και καθόδου που αναφέρονται στις ηλεκτροχημικές κινητικές προστίθενται απώλειες ίσες με τις ωμικές απώλειες του ηλεκτρολύτη για την άνοδο και την

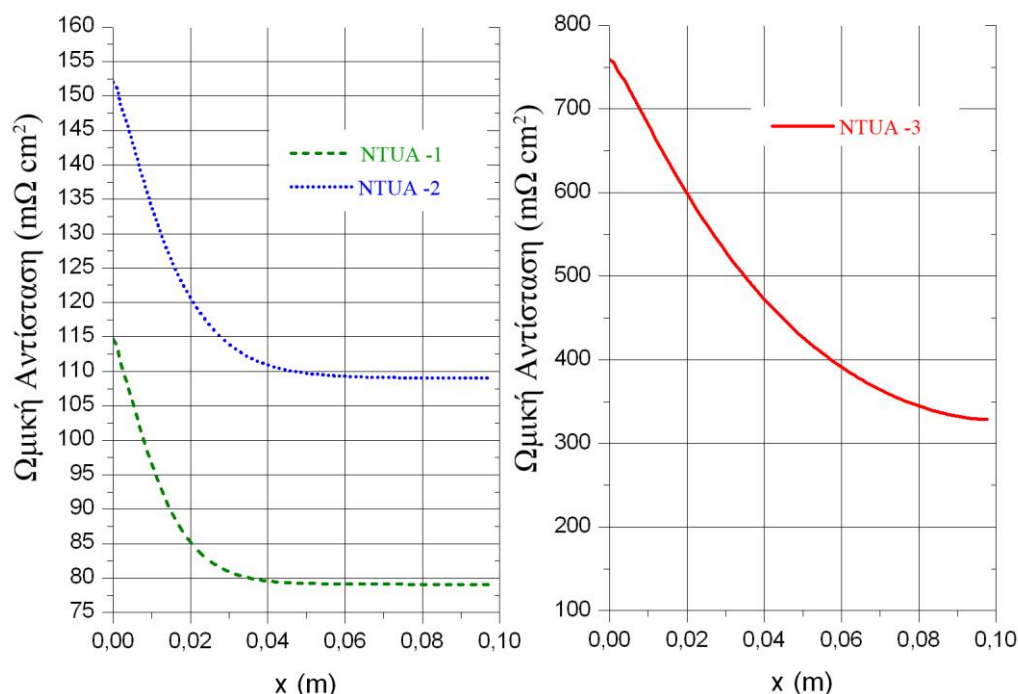


Σχήμα 6.2: Σύγκριση της κατανομής της θερμοκρασίας του pen και του αέρα των τριων μοντέλων που κατασκευάστηκαν στο κατά μήκος του κελιού. Στην είσοδο τα αέρια έχουν την ίδια θερμοκρασία 1173 K.

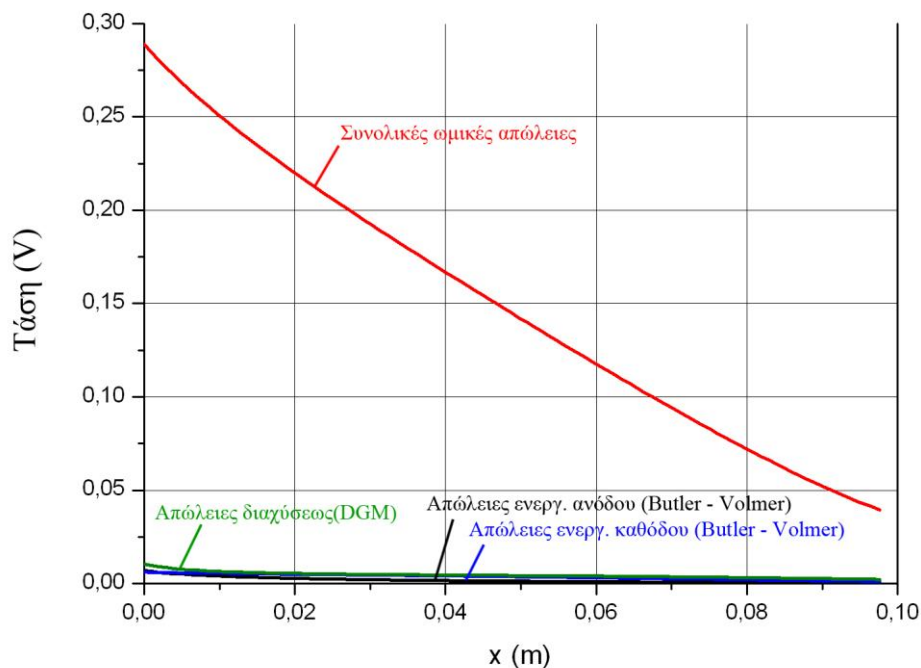
κάθοδο. Τέλος λόγω ότι στο μοντέλο δεν έγιναν επιπλέον μετατροπές υπολογίζονται οι απώλειες ενεργοποιήσεως σύμφωνα με την εξίσωση Butler – Volmer και προστίθενται και αυτές. Τα αποτελέσματα όμως δεν τα επηρεάζουν λόγω ότι οι απώλειες αυτές μαζί με της διάχυσης μαζί δεν είναι της τάξης μεγέθους των συνολικών ωμικών απωλειών. Αυτό φαίνεται στο σχήμα 6.4. Αντίθετα θα αν είχαν αφαιρεθεί αυτές οι απώλειες το κελί θα λειτουργούσε ελάχιστα πιο πάνω από τα 0.7 V.

Οι ωμικές απώλειες στο NTUA – 3 είναι περίπου 7 φορές μεγαλύτερες στην αρχή του κελιού και στο τέλος του περίπου 3 φορές. Επίσης λόγω της εξάρτησης και μόνο από την θερμοκρασία φαίνεται και η μεταβολή της κατά μήκος του x. Έχει σταθερή κλίση και μόνο προς το τέλος μειώνεται ο ρυθμός μείωσης της λόγω της μείωσης του ρυθμού αύξησης της θερμοκρασίας. Αντίθετα τα άλλα δυο μοντέλα έχουν μια απότομη πτώση μέχρι τα πρώτα 3 cm και μετά τα 5 cm παραμένουν στην ίδια τιμή. Αυτό γιατί η θερμοκρασία παραμένει σταθερή σε αυτό το κομμάτι του κελιού. Στα NTUA -1 και 2 η μείωση από την αρχή μέχρι το τέλος του κελιού είναι 30% ενώ στο NTUA -3 η μείωση είναι 60%.

Κατασκευάστηκε και ένα επιπλέον μοντέλο όμοιο του NTUA - 2 με την προσθήκη και των ωμικών απωλειών της ανόδου και της καθόδου από τις εξισώσεις από τον πίνακα 5.1. Συγκρίνοντας το με το αρχικό επαληθεύθηκε η αρχική υπόθεση για να αγνοηθούν οι ωμικές απώλειες της ανόδου και της καθόδου. Οι απώλειες του ηλεκτρολύτη ήταν της τάξης του πρώτου δεκαδικού, της διπολικής πλάκας του δεύτερου δεκαδικού και οι απώλειες της ανόδου και καθόδου είχαν τάξη ακρίβειας το πέμπτο δεκαδικό. Επομένως οι ωμικές απώλειες ανόδου και καθόδου αμελούνται.



Σχήμα 6.3: Σύγκριση της κατανομής της συνολικής ωμικής αντίστασης των τριων μοντέλων που κατασκευάστηκαν στο κατά μήκος του κελιού. Στην περίπτωση του NTUA - 3 έχουν προστεθεί και οι απώλειες της ανόδου και καθόδου που έχει λάβει ως παραδοχή το IEA.



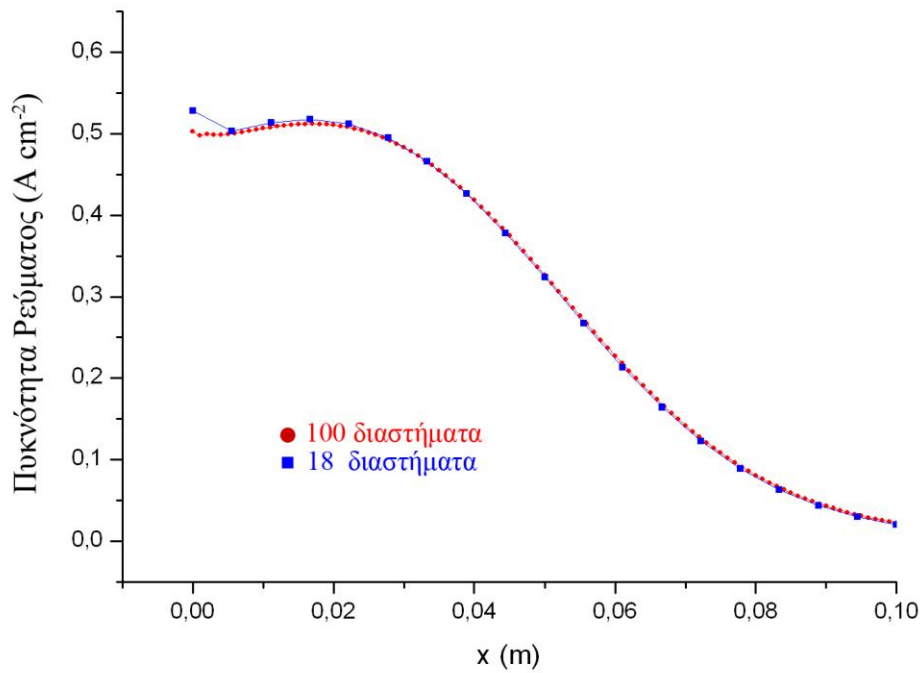
Σχήμα 6.4: Κατανομή των απωλείων στο NTUA -3 κατά μήκος του κελιού. Οι απώλειες διαχύσεως, ανόδου και καθόδου από Butler Volmer είναι αμελητέες μπροστά τις συνολικές ωμικές απώλειες από IEA.

6.3 Ανάλυση αριθμού διαστημάτων για την διακριτοποίηση

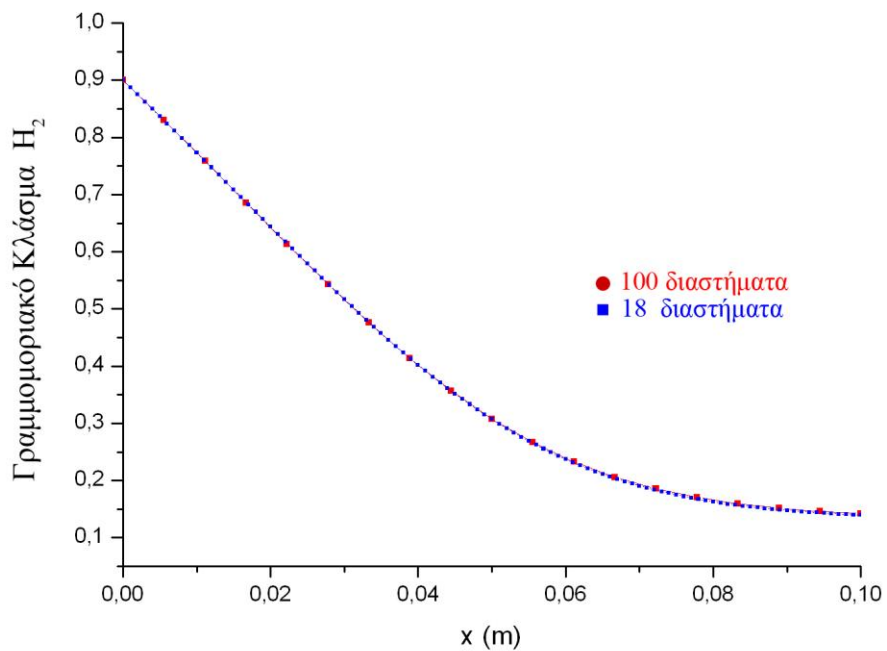
Για την επαλήθευση αν τα αποτελέσματα είναι αξιόπιστα απαιτείται η ανάλυση των διαστημάτων που θα γίνει ώστε τα αποτελέσματα να είναι ανεξάρτητα από τον αριθμό της επιλογής τους. Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζεται η σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ 18 και 100 κόμβων.

Το σχήμα 15 φαίνονται οι διαφορές στην κατανομή της πυκνότητας του ρεύματος χρησιμοποιώντας διαφορετικό αριθμό διαστημάτων. Με την χρήση 18 διαστημάτων μεγάλη απόκλιση στην μέγιστη τιμή της πυκνότητας ρεύματος. Η κατανομή είναι απότομη στην είσοδο. Στην περίπτωση των 100 διαστημάτων η καμπύλη στην είσοδο γίνεται πιο ομοιόμορφη. Επίσης στα πρώτα 4 cm υπάρχει διαφορά στις καμπύλες.

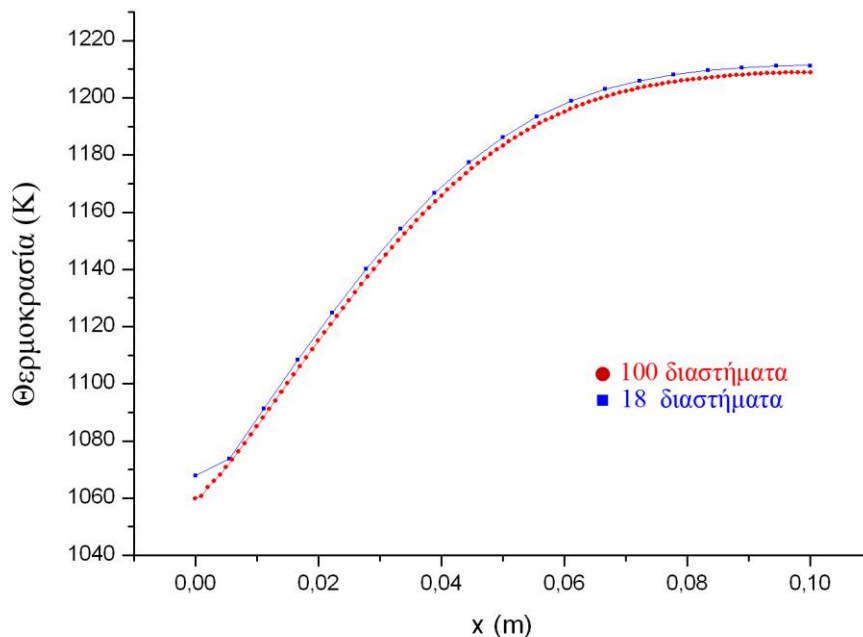
Αυτό παρατηρείται και στο σχήμα 6.6 στην κατανομή της γραμμομοριακής σύστασης του υδρογόνου. Εδώ είναι εμφανές η απόκλιση των αποτελεσμάτων λόγω του μικρού αριθμού κόμβων. Στο τελευταίο κόμβο τα δύο διαγράμματα διαφέρουν εμφανώς. Όμως και τα δύο διαγράμματα αναφέρονται σε ίδιες συνθήκες λειτουργίας που έχει ως δεδομένα εισόδου το μοντέλο. Ο συντελεστής εκμεταλλεύσεως του καυσίμου δίνεται ως δεδομένο και είναι σταθερός στη τιμή 84%. Επίσης το συνολικό ρεύμα δίνεται ως εισερχόμενη παράμετρος στο σύστημα μέσω της μέσης πυκνότητας ρεύματος που επιβάλλεται και του πολλαπλασιασμού αυτής με το ηλεκτροχημικά ενεργό εμβαδόν της κυψέλης. Στην περίπτωση των 18 διαστημάτων ο τελευταίος



Σχήμα 6.5: Η κατανομή της πυκνότητας ρεύματος για την περίπτωση του πίνακα 4.6 με χρήση 18 και 100 διαστημάτων.



Σχήμα 6.6: Η κατανομή της γραμμομοριακής σύστασης του υδρογόνου για την περίπτωση του πίνακα 4.6 με χρήση 18 και 100 διαστημάτων.



Σχήμα 6.7: Η κατανομή της θερμοκρασίας στο ρep του κελιού για την περίπτωση του πίνακα 4.6 με χρήση 18 και 100 διαστημάτων.

κόμβος έχει μεγαλύτερη τιμή από την περίπτωση με τα 100 διαστήματα. Αυτό σημαίνει ότι στην έξοδο του καναλιού της ανόδου βγήκαν περισσότερα mol υδρογόνου από ότι στην πραγματικότητα αντέδρασαν, αφού η παραγωγή ρεύματος συνδέεται με τη κατανάλωση υδρογόνου σύμφωνα με την εξίσωση 36.

Στο μοντέλο χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση:

$$U_{f,check} = (x_{H2,in} \cdot N_{an,in} - x_{H2,out} \cdot N_{ca,out}) / (x_{H2,in} \cdot N_{an,in})$$

η οποία συγκρίνοντας την με την εξίσωση 19 έβγαине το συμπέρασμα αν υπάρχει διαφορά η όχι. Με την χρήση 18 κόμβων σε υψηλά U_f διαπιστώνονταν μεγάλες αποκλίσεις. Με την χρήση 100 κόμβων η απόκλιση αυτή γινόταν αμελητέα.

Η σημασία της επιλογής κόμβων φαίνεται στο σχήμα 6.7 που η κατανομή 18 διαστημάτων απέχει πάνω από 5 K σε κάθε θέση από την περίπτωση των 100 διαστημάτων. Επίσης στην είσοδο η θερμοκρασία εισόδου σημειώνει απόκλιση 10 K.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

7.1 Συμπεράσματα επί του μοντέλου

Η εργασία αυτή παρουσιάζει ένα επιτυχημένο υπολογιστικό μοντέλο προσομοίωσης της λειτουργίας μιας επίπεδης κυψέλης καυσίμου στερεού οξειδίου σε ομορροή με καύσιμο υδρογόνο σε μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες. Το μοντέλο που αναπτύχθηκε στην εμπορική υπολογιστική πλατφόρμα του gProms έχει το χαρακτηριστικό ότι **μπορεί να παρουσιάσει αναλυτικά τη θερμική συμπεριφορά της SOFC σε δυναμικές συνθήκες.**

Το μοντέλο που αναπτύχθηκε βασίστηκε στην δομή του μοντέλου της εργασίας [72]. Το μοντέλο της παρούσας εργασίας είναι από τα πιο εξελιγμένα που έχουν αναπτυχθεί καθώς περιγράφει τη συμπεριφορά της SOFC χρησιμοποιώντας τις πιο πρόσφατες θεωρήσεις πάνω στην μοντελοποίηση των κυψελών στερεού οξειδίου. Αποτελεί **ένα σημαντικό εργαλείο προσομοίωσης και διάγνωσης της SOFC το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μελέτη και βελτίωση της σχεδίασης, τον καθορισμό των παραμέτρων λειτουργίας και τη βέλτιστη επιλογή των υλικών.**

Το αναλυτικό αυτό μοντέλο έλαβε υπόψη όλων των ειδών των απωλειών δυναμικού (ωμικές, ενεργοποίησης και διάχυσης) και όλους τους μηχανισμούς της μεταφοράς της θερμότητας (αγωγή, συναγωγή και ακτινοβολία). Στις δυναμικές συνθήκες **το μοντέλο περιγράφει τις μεταβολές των παραμέτρων εξόδου** όπως την κατανομή των θερμοκρασιών, την κατανομή του ρεύματος, τη τάση λειτουργίας, τα διάφορα είδη απωλειών, τον ηλεκτρικό βαθμό απόδοσης, την πυκνότητα ισχύος τη σύσταση των αερίων σε συνάρτηση με τον χρόνο στην διαδικασία της έναρξης λειτουργίας, στην αλλαγή φορτίου αλλά και στην θέρμανση του κελιού (αυξάνοντας την θερμοκρασία εισόδου των αερίων).

Στα κεφάλαια 2 και 3 παρουσιάζεται το σύνολο των εξισώσεων που κατασκευάστηκε το μοντέλο και στα κεφάλαια 4 και 5 μελετάται η SOFC για διαφορετικά φορτία, συντελεστές εκμεταλλεύσεως καυσίμου και οξυγόνου, παραμέτρους λειτουργίας και τα αποτελέσματα **εξάγονται για δυναμικές και μόνιμες συνθήκες.**

Στην λειτουργία υπό φορτίο μελετήθηκε η περίπτωση της ομορροής. Η κατηγορία της SOFC είναι **electrolyte – supported** αλλά λόγω της ευελιξίας (δεν παρουσιάζει προβλήματα αρχικοποίησης) του μοντέλου μπορεί να εξεταστεί και την περίπτωση electrode supported SOFC.

Στο τελευταίο κεφάλαιο το μοντέλο συγκρίθηκε με διεθνείς μελέτες και άλλες εργασίες και με τις ίδιες θεωρήσεις βρέθηκαν τα ίδια αποτελέσματα. Με τις σύγχρονες θεωρήσεις υπάρχουν μεγάλες διαφορές. Σε κάθε περίπτωση το μοντέλο λειτουργεί με επιτυχία και η μετατροπή αυτού τις περισσότερες φορές δεν δημιουργεί προβλήματα αρχικοποίησης.

Τα προβλήματα αρχικοποίησης προκύπτουν λόγω του μεγάλου αριθμού εξισώσεων και μεταβλητών. Η μαθηματική προσέγγιση που εφαρμόζεται είναι η Μέθοδος των Πεπερασμένων Διαφορών. Για την εκκίνηση

της επίλυσης των εξισώσεων η υπολογιστική πλατφόρμα χρειάζεται αρχικοποιημένες τιμές κοντά στην λύση. Στην περίπτωση μη ισοθερμοκρασιακών συνθηκών οι εξισώσεις αυξάνονται δραματικά και το πρόβλημα των αρχικοποιημένων τιμών είναι ο βασικός λόγος αποτυχίας της επίλυσης. Στην βιβλιογραφία [74] συναντάται ότι το πρόβλημα αυτό επιλύεται με την χρήση μιας αρχική λύσης σε ισοθερμοκρασιακή κατάσταση και την εισαγωγή αυτής ως τιμές αρχικοποίησης στο βασικό πρόβλημα.

Στο μοντέλο που αναπτύχθηκε η μέση πυκνότητα ρεύματος και η θερμοκρασία εισόδου των αερίων μεταβάλλονται από μια κατάσταση εύκολης επίλυσης του μαθηματικού μοντέλου στην επιθυμητή με κάποιον ρυθμό μεταβολής σύμφωνα με τις εξισώσεις 30, 46 και 48. **Όσο πιο μικρός είναι ο ρυθμός μεταβολής αυτός τόσο πιο εύκολα λύνεται το πρόβλημα της αρχικοποίησης.**

Τα αποτελέσματα στις μόνιμες συνθήκες εξάγονται μέσω της δυναμικής μελέτης (σχήμα 4.12) που αναλύθηκε διεξοδικά στην παράγραφο 4.2. Το πρόβλημα που μπορεί να παρουσιαστεί είναι στην περίπτωση που θα πρέπει να εφαρμοστεί μια απότομη μεταβολή για παράδειγμα στην μέση πυκνότητα ρεύματος να μην μπορεί να βρεθεί αρχική λύση.

Στις περισσότερες εργασίες και μελέτες κυψελών καυσίμου η μέση πυκνότητα ρεύματος του κελιού θεωρείται ως η μέση τιμή των τοπικών ρευμάτων. Στο μοντέλο αυτό υιοθετήθηκε αυτή η θεώρηση (εξίσωση 30) σε αντίθεση με το πρωταρχικό μοντέλο [72] που τη θεώρησε ίση με το άθροισμα των τοπικών πυκνοτήτων ρεύματος. Επίσης στις εξισώσεις ενέργειας που αναπτύχθηκαν σύμφωνα με τον Bessler [27] ως ενεργά ηλεκτροχημική επιφάνεια λαμβάνεται η επιφάνεια της επαφής των αερίων με τα ηλεκτρόδια μαζί με την επιφάνεια του πλευρικού κομματιού της διπολικής πλάκας. Επομένως στου υπολογισμούς η ενεργή επιφάνεια θεωρείται όλη η επιφάνεια του pen. Αυτό σε μερικές εργασίες δεν λαμβάνεται υπόψη και θεωρείται σε αυτές μόνο την επιφάνεια επαφής αερίου και ηλεκτροδίων [16], [75].

7.2 Χρησιμοποίηση του μοντέλου για την βελτίωση της λειτουργίας της κυψέλης

Η χρησιμότητα του μοντέλου φαίνεται στα κεφάλαια 4 και 5 που φαίνεται ότι είναι ένα δυνατό εργαλείο για την βελτίωση της απόδοσης της SOFC και επίτευξη μέγιστης ισχύος.

Στο κεφάλαιο 4 εξετάστηκε η συμπεριφορά της κυψέλης με σταθερή μέση πυκνότητα ρεύματος 0.3 A cm^{-2} στην αλλαγή του συντελεστή εκμεταλλεύσεως καυσίμου. Για $U_f=84\%$ η πυκνότητα ισχύος που παράγει είναι 0.238 W cm^{-2} για μέση πυκνότητα ρεύματος 0.3 A cm^{-2} με βαθμό απόδοσης 53%. Όταν λειτουργεί σε συντελεστή αξιοποίησεως καυσίμου 75% η τάση λειτουργίας είναι 0.817 V, η πυκνότητα ισχύος εξόδου 0.245 W cm^{-2} και ο βαθμός απόδοσης 48.45%. **Η ισχύς έχει αυξηθεί και ο βαθμός απόδοσης μειώνεται περίπου 4.5%.** Όταν λειτουργεί με $U_f = 60\%$ η τάση λειτουργίας είναι ακόμα πιο ψηλά στην τιμή 0.841 V και η πυκνότητα ρεύματος είναι ίση με 0.252 W cm^{-2} με μειωμένο βαθμό απόδοσης 39.6%. **Όσο μειώνεται η αξιοποίηση του καυσίμου η απόδοση της SOFC πέφτει αισθητά και η πυκνότητα ισχύος ανεβαίνει.** Αντίθετα αυξάνοντας το U_f η απόδοση μειώνεται και η πυκνότητα ισχύος αυξάνει.

Για σταθερό συντελεστή εκμεταλλεύσεως καυσίμου ίσο με 75% εξετάστηκαν οι περιπτώσεις για διαφορετική μέση πυκνότητα ρεύματος. Με σταθερό λόγο αέρα ίσο με 6 και θερμοκρασίες εισόδου των αερίων 1023 K οι τάσεις λειτουργίας είναι αντίστοιχα 0.817, 0.775 και 0.714 V, οι πυκνότητες ισχύος 0.245, 0.388 και 0.571 W cm⁻² και οι βαθμοί απόδοσης 48.45, 46 και 42.34%. **Επομένως όσο αυξάνεται το φορτίο τόσο μειώνεται η απόδοση.**

Για τον συντελεστή αυτό χαράχθηκαν οι χαρακτηριστικές λειτουργίας της SOFC σε συγκεκριμένες συνθήκες που αναφέρονται στο 4.4. Οι χαρακτηριστικές της τάσης και της ισχύος σε συνάρτηση με την πυκνότητα ρεύματος είναι ανάλογες του σχήματος 1.5 από την θεωρία. Στο 1.4 A cm⁻² η τάση του κελιού έπεσε δραματικά και η διαδικασία επίλυσης διακόπηκε από το λογισμικό. Η πυκνότητα ρεύματος αντιστοιχεί στο **οριακό ρεύμα του κελιού.**

Στη παράγραφο 4.5 εξετάστηκε η μεταβολή των παραμέτρων πως επηρεάζει την απόδοση της λειτουργίας. Στην πρώτη περίπτωση εξετάστηκε η μεταβολή της παροχής του αέρα αυξάνοντας και μειώνοντας τον συντελεστή αξιοποιήσεως του οξυγόνου από την βασική περίπτωση λειτουργίας.

Στην μικρότερη πυκνότητα ρεύματος η αύξηση της θερμοκρασίας του κελιού λειτουργεί μη αποδοτικά στην απόδοση του. Αντίθετα στην μεγαλύτερη μέση πυκνότητα ρεύματος $j_{\text{mean}}=0.8$ A cm⁻², με την μειωμένη παροχή του αέρα αυξάνεται η μέση θερμοκρασία του κελιού σύμφωνα με το σχήμα 4.49 και η απόδοση του κελιού αυξάνεται πάνω από 1% από $U_o = 13\%$ σε 20%.

Με την κατάλληλη χρήση της παροχής του αέρα στο κανάλι της ανόδου φαίνεται από τα παραπάνω ότι **κρατώντας σταθερές τις υπόλοιπες παραμέτρους, είναι εφικτό να προσδιοριστούν οι συνθήκες λειτουργίας σε επιθυμητές τιμές με αποτέλεσμα να βελτιωθεί η απόδοση της SOFC.** Επίσης πρέπει να σημειωθεί ότι η χρήση αυξημένης παροχή αέρα συνεπάγεται η απαίτηση επιπλέον ισχύος για την εξωτερική μονάδα που θα παρέχει στο κανάλι αέρα. Στην περίπτωση του $j_{\text{mean}}=0.8$ A cm⁻² απαιτείται μικρότερη εξωτερική ισχύς για την παροχή του αέρα και το κελί λειτουργεί αποδοτικότερα. **Ο μόνος περιορισμός είναι η αντοχή των υλικών. Επομένως η αύξηση της θερμοκρασίας του κελιού εκεί που αναμενόταν μονοσήμαντα βελτιώση της απόδοσης δεν ισχύει πάντα.**

Ανάλογα συμπεράσματα προέκυψαν και για την περίπτωση της αύξησης της θερμοκρασίας των αερίων στην είσοδο. Στην περίπτωση της $j_{\text{mean}}=0.3$ A cm⁻² υπάρχει η ιδιομορφία ότι αυξάνοντας την θερμοκρασία από τους 973 K στους 1023 K ο βαθμός απόδοσης και η πυκνότητα ισχύος αυξάνονται ενώ με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας των αερίων στου 1123 K η απόδοση μαζί με τη ισχύ παρουσιάζουν πτώση (ελάχιστη). **Έτσι προκύπτει ότι για να εξεταστεί η βελτίωση ή όχι της απόδοσης της κυψέλης σε μια μεταβολή μιας παραμέτρου στις ίδιες συνθήκες λειτουργίας για το ίδιο φορτίο πρέπει να χαραχθούν χαρακτηριστικές των αντίστοιχων μεταβολών [64].**

Στο τέλος του κεφαλαίου 4 εξετάστηκε η περίπτωση χρήσης διαφορετικού υλικού για την κατασκευή της διπολικής πλάκας. Το συμπέρασμα που προέκυψε από τα αποτελέσματα είναι ότι η χρήση διαφορετικού υλικού παίζει ουσιαστικό ρόλο για την απόδοση του κελιού. **Το υλικό της πλάκας είναι μια κατασκευαστική παράμετρος η οποία δεν μπορεί να μεταβληθεί μετά την κατασκευή της κυψέλης καυσίμου.** Ανάλογα των συνθηκών και του φορτίου που παράγει η κυψέλη η επιλογή μεταλλικής πλάκας μπορεί να βοηθήσει στην βελτίωση της απόδοσης και άλλοτε μπορεί να προκύψουν τα αντίθετα

αποτελέσματα. Η επιλογή όμως μεταλλικής πλάκας σε υψηλά φορτία καθίσταται μερικές φορές αδύνατη διότι αναπτύσσονται υψηλότερες θερμοκρασίες και το υλικό θα αστοχήσει. Στην παρούσα εργασία, σύμφωνα με τον πίνακα 4.10, και για τις δυο περιπτώσεις φορτίων η χρήση μετάλλου για υλικό κατασκευής της διπολικής πλάκας βελτιώνει τον βαθμό απόδοσης αλλά και την ισχύ εξόδου του κελιού.

Στο κεφάλαιο 5 εξετάστηκε η περίπτωση των δυναμικών συνθηκών κατά την εκκίνηση, την επιβολή φορτίου και την αύξηση θερμοκρασίας των αερίων στην είσοδο του κελιού. Παρατηρήθηκαν σημαντικές μεταβολές στην θερμοκρασιακή κατανομή κατά την εξέλιξη του χρόνου. Στο σχήμα 5.11 φαίνεται η αλλαγή της κατανομής της πυκνότητας του ρεύματος στην εξέλιξη του χρόνου με άμεσο αποτέλεσμα της συμπεριφορά της θερμοκρασίας στο pen . Στα άκρα του pen παρατηρούνται μεγάλες και απότομες μεταβολές μετά την σταθεροποίηση του φορτίου συγκριτικά με τα ενδιάμεσα σημεία του που δεν παρατηρούνται σημαντικές αυξομειώσεις. **Εδώ προκύπτει ότι τα άκρα του pen είναι περισσότερο εκτεθειμένα σε θερμοκρασιακές κλίσεις με περισσότερες πιθανότητες να αστοχήσει εκεί το υλικό σε δυναμικές συνθήκες.**

Μια άλλη σημαντική παρατήρηση είναι ότι σε όλα τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται αναλυτικά οι απώλειες δυναμικού, **προκύπτει ότι οι απώλειες ενεργοποίησης καθόδου είναι μεγαλύτερες από τις απώλειες της ανόδου.** Αυτό συνεπάγει για την βελτίωση της λειτουργίας της SOFC και ειδικά στην περίπτωση της cathode supported πρέπει να δοθεί έμφαση στη μελέτη του κάτω ηλεκτροδίου.

Συγκεντρωτικά φάνηκε ότι με την χρήση του μοντέλου που αναπτύχθηκε εκτός από τα μεγέθη απόδοσης προσδιορίζονται με ακρίβεια και τα προφίλ των θερμοκρασιών στο κεραμικό υλικό σε μόνιμες και μη μόνιμες συνθήκες. Προσδιορίζοντας **τις κλίσεις των θερμοκρασιών είναι εφικτό να εντοπιστούν περιπτώσεις αστοχίας του υλικού σε λειτουργία μόνιμων συνθηκών αλλά και σε δυναμικές συνθήκες.**

Η θερμοκρασία του κελιού παίζει ουσιαστικό ρόλο ειδικά σε αυτό το είδος SOFC που έχουν υψηλές ωμικές απώλειες λόγω του πάχους του ηλεκτρολύτη. Με την χρήση του μοντέλου μπορούν να προσδιοριστούν οι κατάλληλες συνθήκες λειτουργίας για βέλτιστη απόδοση με το οικονομικότερο υλικό.

7.3 Μελλοντικές προτάσεις

Το ολοκληρωμένο υπολογιστικό μοντέλο που παρουσιάστηκε και συζητήθηκε στα προηγούμενα εδάφια **αποτελεί μια σημαντική δομή που αποτελεί την βάση για την εξέλιξη του** ώστε να καλύψει όλα τα είδη SOFC ως προς το είδος του καυσίμου (αναμόρφωση) και την ροή των αερίων (αντίθετη ροή, κάθετη ροή).

Ένα σημαντικό ζήτημα που τέθηκε επί τάπητος είναι η επιλογή του αριθμού των κόμβων διακριτοποίησης [67]. Με μια μέθοδο που παρουσιάστηκε στο 6.3 βρέθηκε ότι στους 100 κόμβους τα αποτελέσματα είναι αξιόπιστα. Το μόνο ζήτημα με αυτόν το τρόπο προσέγγισης είναι αν είναι αναγκαίος και ικανός. Διότι μπορεί να επαληθευτεί αν δεν υπάρχει σφάλμα στις συστάσεις του υδρογόνου αλλά δεν εξασφαλίζει την εξάρτηση ακρίβειας και για τις άλλες παραμέτρους εξόδου. **Με την χρήση των 100 κόμβων απαιτείται μεγάλη υπολογιστική ισχύς και ειδικά στην περίπτωση της κάθετης ροής.**

Στην εισαγωγή της εργασίας αυτής αναφέρθηκε ότι η χρήση καθαρού υδρογόνου είναι οικονομικά ασύμφορη για την παραγωγή του. Αντίθετα με την χρήση μεθανίου ως καύσιμο επωφελείται η SOFC τα θετικά της διαδικασίας της αναμόρφωσης. **Η μελέτη της αναμόρφωσης του καυσίμου εισάγει νέες εξισώσεις στο μοντέλο και το καθιστά ακόμα πιο απαιτητικό.** Ειδικά ο συνδυασμός αναμόρφωσης καυσίμου και κάθετης ροής με μεγάλο πλέγμα θα αποτελεί πρόκληση λόγω της πολυπλοκότητας αλλά και της ανάγκης μεγάλης υπολογιστικής δύναμης.

Ενα ακόμα υπολογιστικό πρόβλημα **αποτελεί ο τρόπος γραφής των εξισώσεων του μοντέλου.** Λόγω της πολυπλοκότητας των εξισώσεων η πλατφόρμα επίλυσης gProms το χαρακτηρίζει «υψηλού δείκτη» πρόβλημα (high index). Αρχικοποιήσεις σε συστήματα διαφορικών αλγεβρικών εξισώσεων (DAE – differential algebraic equation) χαρακτηρίζονται συνήθως από τον «δείκτη» τους [77]. Ο «υψηλός δείκτης» ενός τέτοιου συστήματος προκαλεί αστάθεια και η μέθοδος επίλυσης μπορεί να αποτύχει.

Στο κεφάλαιο 6.2 τα αποτελέσματα του IEA του 1990 αλλά και εργασίες πιο σύγχρονες του Braun και του Corlan **παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές με τη μοντελοποίηση που αναπτύχθηκε στη παρούσα εργασία με τις πιο σύγχρονες θεωρήσεις.** Η σύγκριση με πειραματικά αποτελέσματα **καθίσταται επιτακτική.**

Στο ίδιο κεφάλαιο εξάχθηκε ως συμπέρασμα ότι οι ωμικές απώλειες της ανόδου και καθόδου μπορούν να αμεληθούν. **Οι ωμικές απώλειες όμως της διπολικής πλάκας αν δεν αγνοηθούν επηρεάζουν τις κατανομές της πυκνότητας ρεύματος και θερμοκρασίας αλλά δεν επηρεάζουν της απόδοση της** (για τη μελέτη του IEA).

Στις παραδοχές του κεφαλαίου 2 που παρουσιάζεται το ηλεκτροχημικό μοντέλο, θεωρήθηκε ότι δεν λαμβάνονται υπόψη οι ωμικές απώλειες των ηλεκτροδίων και του στερεού διασυνδέσεως (διπολική πλάκα). Στην εργασία Azra [76] σύμφωνα με τον Solheim [68] ισχύει η ισοδυναμικότητα στο κελί αν ληφθεί υπόψη το μισό στερεό διασυνδέσεως. Η παραδοχή αυτή πρέπει να εξεταστεί.

Βιβλιογραφία

1. U.S. Department of Energy, 2010, *Energy Efficiency and Renewable Energy, Fuel Cell Technologies Program*, <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells>.
2. Μ. Φούντη, 2005, *Θεωρία κάυσης και συστήματα καύσης*, Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
3. O. Yamamoto, *Solid oxide fuel cells: Fundamental aspects and prospects*, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2423–2435.
4. S.P.S. Badwal, K. Foger, *Solid oxide electrolyte fuel cell review*, *Ceramics Int.* 22 (1996) 257–265.
5. J.P.P. Huijsmans, *Ceramics in solid oxide fuel cells*, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 5 (2001) 317–323.
6. S.H. Chan, K.A. Khor, Z.T. Xia, *A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness*, *J. Power Sour.* 93 (2001) 130–140.
7. A.V. Virkar, J. Chen, C.W. Tanner, J. Kim, *The role of electrode microstructure on activation and concentration polarizations in solid oxide fuel cells*, *Solid State Ionics* 131 (2000) 189–198.
8. A.L. Dicks, *Advances in catalysts for internal reforming in high temperature fuel cells*, *J. Power Sour.* 71 (1998) 111–122.
9. A.L. Dicks, *Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow*, *J. Power Sour.* 61 (1996) 113–124.
10. S.H. Clarke, A.L. Dicks, K. Pointon, T.A. Smith, A. Swann, *Catalytic aspects of the steam reforming of hydrocarbons in internal reforming fuel cells*, *Catal. Today* 38 (1997) 411–423.
11. J. Rostrup-Nielsen, L.J. Christiansen, *Internal steam reforming in fuel cells and alkali poisoning*, *Appl. Catal. A: Gen.* 126 (1995) 381–390.
12. N. Nakagawa, H. Sagara, K. Kato, *Catalytic activity of Ni-YSZ-CeO₂ anode for the steam reforming of methane in a direct internal-reforming solid oxide fuel cell*, *J. Power Sour.* 92 (2001) 88–94.
13. A.L. Lee, R.F. Zabransky, W.J. Huber, *Internal reforming development for solid oxide fuel cells*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 766–773.
14. K. Ahmed, K. Foger, *Kinetics of internal steam reforming of methane on Ni/YSZ-based anodes for solid oxide fuel cells*, *Catal. Today* 63 (2000) 479–487.
15. S. Park, R.J. Gorte, J.M. Vohs, *Applications of heterogeneous catalysis in the direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell*, *Appl. Catal. A: Gen.* 200 (2000) 55–61.
16. P. Aguiar, C.S. Adjiman, N.P. Brandon : *Anode-supported intermediate temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell. I: model-based steady-state performance*, *Journal of Power Sources* 138 (2004) 120–136
17. W.R. Grove, *Philos. Mag.*, 14 (1839) 127.
18. W. Nernst, *Z. Elektrochem.*, 6, (1899) 41.
19. E. Baur and H. Preis, *Z. Elektrochem.*, 43 (1937) 727.
20. W. Schottky, *Wiss. VerOff. Siemens Werke*, 14 (1935) 1.
21. N.Q. Minh, T. Takahashi, *Science and Technology Of Ceramic Fuel Cell*, Elsevier ISBN: 444 89568 X
22. J.L. Bates, *in Proceedings of the 16th Energy Technology Conference*, February 28 March 2, 1989, Washington, DC, Government Institutes, Rockville, MD, 1989, p. 205.

23. R. Bove, S. Ubertini, *Modeling Solid Oxide Fuel Cells: Methods, Procedures and Techniques (Fuel Cells and Hydrogen Energy)*, first ed., Springer Science+Business Media B.V., 2008.
24. S. Kakaç, A. Pramuanjaroenkij, XiangYang Zhou, *A review of numerical modeling of solid oxide fuel cells*, Int. J. Hydrogen Energy. 32 (2007) 761 – 786.
25. Mohammad A. Khaleel and J. Robert Selman, Cell, stack and system modeling, in: S. C. Singhal, K. Kendall (Eds.), *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. Elsevier, Oxford , 2003, pp . 291-331.
26. V. M. Janardhanan, O. Deutschmann. *CFD analysis of a solid oxide fuel cell with internal reforming: Coupled interactions of transport, heterogeneous catalysis and electrochemical processes*. J. Power Sources. 162 (2006) 1192–1202.
27. W. G. Bessler, *Electrochemistry and transport in solid oxide fuel cells, Habilitationsschrift*, Universität Heidelberg, 2007.
28. R. J. Kee, H. Zhu, A. M. Suresh and G. S. Jackson, *Solid Oxide Fuel Cells: Operating Principles, Current Challenges, and the Role of Syngas*, Combust. Sci. Technol. 180 (2008) 1207 – 1244.
29. W.G. Bessler, S. Gewies, M. Vogler, *A new framework for physically based modeling of solid oxide fuel cells*, Electrochim. Acta. 53 (2007) 1782–1800.
30. P. Hofmann, K.D. Panopoulos, L.E. Fryda, E. Kakaras., *Comparison between two methane reforming models applied to a quasi-two-dimensional planar solid oxide fuel cell model*. Energy
31. S. Primdahl, M. Mogensen, *Gas Conversion Impedance: A Test Geometry Effect in Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Anodes*, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 2431 -2438.
32. S. Primdahl, M. Mogensen, *Gas Diffusion Impedance in Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Anodes*, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 2827-2833.
33. W. G. Bessler, *Gas Concentration Impedance of Solid Oxide Fuel Cell Anodes, I. Stagnation Point Flow Geometry*, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) A1492-A1504.
34. K. Takano, S. Nagata, K. Nozaki, A. Monma, T. Kato, Y. Kaga, A. Negishi, K. Kato, T. Inagaki, H. Yoshida, K. Hosoi, K. Hoshino, T. Akbay, J. Akikusa, *Numerical simulation of a disk-type SOFC for impedance analysis under power generation*, J. Power Sources. 132 (2004) 42–51.
35. W. G. Bessler, S. Gewies, *Gas Concentration Impedance of Solid Oxide Fuel Cell Anodes, II. Channel Geometry*, J. Electrochem. Soc. 154 (2007) B548-B559.
36. H. Zhu and R.J. Kee, *Modeling Distributed Charge-Transfer Processes in SOFC Membrane Electrode Assemblies*, J. Electrochem. Soc. 155 (2008) B715-B729.
37. R. Bove, S. Ubertini., *Modeling solid oxide fuel cell operation: Approaches, techniques and results.*, J. Power Sources. 159 (2006) 543–559.
38. E. A. Mason, A. P. Malinauskas, *Gas Transport in Porous Media: the Dusty-Gas Model*, American Elsevier, New York, 1983.
39. R. Suwanwarangkul, E. Croiset, M.W. Fowler, P.L. Douglas, E. Entchev, M.A. Douglas, *Performance comparison of Fick’s, dusty-gas and Stefan–Maxwell models to predict the concentration overpotential of a SOFC anode*, J. Power Sources. 122 (2003) 9–18.
40. E.N. Fuller, P.D. Schettler, J.C. Giddings, *A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients*, Ind. Eng. Chem. 58 (1966) 19–27.
41. B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O’Connell, *The Properties of Liquids & Gases, 5th ed.*, McGraw-Hill, New York, 2000.

42. B. Todd, J.B. Young, *Thermodynamic and transport properties of gases for use in solid oxide fuel cell modeling*, J. Power Sources. 110 (2002) 186–200.
43. A.F. Mills, *Heat and Mass Transfer*. IRWIN, Chicago, 1995.
44. B. A. Haberman, J. B. Young, J. *Fuel Cell Sci. Technol.* 3 (2006) 312-321.
45. S.C. DeCaluwe, H. Zhu, R.J. Kee, G. S. Jackson, *Importance of Anode Microstructure in Modeling Solid Oxide Fuel Cells*, J. Electrochem. Soc. 155 (2008) B538-B546.
46. H. Zhu, R. J. Kee, V.M. Janardhanan, O. Deutschmann, D.G. Goodwin, *Modeling Elementary Heterogeneous Chemistry and Electrochemistry in Solid-Oxide Fuel Cells*, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A2427-A2440.
47. Frank P. Incropera, David Dewitt, *Fundamentals of the Heat and Mass Transfer*, School of Mechanical Engineering Purdue University
48. P. Aguiar, C.S. Adjiman, N.P. Brandon: *Anode-supported intermediate temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell. I: model-based steady-state performance*, Journal of Power Sources 138 (2004) 120–136
49. *The National Institute of Standards and Technology (NIST) : NIST Chemistry WebBook*, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
50. J.R. Ferguson, J.M. Fiard, R. Herbin, *Three-dimensional numerical simulation for various geometries of solid oxide fuel cells*, J. Power Sour. 58 (1996) 109–122.
51. N.F. Bessette II, W.J. Wepfer, J. Winnick, *A mathematical model of a solid oxide fuel cell*, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 3792–3800.
52. E. Achenbach, *Three-dimensional and time-dependent simulation of a planar solid oxide fuel cell stack*, J. Power Sour. 49 (1994) 333–348
53. M. Iwata, T. Hikosaka, M. Morita, T. Iwanari, K. Ito, K. Onda, Y. Esaki, Y. Sakaki, S. Nagata, *Performance analysis of planar-type unit SOFC considering current and temperature distributions*, Solid State Ionics 132 (2000) 297–308.
54. J. Palsson, A. Selimovic, L. Sjunnesson, *Combined solid oxide fuel cell and gas turbine systems for efficient power and heat generation*, J. Power Sour. 86 (2000) 442–448.
55. Μάρκος Ι. Ασσαέλ, J.P. Martin, Θωμάς Φ. Τσολάκης, *Θερμοφυσικές ιδιότητες ρευστών, εισαγωγή στον υπολογισμό τους*.
56. U.G. Bossel, *Facts and Figures, Final Report on SOFC Data, IEA report*, Swiss Federal Office of Energy, Operating task II, Berne, 1992.
57. K.P. Recknagle, R.E. Williford, L.A. Chick, D.R. Rector, M.A. Khaleel, *Three-dimensional thermo-fluid electrochemical modeling of planar SOFC stacks*, J. Power Sour. 113 (2003) 109–114.
58. S. Ahmed, C. McPheeters, R. Kumar, *Thermal-hydraulic model of a monolithic solid oxide fuel cell*, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 2712–2718.
59. Elmar Anchenbach, *Annex II, Modelling and Evaluation of Advanced Sofc. Subtask A : Numerical Modelling, Experimental Data Base and Validation Activity A2, Stack Modelling*, Institute of Energy Process Engineering (IEV), Research Centre Julich (KFA).
60. U.G. Bossel, *FACTS & Figures, International Energy Agency, Final Report*, Berne April 1992
61. Hernández-Pacheco, E., Singh, D., Hutton, P.N., Patel, N., Mann, M.D., 2004. *A macro- level model for determining the performance characteristics of solid oxide fuel cells*. Journal of Power Sources 138, 174–186.
62. Yuan, M. Rokni, Bengt Sunden, *Three-dimensional computational analysis of gas and heat transport phenomena in ducts relevant for anode-supported solid oxide fuel cells*, International Journal of Heat and Mass Transfer 46(2203) 809-821

63. S. Campanari, and P. Iora, *Comparison of Finite Volume SOFC Models for the Simulation of a Planar Cell Geometry*, Dipartimento di Energetica, Politecnico di Milano, P.za L. da Vinci, 32, 20133, Milano, Italy
64. M.M. Hussain, X. Li, I. Dincer, *Mathematical modeling of planar solid oxide fuel cells*, Department of Mechanical Engineering, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada
65. Elmar Achenbach, *Response of a solid oxide fuel cell to load change*, Institute of Energy Process Engineering (IEV), Research Centre Jilich (KFA), 52425 Jilich, Germany
66. Robert J. Braun, *Optimal Design and Operation of Solid Oxide Fuel Cell Systems for Small-scale Stationary Applications*, University of Wisconsin –Madison, 2002
67. Can Ozgur Colpan B.Sc., M.Sc., *Thermal modeling of solid oxide fuel cell based biomass gasification systems*
68. A. Solheim, K. Nisancioglu, *Resistance and Current distribution in Fuel Cells*, First Nordic Symposium on Materials for high Temperature Fuel Cells, December 9-10 1991 Oslo, Norway
69. Wikipedia, http://en.wikipedia.org/wiki/Heat_of_combustion
70. Iwata, M. Hikosaka, T. Morita, M. Iwanari, T., Ito, K. Onda, K. Esaki, Y. Sakaki, Y., Nagata, S. 2000, *Performance analysis of planar-type unit SOFC considering current and temperature distributions*, Solid State Ionics, 132, pp. 297-308.
71. Chan, S.H., Xia, Z.T., 2002, *Polarization effects in electrolyte/electrode-supported solid oxide fuel cells*, Journal of Applied Electrochemistry, 32, pp. 339-347.
72. Ph. Hofmann, K.D. Panopoulos, *Detailed dynamic Solid Oxide Fuel Cell modeling for electrochemical impedance spectra simulation*, Laboratory of Steam Boilers and Thermal Plants, School of Mechanical Engineering, Thermal Engineering Section, National Technical University of Athens
73. E.A. Mason, A.P. Malinauskas, *Gas Transport in Porous Media: the Dusty-Gas Model*, American Elsevier, New York, 1983.
74. J.R. Ferguson, J.M. Fiard, R. Herbin, *Three-dimensional numerical simulation for various geometries of solid oxide fuel cells*, Journal of PowerSources 58 (1996) 109-122
75. P. Iora, P. Aguiar, C.S. Adjiman, N.P. Brandon, *Comparison of two IT DIR-SOFC models: Impact of variable thermodynamic, physical, and flow properties. Steady-state and dynamic analysis*, Chemical Engineering Science 60, (2005) 2963–2975
76. Azra Selimovic, *Solid Oxide Fuel Cell Modelling for SOFC/GasTurbine Combined Cycle Simulations*, Thermal power engineering department of heat and power engineering lund institute of technology, Sweden, (2000).
77. Process Systems Enterprise Ltd., Bridge Studios, gProms Introductory User Guide, (2004).