



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**«ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΣΕ
ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ»**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

της

Ελένης Ι. Βακουφτσή

Υποβληθείσα στο

Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών

του

Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας

KOZANH 2011



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**«ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΣΕ
ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ»**

Διδακτορική Διατριβή
της Ελένης Ι. Βακουφτσή, Μηχανολόγο Μηχανικό,
Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών του
Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας

Επιβλέπων Καθηγητής: ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΜΑΡΝΕΛΛΟΣ
ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ,
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή:
Γ. ΜΑΡΝΕΛΛΟΣ ΕΠΙΚ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (Π.Δ.Μ.)
Ε. ΚΙΚΚΙΝΙΔΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (Π.Δ.Μ.)
Φ. ΚΟΥΤΕΛΙΕΡΗΣ ΕΠΙΚ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (Π.Ι.)

Μέλη Επταμελούς Επιτροπής:
Γ. ΜΑΡΝΕΛΛΟΣ ΕΠΙΚ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (Π.Δ.Μ.)
Κ. ΑΘΑΝΑΣΙΟΥ ΛΕΚΤΡΟΡΑΣ (Δ.Π.Θ.)
Ε. ΚΙΚΚΙΝΙΔΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (Π.Δ.Μ.)
Φ. ΚΟΥΤΕΛΙΕΡΗΣ ΕΠΙΚ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (Π.Ι.)
Ι. ΜΠΑΡΤΖΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (Π.Δ.Μ.)
Α. ΤΟΜΠΟΥΛΙΔΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (Π.Δ.Μ.)
Δ. ΤΣΙΠΛΑΚΙΔΗΣ ΕΠΙΚ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (Α.Π.Θ.)

ΚΟΖΑΝΗ 2011

...μη προσδοκώντας πλούτη να σε δώσει η Ιθάκη.

Η Ιθάκη σ' έδωσε τ' ωραίο ταξίδι.

Χωρίς αυτήν δεν θα βγαίνες στον δρόμο.

Ευχαριστίες

Δε θα μπορούσα να ξεκινήσω προτού εκφράσω τις ευχαριστίες μου προς τους ανθρώπους που συνέβαλαν και βοήθησαν στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Πρώτο από όλους οφείλω να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Γεώργιο Μαρνέλλο ο οποίος με την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, την καθοδήγηση και τη βοήθεια του, καθώς και με την έμφυτη ικανότητά του να δημιουργεί κλίμα συνεργασίας και ισορροπίας συνέβαλε τα μέγιστα στην ολοκλήρωση της διατριβής μου.

Εν συνεχεία, αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Φραγκίσκο Κουτελιέρη, ο οποίος μέσω της παιδαγωγικής του προσέγγισης με βοήθησε να κατανοήσω και να αφομοιώσω επιστημονικές έννοιες. Η ενθάρρυνσή του σε όλες τις δύσκολες καταστάσεις που αντιμετώπισα και η συμπαράσταση που μου προσφέρει μέχρι και σήμερα είναι ανεκτίμητες.

Με τη συμμετοχή του στην τριμελή συμβουλευτική επιτροπή μου με τίμησε και ο Καθηγητής του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας Ευστάθιος Κικκινίδης τον οποίο δε θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω θερμά για τις εύστοχες παρατηρήσεις και τις συμβουλές του.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω και στο Λέκτορα του Δημοκρίτειου Πανεπιστημίου Θράκης κ. Κωνσταντίνο Αθανασίου, ο οποίος αφιέρωσε πολύτιμο χρόνο ακούραστα και με υπομονή, συμβάλλοντας με την κριτική σκέψη του και τις παρεμβάσεις του καθοριστικά στη βελτίωση της παρούσας εργασίας.

Θα ήταν μεγάλη παράληψη να μην ευχαριστήσω τους συναδέλφους μου Αθανάσιο Γκατζούλη, Μελίνα Πετρίδου, Κρυσταλλία Καλημέρη και Αλεξάνδρα Ιωαννίδου για τη βοήθεια και τη φιλία τους. Ακόμη, ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στη φίλη μου Βασιλική Σπανίδου, για την αγάπη, την υπομονή και τη διαρκή συμπαράσταση της όλα αυτά τα χρόνια.

Είναι δύσκολο να βρω τα κατάλληλα λόγια που να εκφράζουν τις ευχαριστίες μου προς τους γονείς μου, Βασιλική και Ιωάννη, για την ηθική, ψυχολογική και οικονομική στήριξη που μου παρείχαν όλα αυτά τα χρόνια. Αισθάνομαι ότι αυτή η διατριβή αποτελεί και δικό τους κομμάτι καθώς τους οφείλω όλο μου το είναι.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα αδέρφια μου, Δήμητρα και Κωνσταντίνο, για τη διαρκή τους ενθάρρυνση και την αμέριστη συμπαράστασή τους.

Στο σύζυγο μου Χαράλαμπο Κωτίδη οφείλω, πέρα από όλα τα άλλα, ένα μεγάλο ευχαριστώ για τη βαθιά πίστη του σ' εμένα, που αποτέλεσε από την αρχή έως και σήμερα, που κλείνει αυτός ο κύκλος της ζωής μου, την πηγή της υπομονής και της δύναμής μου.

Ελένη Ι. Βακουφτσή

Περίληψη

Η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου, επιτυγχάνοντας υψηλές αποδόσεις συγκριτικά με τα συμβατικά συστήματα παραγωγής ενέργειας, δύναται να συμβάλλει στην εξοικονόμηση ενέργειας αλλά και γενικότερα στην αντιμετώπιση σύγχρονων ενεργειακών προβλημάτων. Με βάση τα παραπάνω, στην παρούσα διδακτορική διατριβή αναπτύχθηκε ένα υπολογιστικό μοντέλο για τη διερεύνηση της απόδοσης μιας κυψέλης καυσίμου στερεού οξειδίου (Solid Oxide Fuel Cell – SOFC) σε διάφορες συνθήκες λειτουργίας και με χρήση τροφοδοσίας διαφορετικών καυσίμων.

Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκαν τα φαινόμενα μεταφοράς (μεταφορά ορμής, θερμότητας, μάζας, φορτίου) που λαμβάνουν χώρα και εξετάστηκε η επίδραση των διαφόρων λειτουργικών παραμέτρων όπως η σύσταση του καυσίμου και το επιβαλλόμενο δυναμικό τόσο στην κατανομή των χημικών ειδών και στο θερμοκρασιακό προφίλ όσο και στην παραγόμενη ισχύ. Έκτος από το πιο συνηθισμένο καύσιμο τροφοδοσίας των κυψελών καυσίμου, το υδρογόνο, εξετάστηκαν μείγματα αερίου σύνθεσης, μεθανίου/υδρατμών καθώς και βιοαερίου. Στις προσομοιώσεις που πραγματοποιηθήκαν λήφθηκαν υπόψη τόσο ομογενείς αντιδράσεις (αντίδραση μετατόπισης της ισορροπίας του υδραερίου) όσο και επιφανειακές (ετερογενείς καταλυτικές και ηλεκτρο-καταλυτικές διεργασίες). Από τη σύγκριση των καμπυλών δυναμικού – ρεύματος - ισχύος που υπολογίστηκαν από τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων με τις αντίστοιχες καμπύλες των πειραματικών μετρήσεων που διατίθενται στη διεθνή βιβλιογραφία, διαπιστώθηκε ικανοποιητική προσέγγιση για τις εξεταζόμενες συνθήκες λειτουργίας. Επιπρόσθετα, για την περίπτωση των μειγμάτων τροφοδοσίας που περιλαμβάνουν μεθάνιο, πραγματοποιήθηκε θερμοδυναμική μελέτη ώστε να διερευνηθεί το ενδεχόμενο εναπόθεσης άνθρακα στο ηλεκτρόδιο της ανόδου.

Συνολικά, οι προσομοιώσεις έδειξαν ότι το είδος και η σύσταση της τροφοδοσίας είναι καθοριστικοί παράγοντες για την παραγόμενη πυκνότητα ισχύος και τη συνολική απόδοση. Διαπιστώθηκε επίσης ότι τροφοδοσίες πέραν του υδρογόνου μπορούν να αξιοποιηθούν στα SOFCs με ικανοποιητικές αποδόσεις. Παράλληλα, κατέστη σαφές ότι η αντίδραση μετατόπισης της ισορροπίας του υδραερίου είναι ιδιαίτερα σημαντική στη διαμόρφωση των χωρικών κατανομών των εμπλεκόμενων χημικών ειδών και κατ' επέκταση στην παραγόμενη πυκνότητα ισχύος. Επιπλέον, η ηλεκτρο-οξείδωση του CO, η οποία συνήθως δεν λαμβάνεται

υπόψη στα μοντέλα της διεθνούς βιβλιογραφίας, φάνηκε ότι μπορεί να συνεισφέρει στην παραγωγή ρεύματος. Μέσω των προσομοιώσεων υπολογίστηκαν οι θερμοκρασιακές διακυμάνσεις και εντοπίστηκαν οι θέσεις εμφάνισης θερμικών τάσεων, ενώ παράλληλα έγινε μια πρώτη εκτίμηση για το ενδεχόμενο εναπόθεσης άνθρακα στο ηλεκτρόδιο της ανόδου.

Abstract

The technology of fuel cells, capable of achieving higher efficiencies compared with conventional power systems, has the potential to contribute to energy conservation and in general to confront contemporary energy and environmental problems. To this end, in the current dissertation a computational model was developed to investigate solid oxide fuel cell's (SOFC's) performance under various operational conditions and different fuel feedstock.

In particular, the transport processes (i.e. the flow field, the heat transfer, the mass and the charge transport) taking place in a fuel cell, were thoroughly simulated. The effect of operational parameters such as the fuel composition and the applied potential on species distribution and temperature profile as well as on the developed current along the fuel cell was studied. Further to the most common fuel cell feedstock, hydrogen, other fuels such as synthesis gas, methane/steam mixtures and biogas were also examined. It should be mentioned that in the performed simulations the effect of homogenous (water gas shift) and heterogeneous reactions (catalytic and electro-catalytic surface processes) was taken into account. In order to validate the model, the polarization curves (cell voltage – current – power curves, V-I-P), produced by the simulations, were compared to experimental ones, available on the relative literature, and the results showed satisfactory convergence. Additionally, for the methane consisting feeds, a thermodynamic analysis was employed to estimate whether or not carbon deposition was thermodynamically favored or prohibited in the SOFC anode.

In conclusion, it was found that the feedstock type and composition are crucial and determinant factors for the produced power density and the overall performance. It was also clear that feedstock other than hydrogen can be used in SOFCs with sufficiently high efficiencies. In parallel, the water gas shift reaction seemed to be important for the species distribution in the fuel cell and consequently for the produced power density. Moreover, it was found that the electrochemical oxidation of CO, which is usually not taken into consideration in the models found in the relative literature, could contribute to additional current production. Simulations allowed for the calculation of temperature distributions and the definition of thermal stresses positions, while the possibility of carbon deposition at the anode electrode was also estimated.

Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή.....	1
1.1	Ενέργεια και περιβάλλον	1
1.2	Οικονομία του υδρογόνου.....	3
1.3	Υδρογόνο από βιομάζα	4
1.4	Κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων (Solid Oxide Fuel Cells – SOFCs).....	6
1.5	SOFC εσωτερικής αναμόρφωσης	8
1.6	Προσομοίωση κυψελών καυσίμου τύπου SOFC	9
1.7	Διάρθρωση διδακτορικής διατριβής	10
1.8	Βιβλιογραφία.....	13
2	Θεωρητικό υπόβαθρο	17
2.1	Εισαγωγή.....	17
2.2	Θερμοδυναμική της λειτουργίας και της απόδοσης των κυψελών καυσίμου	20
2.3	Είδη κυψελών καυσίμου	28
2.3.1	Κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEFCs).....	28
2.3.2	Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFCs)	31
2.3.3	Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFCs).....	33
2.3.4	Κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFCs).....	35
2.3.5	Κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFCs).....	38
2.3.6	Προοπτικές αγοράς των κυψελών καυσίμου.....	44
2.4	Ανασκόπηση διεθνούς βιβλιογραφίας για μελέτες προσομοίωσης σε SOFCs.....	46
2.4.1	Μικροσκοπικές προσομοιώσεις κυψελών καυσίμου τύπου SOFC	46
2.4.2	Μακροσκοπικές προσομοιώσεις κυψελών καυσίμου τύπου SOFC.....	49
2.5	Βιβλιογραφία.....	54
3	Μαθηματικό υπόβαθρο	61
3.1	Χημικές και ηλεκτροχημικές αντιδράσεις	61
3.1.1	Χημικές αντιδράσεις στην αέρια φάση	65

3.1.2	Επιφανειακές χημικές αντιδράσεις.....	66
3.1.3	Επιφανειακές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.....	67
3.2	Φαινόμενα μεταφοράς στα SOFC.....	68
3.2.1	Φαινόμενα μεταφοράς στους θαλάμους της ανόδου και της καθόδου.....	68
3.2.2	Φαινόμενα μεταφοράς σε πορώδη μέσα	72
3.2.3	Επιφανειακές αντιδράσεις σε πορώδες μέσο.....	77
3.2.4	Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.....	79
3.3	Μεθοδολογία επίλυσης – Αλγόριθμος SIMPLEC	82
3.3.1	Διακριτοποίηση – Μέθοδος πεπερασμένων όγκων.....	82
3.3.2	Σύζευξη ταχύτητας-πίεσης - Αλγόριθμος SIMPLEC.....	86
3.3.3	Μεθοδολογία επίλυσης.....	87
3.4	Παραδοχές.....	89
3.5	Γεωμετρία	91
3.6	Συνοριακές συνθήκες.....	92
3.7	Υλικά.....	93
3.8	Χωρική διακριτοποίηση.....	95
3.9	Βιβλιογραφία.....	97
4	Σύγκριση με πειραματικά δεδομένα.....	103
4.1	Εισαγωγή.....	103
4.2	Περιγραφή μαθηματικού μοντέλου	106
4.2.1	Χημικές και ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.....	107
4.2.2	Γεωμετρία κυψέλης καυσίμου.....	108
4.2.3	Παραδοχές	109
4.2.4	Συνοριακές συνθήκες	110
4.2.5	Υλικά	110
4.2.6	Χωρική διακριτοποίηση	111
4.3	Αποτελέσματα.....	114

4.3.1	Σύγκριση με πειραματικά δεδομένα	114
4.3.2	Τροφοδοσία αερίου σύνθεσης	116
4.4	Συμπεράσματα	121
4.5	Βιβλιογραφία.....	122
5	Προσομοίωση λειτουργίας κυψέλης καυσίμου τροφοδοτούμενης με μείγματα H ₂ , CO και αερίου σύνθεσης.....	125
5.1	Εισαγωγή.....	125
5.2	Προσομοίωση.....	129
5.3	Αποτελέσματα.....	131
5.3.1	Αποτελέσματα για τις τροφοδοσίες του H ₂ και του CO.....	131
5.3.2	Αποτελέσματα για τις τροφοδοσίες του αερίου σύνθεσης.....	135
5.4	Συμπεράσματα	142
5.5	Βιβλιογραφία.....	143
6	Προσομοίωση κυψέλης καυσίμου εσωτερικής αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό.....	147
6.1	Εισαγωγή.....	147
6.2	Προσομοίωση.....	149
6.3	Αποτελέσματα.....	152
6.3.1	Επίδραση της σύστασης τροφοδοσίας.....	153
6.3.2	Επίδραση της θερμοκρασίας	158
6.3.3	Εναπόθεση άνθρακα	162
6.3.4	Απόδοση της κυψέλης SOFC	168
6.4	Συμπεράσματα	170
6.5	Βιβλιογραφία.....	172
7	Προσομοίωση φαινομένων μεταφοράς σε κυψέλη καυσίμου SOFC άμεσης τροφοδοσίας βιοαερίου	177
7.1	Εισαγωγή.....	177
7.2	Προσομοίωση.....	182
7.3	Αποτελέσματα.....	183

7.3.1	Κατανομή χημικών ειδών	184
7.3.2	Επίδραση της θερμοκρασίας	188
7.3.3	Εναπόθεση άνθρακα	193
7.3.4	Απόδοση της κυψέλης SOFC	196
7.4	Συμπεράσματα	198
7.5	Βιβλιογραφία.....	199
8	Συμπεράσματα – Προτάσεις.....	203
8.1	Συμπεράσματα	203
8.2	Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	210
8.3	Βιβλιογραφία.....	211
9	Λίστα συμβόλων.....	213

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1.1. Παγκόσμια ενεργειακή ζήτηση ανά καύσιμο.....	2
Σχήμα 2.1. Αρχή λειτουργίας κυψελών καυσίμου.....	19
Σχήμα 2.2. Δομή μιας συστοιχίας κυψέλης καυσίμου επίπεδης γεωμετρίας.	20
Σχήμα 2.3. Εξάρτηση του αντιστρεπτού δυναμικού από τη θερμοκρασία.....	23
Σχήμα 2.4. (α) Ιδανικό και πραγματικό δυναμικό μιας κυψέλης καυσίμου και (β) εξάρτηση της πυκνότητας ισχύος από το δυναμικό της κυψέλης καυσίμου.....	25
Σχήμα 2.5. Αρχή λειτουργίας των κυψελών καυσίμου PEM.	29
Σχήμα 2.6. Αρχή λειτουργίας των κυψελών καυσίμου AFC.....	32
Σχήμα 2.7. Αρχή λειτουργίας των κυψελών καυσίμου PAFC.	34
Σχήμα 2.8. Αρχή λειτουργίας των κυψελών καυσίμου MCFC.	36
Σχήμα 2.9. Κυψέλη καυσίμου SOFC επίπεδης γεωμετρίας.	41
Σχήμα 2.10. (α) SOFC κυλινδρικής γεωμετρίας και (β) συστοιχία κυψελών καυσίμου SOFC.	42
Σχήμα 2.11. Συστοιχία SOFC μονολιθικής διάταξης.	43
Σχήμα 3.1. (α) Σύστημα πορώδους καταλυτικού μετατροπέα, (β) όψη της τομής στο πορώδες μέσο και (γ) μεγέθυνση του πορώδους υλικού με λεπτομέρειες των καταλυτικών σωματιδίων και των πόρων.	78
Σχήμα 3.2. Σχηματική αναπαράσταση του ρεύματος μεταφοράς.	81
Σχήμα 3.3. Τρισδιάστατος υπολογιστικός όγκος ελέγχου (κελί).....	82
Σχήμα 3.4. Δισδιάστατο ανάπτυγμα του όγκου ελέγχου.	84
Σχήμα 3.5. Μεθοδολογία επίλυσης.....	88
Σχήμα 3.6. (α) Τρισδιάστατη αναπαράσταση κυψέλης καυσίμου SOFC και (β) γεωμετρικά χαρακτηριστικά κυψέλης καυσίμου.	91
Σχήμα 3.7. Χωρική διακριτοποίηση.	95
Σχήμα 4.1. Πειραματική διάταξη κυψέλης καυσίμου SOFC γεωμετρίας button cell που μελετήθηκε στην αναφορά [6] και χρησιμοποιήθηκε στις προσομοιώσεις του παρόντος κεφαλαίου.	106

Σχήμα 4.2. Δισδιάστατη αναπαράσταση της γεωμετρίας της κυψέλης καυσίμου.	109
Σχήμα 4.3. (α) Χωρική διακριτοποίηση δισδιάστατου υπολογιστικού “όγκου” και (β) μεγέθυνση της περιοχής ενδιαφέροντος.	112
Σχήμα 4.4. Τροφοδοσία 100% H ₂	115
Σχήμα 4.5. Τροφοδοσία 100% CO.	115
Σχήμα 4.6. Τροφοδοσία αερίου σύνθεσης.	116
Σχήμα 4.7. Χωρική κατανομή του μέτρου της ταχύτητας.	117
Σχήμα 4.8. Χωρική κατανομή θερμοκρασιών.	118
Σχήμα 4.9. Αριθμός Peclet (Pe).	118
Σχήμα 4.10. Χωρική κατανομή κλάσματος μάζας μονοξειδίου του άνθρακα (CO).	119
Σχήμα 4.11. Χωρική κατανομή κλάσματος μάζας διοξειδίου του άνθρακα (CO ₂).	119
Σχήμα 4.12. Χωρική κατανομή κλάσματος μάζας υδρογόνου (H ₂).	120
Σχήμα 4.13. Χωρική κατανομή κλάσματος μάζας υδρατμών (H ₂ O).	120
Σχήμα 4.14. Χωρική κατανομή κλάσματος μάζας οξυγόνου (O ₂).	121
Σχήμα 5.1. Χωρική κατανομή κλάσματος μάζας υδρογόνου (H ₂).	132
Σχήμα 5.2. Χωρική κατανομή κλάσματος μάζας υδρατμών (H ₂ O).	132
Σχήμα 5.3. Χωρική κατανομή κλάσματος μάζας οξυγόνου (O ₂).	132
Σχήμα 5.4. Χωρική κατανομή κλάσματος μάζας μονοξειδίου του άνθρακα (CO).	133
Σχήμα 5.5. Χωρική κατανομή κλάσματος μάζας διοξειδίου του άνθρακα (CO ₂).	133
Σχήμα 5.6. Χωρική κατανομή κλάσματος μάζας οξυγόνου (O ₂).	134
Σχήμα 5.7. Καμπύλες δυναμικού λειτουργίας - πυκνότητας ρεύματος - πυκνότητας ισχύος (V - I - P).	135
Σχήμα 5.8. Χωρική κατανομή του μέτρου της ταχύτητας (2D τομή).	136
Σχήμα 5.9. Χωρική κατανομή κλάσματος μάζας υδρογόνου (H ₂).	136
Σχήμα 5.10. Χωρική κατανομή κλάσματος μάζας υδρατμών (H ₂ O).	137
Σχήμα 5.11. Χωρική κατανομή κλάσματος μάζας μονοξειδίου του άνθρακα (CO).	137
Σχήμα 5.12. Χωρική κατανομή κλάσματος μάζας διοξειδίου του άνθρακα (CO ₂).	138

Σχήμα 5.13. Χωρική κατανομή κλάσματος μάζας οξυγόνου (O ₂).	138
Σχήμα 5.14. Χωρική κατανομή θερμοκρασιών (α) σε 2D τομή και (β) στη διάταξη ανόδου/ηλεκτρολύτη/καθόδου.	139
Σχήμα 5.15. Κατανομή κλασμάτων mol (α) H ₂ και H ₂ O και (β) CO και CO ₂ για διάφορες αναλογίες H ₂ /CO στην τροφοδοσία.	140
Σχήμα 5.16. Καμπύλες δυναμικού λειτουργίας - πυκνότητας ρεύματος - πυκνότητας ισχύος (V - I - P).	141
Σχήμα 5.17. Επίδραση H ₂ /CO στη θερμοκρασιακή κατανομή της κυψέλης καυσίμου.	142
Σχήμα 6.1. Κατανομή κλασμάτων μάζας (α) CH ₄ και H ₂ O και (β) CO, CO ₂ και H ₂ για τροφοδοσία 37% κ.β. CH ₄ .	153
Σχήμα 6.2. Κατανομή κλασμάτων μάζας (α) CH ₄ και H ₂ O και (β) CO, CO ₂ και H ₂ για τροφοδοσία 27% κ.β. CH ₄ .	154
Σχήμα 6.3. Κατανομή κλασμάτων μάζας (α) CH ₄ και H ₂ O και (β) CO, CO ₂ και H ₂ για τροφοδοσία 18 % κ.β. CH ₄ .	156
Σχήμα 6.4. Κατανομή κλάσματος μάζας O ₂ για τροφοδοσία (α) 37% κ.β. CH ₄ , (β) 27% κ.β. CH ₄ και (γ) 18% κ.β. CH ₄ .	157
Σχήμα 6.5. Χωρικές κατανομές θερμοκρασίας για τροφοδοσία 37% κ.β. CH ₄ .	159
Σχήμα 6.6. Χωρικές κατανομές θερμοκρασίας για τροφοδοσία 27% κ.β. CH ₄ .	159
Σχήμα 6.7. Χωρικές κατανομές θερμοκρασίας για τροφοδοσία 18% κ.β. CH ₄ .	160
Σχήμα 6.8. Θερμοκρασιακή μεταβολή για τροφοδοσία (α) 37% κ.β. CH ₄ , (β) 27% κ.β. CH ₄ και (γ) 18% κ.β. CH ₄ .	161
Σχήμα 6.9. Μεταβολές στην κλίση της θερμοκρασίας για διάφορες τροφοδοσίες.	162
Σχήμα 6.10. Εκτίμηση για το ενδεχόμενο εναπόθεσης άνθρακα στην άνοδο για διάφορες τροφοδοσίες.	165
Σχήμα 6.11. Κλάσματα μάζας (α) CH ₄ , H ₂ O, CO ₂ και (β) H ₂ και CO με την απόσταση από την είσοδο της κυψέλης σε διάφορες αποστάσεις από τη διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη/ανόδου.	166
Σχήμα 6.12. Εκτίμηση για το ενδεχόμενο εναπόθεσης άνθρακα στην επιφάνεια της ανόδου για διάφορες τροφοδοσίες.	167

Σχήμα 6.13. Εκτίμηση για το ενδεχόμενο εναπόθεσης άνθρακα στην επιφάνεια της ανόδου για διάφορα δυναμικά λειτουργίας.	168
Σχήμα 6.14. Καμπύλες δυναμικού - ρεύματος - ισχύος για τις διάφορες τροφοδοσίες.	169
Σχήμα 7.1. Τυπική διεργασία παραγωγής από την αναερόβια χώνευση αποβλήτων.	178
Σχήμα 7.2. Κατανομή μοριακών κλασμάτων (α) CH ₄ , CO ₂ και H ₂ O και (β) H ₂ και CO, για μείγματα βιοαερίου διαφόρων συστάσεων με υδρατμό.	185
Σχήμα 7.3. Κατανομή μοριακών κλασμάτων (α) CH ₄ , CO ₂ και H ₂ O και (β) H ₂ και CO για ισομοριακά μείγματα βιοαερίου.	186
Σχήμα 7.4. Μεταβολή μοριακών κλασμάτων (α) CH ₄ , CO ₂ και H ₂ O και (β) H ₂ και CO με την απόσταση από την είσοδο της κυψέλης και σε διαφορετικές αποστάσεις από τη διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη-ανόδου.	187
Σχήμα 7.5. Θερμοκρασιακή κατανομή κατά μήκος της κυψέλης καυσίμου στο κέντρο του ηλεκτροδίου της καθόδου, του ηλεκτρολύτη και του ηλεκτροδίου της ανόδου, για σταθερή τροφοδοσία μεθανίου και μεταβαλλόμενη σύσταση βιοαερίου.	190
Σχήμα 7.6. Θερμοκρασιακή κατανομή στο κέντρο του ηλεκτρολύτη για διαφορετικά μείγματα ισομοριακού βιοαερίου με ατμό.	191
Σχήμα 7.7. Μεταβολές στην κλίση της θερμοκρασίας για μείγματα βιοαερίου.	192
Σχήμα 7.8. Μεταβολές στην κλίση της θερμοκρασίας για ισομοριακά μείγματα βιοαερίου.	192
Σχήμα 7.9. Εκτίμηση για το ενδεχόμενο εναπόθεσης άνθρακα για (α) ισομοριακά μείγματα και (β) για μείγματα βιοαερίου/ατμού.	193
Σχήμα 7.10. Εκτίμηση για το ενδεχόμενο εναπόθεσης άνθρακα στην άνοδο.	195
Σχήμα 7.11. Εκτίμηση των παραμέτρων α και β κατά μήκος της κυψέλης καυσίμου.	196
Σχήμα 7.12. Καμπύλες δυναμικού - ρεύματος - ισχύος για μείγματα βιοαερίου/ατμού.	197
Σχήμα 7.13. Καμπύλες δυναμικού - ρεύματος - ισχύος για ισομοριακά μείγματα βιοαερίου/ατμού.	198

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1. Είδη κυψελών καυσίμου.	18
Πίνακας 2.2. Οι εξισώσεις Nernst και τα ιδανικά δυναμικά για τους διάφορους τύπους κυψελών καυσίμου.	22
Πίνακας 2.3. Αποδόσεις και κόστος κυψελών καυσίμου τύπου PEM, SOFC, PAFC και AFC, μέχρι 5 kW.	45
Πίνακας 3.1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά πορωδών υλικών.	94
Πίνακας 3.2. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά πορωδών συλλεκτών ρεύματος.	94
Πίνακας 3.3. Ανεξαρτησία από το πλέγμα.	96
Πίνακας 4.1. Σύσταση τροφοδοσίας.	107
Πίνακας 4.2. Κινητικά δεδομένα για τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.	108
Πίνακας 4.3. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά πορωδών υλικών.	111
Πίνακας 4.4. Ανεξαρτησία από το πλέγμα.	113
Πίνακας 5.1. Σύσταση τροφοδοσίας στην άνοδο.	130
Πίνακας 6.1. Κινητικά δεδομένα για τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.	152
Πίνακας 6.2. Τροφοδοσίες στην άνοδο.	152

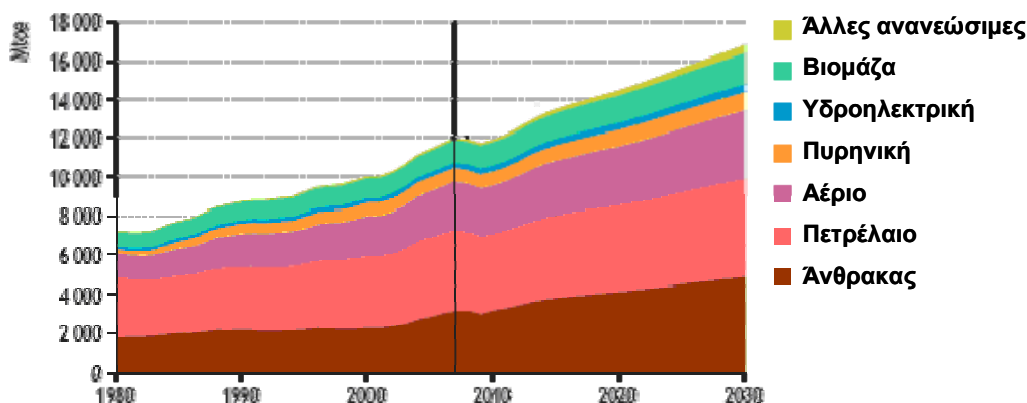
1 Εισαγωγή

1.1 Ενέργεια και περιβάλλον

Η ενεργειακή ζήτηση τα τελευταία χρόνια αυξάνεται με πολύ γρήγορους ρυθμούς τόσο στην Ευρώπη όσο και παγκοσμίως. Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Ενέργειας (International Energy Agency, IEA) αναμένεται ότι ο μέσος ετήσιος ρυθμός αύξησης της ενεργειακής ζήτησης για την περίοδο 2007-2030 θα είναι περίπου ίσος με 1,5%, προσεγγίζοντας τα 16,8 δισεκατομμύρια τόνους ισοδύναμου πετρελαίου (tones of oil equivalent, toe) - μια συνολική αύξηση της τάξης του 40%. Αν και η αύξηση αυτή είναι μικρότερη σε σύγκριση με τα προηγούμενα έτη, λόγω της οικονομικής κρίσης του 2009, από το 2010 και έπειτα αναμένεται να έχει ανοδική πορεία, περίπου 2,5% για τα έτη 2010-2015. Η αυξημένη αυτή ζήτηση προβλέπεται ότι θα καλύπτεται κυρίως από τα ορυκτά καύσιμα (πετρέλαιο, άνθρακας και φυσικό αέριο) όπως φαίνεται και από το Σχήμα 1.1 με σχετικά μικρή συμμετοχή των υδροηλεκτρικών, της βιομάζας και των άλλων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Η χρήση των συμβατικών καυσίμων συνεπάγεται την εκπομπή τόσο αερίων του θερμοκηπίου (π.χ. CO₂) όσο και άλλων ρυπαντών, ενώ η μείωση των αποθεμάτων τους προβλέπεται ότι θα οδηγήσει σε σταδιακή αύξηση της τιμής τους [1].

Τα σημερινά κατά κεφαλή επίπεδα εκπομπών CO₂ για τα αναπτυσσόμενα κράτη αποτελούν περίπου το 20% των αντίστοιχων εκπομπών στις ήδη βιομηχανοποιημένες χώρες και καθώς οι αναπτυσσόμενες χώρες βιομηχανοποιούνται,

οι εκπομπές θα αυξάνονται σημαντικά. Υπολογίζεται ότι έως το 2030 οι εκπομπές CO₂ από τις αναπτυσσόμενες χώρες θα ξεπερνούν το 50% των παγκόσμιων εκπομπών. Για να αντισταθμιστούν οι αντίστοιχες επιπτώσεις στο παγκόσμιο κλίμα θεωρείται απαραίτητο από τα αναπτυγμένα κράτη να αναπτύξουν νέα αποδοτικότερα ενεργειακά συστήματα, φιλικότερα προς το περιβάλλον [1].



Σχήμα 1.1. Παγκόσμια ενεργειακή ζήτηση ανά καύσιμο [1].

Ένα επιπλέον θέμα που συσχετίζεται με τα ορυκτά καύσιμα είναι η ενεργειακή ασφάλεια των χωρών. Τα καύσιμα αυτά και κυρίως το αργό πετρέλαιο, βρίσκεται σε περιορισμένες ποσότητες σε ορισμένες περιοχές του πλανήτη και η διαχείριση του υπόκειται σε πολιτικούς, οικονομικούς και οικολογικούς παράγοντες, οι οποίοι συχνά συμβάλλουν στη διακύμανση των τιμών του σε πολύ υψηλές τιμές [1]. Για την αντιμετώπιση των παραπάνω προβλημάτων, η Ευρωπαϊκή Ένωση πρωτοστατεί με την έκδοση της οδηγίας 20-20-20, όπου τίθενται συγκεκριμένοι ποσοτικοποιημένοι στόχοι για την ενέργεια και το κλίμα στην ΕΕ για το έτος 2020, οι οποίοι αφορούν:

- στη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου κατά τουλάχιστον 20% σε σχέση με τα αντίστοιχα επίπεδα εκπομπών του 1990
- στην ένταξη κατά 20% των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στο συνολικό ενεργειακό μείγμα της Ευρωπαϊκής Ένωσης και
- στη μείωση κατά 20% της χρήσης πρωτογενούς ενέργειας μέσω της βελτίωσης της ενεργειακής απόδοσης και της εξοικονόμησης ενέργειας.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η ανάγκη για ένα καθαρότερο περιβάλλον σε συνδυασμό με τις προσπάθειες που καταβάλλονται σε παγκόσμιο επίπεδο για μείωση των εκπομπών CO₂ και η συνεχιζόμενη αύξηση των τιμών του πετρελαίου καθιστούν επιτακτική την ανάγκη για μεταστροφή προς εναλλακτικά συστήματα μετατροπής ενέργειας. Θεωρείται συνεπώς απαραίτητη μια ρεαλιστική λύση που θα έχει ως απώτερο στόχο ένα καθαρότερο ενεργειακό σύστημα. Λαμβάνοντας υπόψη την προστασία του περιβάλλοντος, την ασφάλεια του ενεργειακού εφοδιασμού και την ορθολογική χρήση των υφιστάμενων ορυκτών πηγών ενέργειας, που στο σύνολο τους προωθούν την ανάπτυξη των κοινωνιών, η ιδέα της εποχής της “οικονομίας του υδρογόνου” ξεπερνά τα όρια των επιστημόνων και των μηχανικών και αγγίζει τόσο τους πολιτικούς όσο και τους επενδυτές. Το ενδιαφέρον για το υδρογόνο, το απλούστερο και πιο άφθονο στοιχείο στον πλανήτη, ενισχύεται με την ανάπτυξη των κυψελών καυσίμου – τον πιθανό διάδοχο των σημερινών διατάξεων μετατροπής/αποθήκευσης ενέργειας σε φορητά, ηλεκτρονικά συστήματα, σε μονάδες παραγωγής ενέργειας και στις μηχανές εσωτερικής καύσης [2].

1.2 Οικονομία του υδρογόνου

Η εποχή της οικονομίας του υδρογόνου αποτελεί ένα μακροχρόνιο στρατηγικό σχέδιο το οποίο βασίζεται κυρίως στην αντικατάσταση των σημερινών ενεργειακών συστημάτων με νέα που θα συνδυάζουν ταυτόχρονα την καθαρότητα του υδρογόνου ως φορέα ενέργειας και τις υψηλές αποδόσεις που επιτυγχάνονται στις κυψέλες καυσίμου, στις οποίες η χημική ενέργεια του καυσίμου μετατρέπεται απ’ ευθείας σε ηλεκτρική και ένα μέρος της απορρίπτεται ως θερμότητα. Το υδρογόνο ως φορέας ενέργειας παρουσιάζει τόσο πλεονεκτήματα όσο και μειονεκτήματα τα οποία όμως θα πρέπει να ελαχιστοποιηθούν. Το κύριο πλεονέκτημα του υδρογόνου ως καύσιμο είναι η απουσία εκπομπών CO₂ όταν αυτό παράγεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας [3].

Το υδρογόνο δεν είναι πηγή ενέργειας αλλά φορέας ενέργειας και συνεπώς θα είναι τόσο καθαρό όσο και η μέθοδος που εφαρμόστηκε για την παραγωγή του. Σήμερα, η μεταφορά και η αποθήκευση του είναι ακριβή και δύσκολη και αποτελεί το κυριότερο μειονέκτημα για τη χρήση του λόγω της χαμηλής ογκομετρικής πυκνότητας (η πυκνότητα της βενζίνης είναι 0,7 kg/L, ενώ του H₂ είναι 0,03, 0,06 και 0,07 kg/L στις 350 atm, 700 atm και υγροποιημένο (20 K), αντίστοιχα) [2]. Καθώς

είναι ιδιαίτερα εύφλεκτο λόγω της ταχείας διάχυσης του στην ατμόσφαιρα, θεωρείται ένα επικίνδυνο αέριο σε κλειστούς χώρους, αλλά είναι ασφαλές σε ανοικτούς-υπαίθριους χώρους. Η έρευνα για νέα μέσα αποθήκευσης και η θέσπιση όρων και κανόνων ασφαλείας για τη χρήση του αναμένεται ότι θα συμβάλλουν στο άμεσο μέλλον στη μείωση ορισμένων προαναφερθέντων μειονεκτημάτων.

Η πρόκληση για ευρεία χρήση του υδρογόνου θα επιφέρει αλλαγές τόσο στον τομέα παροχής (στις τεχνολογίες και τις πηγές που παράγουν υδρογόνο) όσο και στον τομέα ζήτησης (στις τεχνολογίες και τις διατάξεις που μετατρέπουν το υδρογόνο σε επιθυμητές από την αγορά μορφές ενέργειας). Η μεταβατική περίοδος πιθανό να είναι μακρά και το υδρογόνο να μην είναι ανταγωνιστικό σε σχέση με τα συμβατικά στατικά και κινητά ενεργειακά συστήματα. Αρχικά, θεωρείται πως η μετάβαση στο υδρογόνο μπορεί να επιτευχθεί καλύτερα μέσω της αποκεντρωμένης παραγωγής του σε μικρές μονάδες με αναμόρφωση του φυσικού αερίου αλλά και με ηλεκτρόλυση του H_2O . Έτσι, θα αποφευχθούν μεγάλης κλίμακας συστήματα αγωγών διότι η παραγωγή του υδρογόνου θα πραγματοποιείται στο ίδιο σημείο όπου θα γίνεται η διανομή ή/και η χρήση του. Η ηλεκτρική ενέργεια πέρα από το υπάρχον ηλεκτρικό δίκτυο μπορεί να προέλθει και από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (π.χ. από αιολική ή ηλιακή ενέργεια) ιδιαίτερα σε περιοχές όπου το κόστος ηλεκτρικής ενέργειας από αιολική ή ηλιακή είναι ιδιαίτερα χαμηλό. Η μεταβατική περίοδος θα δώσει χρόνο σε νέες τεχνολογίες να αναπτυχθούν, αλλά και θα αποτρέψει τις αγορές από το να επενδύσουν υπέρογκα κεφάλαια στην τεχνολογία του υδρογόνου προτού το απαιτήσει η ζήτηση [4].

1.3 Υδρογόνο από βιομάζα

Η βιομάζα, η οποία μπορεί να αποτελέσει πηγή παραγωγής υδρογόνου και μειγμάτων του όπως το αέριο σύνθεσης και το βιοαέριο, είναι μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας που δύναται να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο σε μια διαφορετική και πιο βιώσιμη ενεργειακή πραγματικότητα. Με τον όρο βιομάζα μπορεί να οριστεί οποιαδήποτε ανανεώσιμη πηγή άνθρακα, όπως το ξύλο, τα υπολείμματα ξύλου, τα φυτά και τα υπολείμματα τους. Επιπλέον, βιομηχανικά και αστικά απόβλητα χαρακτηρίζονται συνήθως ως βιομάζα λόγω του μεγάλου ποσοστού βιοαποδομίσιμων οργανικών

υπολειμμάτων [5,6]. Σήμερα υπολογίζεται ότι αποτελούν το 14% της παγκόσμιας ενεργειακής κατανάλωσης.

Τα υπολείμματα βιομάζας μπορούν να μετατραπούν σε βελτιωμένα βιοκαύσιμα μέσω θερμοχημικών και βιολογικών διεργασιών. Η καύση (combustion), η πυρόλυση (pyrolysis), η υγροποίηση (liquefaction) και η αεριοποίηση (gasification) είναι οι επικρατέστερες θερμοχημικές διεργασίες. Η άμεση βιο-φωτόλυση, η έμμεση βιο-φωτόλυση, η βιολογική αντίδραση μετατόπισης της ισορροπίας του υδραερίου (biological water gas shift reaction), η φωτο-ζύμωση (photo-fermentation) και η ζύμωση απουσία φωτός (dark-fermentation) αποτελούν τις πέντε βιολογικές διεργασίες. Η βιομάζα μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή υδρογόνου χωρίς ιδιαίτερες τεχνολογικά απαιτήσεις και πιθανώς να είναι η πιο πρακτική και βιώσιμη ανανεώσιμη επιλογή για την παραγωγή υδρογόνου (μηδενικό ανθρακικό αποτύπωμα). Καθόσον η βιομάζα είναι ανανεώσιμη και δεσμεύει ατμοσφαιρικό CO₂ για την ανάπτυξη της, έχει πολύ χαμηλό καθαρό αντίκτυπο συγκριτικά με τα ορυκτά καύσιμα. Οι διεργασίες για την παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα μπορούν να διαχωριστούν σε τρεις κατηγορίες [6]:

- Άμεση παραγωγή (π.χ. αεριοποίηση, πυρόλυση αντίστοιχη με αυτή που εφαρμόζεται στον άνθρακα)
- Έμμεση παραγωγή μέσω αναμόρφωσης των παραγόμενων βιοκαυσίμων (π.χ. βιοαέριο, βιο-έλαιο)
- Διεργασίες μεταβολισμού (metabolic processing) για το διαχωρισμό του νερού μέσω φωτοσύνθεσης ή για την πραγματοποίηση της αντίδρασης μετατόπισης από φωτο-βιολογικούς οργανισμούς.

Με το όρο καύση της βιομάζας χαρακτηρίζεται η μετατροπή της χημικής της ενέργειας σε θερμότητα, μηχανικό έργο ή ηλεκτρική ενέργεια, με περίσσεια αέρα, χρησιμοποιώντας διατάξεις όπως κλίβανους, φούρνους, λέβητες ή ατμοστρόβιλους. Καθώς η ενεργειακή απόδοση είναι χαμηλή (10-30%) και εκλύονται καυσαέρια η καύση δεν θεωρείται η ιδανικότερη διεργασία για παραγωγή υδρογόνου με όρους βιώσιμης ανάπτυξης. Κατά την υγροποίηση της βιομάζας, αυτή θερμαίνεται στους 525-600 K σε νερό υπό πίεση 50-200 bar απουσία αέρα. Ένας διαλύτης ή καταλύτης μπορεί να προστεθεί στην όλη διεργασία. Το μειονέκτημα της υγροποίησης της βιομάζας είναι οι δυσκολίες στην επίτευξη των συνθηκών λειτουργίας και η χαμηλή παραγωγή σε υδρογόνο. Οι υπόλοιπες θερμοχημικές διεργασίες (πυρόλυση και

αεριοποίηση) και οι βιολογικές διεργασίες (βιο-φωτόλυση, βιολογική αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου και ζύμωση) είναι εφικτές και έχουν προσελκύσει έντονο ενδιαφέρον για την παραγωγή υδρογόνου [6].

1.4 Κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων (Solid Oxide Fuel Cells – SOFCs)

Την προσπάθεια για την υιοθέτηση ενός βιώσιμου ενεργειακού σχεδίου ενισχύει η ανάπτυξη της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου και ειδικότερα οι κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (Solid Oxide Fuel Cells - SOFCs). Η εμφάνιση των SOFCs χρονολογείται πριν από 100 χρόνια περίπου. Παρόλα αυτά, αυτός ο τύπος κυψελών καυσίμου προσέλκυσε ιδιαίτερο ενδιαφέρον τη δεκαετία του 1970. Οι ηλεκτρικές αποδόσεις που επιτυγχάνονται προσεγγίζουν το 55, το 70 και το 90% σε υβριδικές διατάξεις με αεροστροβίλους και σε συστήματα συνδυασμένης παραγωγής θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας (combined heat & power generation - CHP), αντίστοιχα. Επίσης, οι κυψέλες καυσίμου SOFC βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στις μεταφορές, όπως για παράδειγμα για την υποστήριξη που απαιτείται στα βοηθητικά υποσυστήματα ενός οχήματος (vehicular auxiliary power units - APU). Ένα από τα σημαντικότερα συστήματα της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου είναι ότι δύνανται να χρησιμοποιηθούν σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών ανεξάρτητα του ύψους της παραγόμενης ισχύος. Αυτό έχει επιτευχθεί με την ανάπτυξη νέων καινοτόμων σχεδιασμών για τις κυψέλες καυσίμου και τις συστοιχίες τους, με την υιοθέτηση βελτιωμένων και οικονομικότερων τεχνικών επεξεργασίας και με τη χρήση καινοτόμων υλικών.

Τα SOFC έχουν τη δυνατότητα να κυριαρχήσουν στο χώρο παραγωγής ενέργειας τις επρχόμενες δεκαετίες λόγω των υψηλών αποδόσεων που επιτυγχάνονται (45-60% της κατώτερης θερμογόνου δύναμης του καυσίμου, συγκριτικά με το 30-40% των συμβατικών συστημάτων) και των εξαιρετικά χαμηλών εκπομπών NO_x (1/300 συγκριτικά με τις μονάδες που βασίζονται σε άνθρακα). Επιπλέον, θεωρούνται ιδανικοί υποψήφιοι για υψηλής ποιότητας συμπαραγωγή η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε θερμικές μηχανές για επιπλέον παραγωγή ενέργειας. Προς το παρόν, κυψέλες καυσίμου SOFC τροφοδοτούμενες με υδρογόνο έως 250 kW μπορούν να λειτουργήσουν συνεχώς για περισσότερα από 5 χρόνια, χωρίς να

σημειωθεί σημαντική υποβάθμιση της λειτουργίας τους ($< 0,5\%$ πτώση στην τάση λειτουργίας).

Ανάμεσα στους διάφορους τύπους κυψελών καυσίμου, οι κυψέλες καυσίμου SOFC παρουσιάζουν σημαντική ευελιξία στην επιλογή του καυσίμου τροφοδοσίας συγκριτικά με τις κυψέλες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών (π.χ. κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης) κυρίως διότι η παρουσία μονοξειδίου του άνθρακα, ενώ λειτουργεί ως δηλητήριο στον χαμηλής θερμοκρασίας ηλεκτροκαταλύτη των τελευταίων, συνεισφέρει ως καύσιμο στα SOFC. Συνεπώς, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας των SOFC, καθίσταται δυνατή η χρήση καυσίμων βασισμένων σε υδρογονάνθρακες όπως το φυσικό αέριο και τα προϊόντα αεριοποίησης βιομάζας και άνθρακα, τα οποία θα μπορούσαν να συμβάλλουν σημαντικά στην επιτάχυνση της εμπορευματοποίησης των SOFC, εφόσον το καθαρό H_2 δεν είναι άμεσα διαθέσιμο και δεν υφίστανται οι απαραίτητες υποδομές διανομής, αποθήκευσης κ.ά.. Επισημαίνεται ότι η βελτιστοποίηση της απόδοσης για ένα μεγάλο εύρος συστάσεων $H_2/C_xH_y/CO$ πιθανώς να απαιτεί ιδιαίτερες συνθήκες λειτουργίας ή/και αλλαγές στο σχεδιασμό του συστήματος [7-16].

Τα SOFCs της τάξης των 1 kWel έως 1 MWel βρίσκονται ήδη σε λειτουργία και η τεχνολογία τους είναι συνεπώς διαθέσιμη ώστε να χρησιμοποιήσει ένα μεγάλο τμήμα του αερίου σύνθεσης (μείγμα H_2 και CO) από τους χώρους παραγωγής του. Από το 1999 η Siemens-Westinghouse λειτουργεί μια κυψέλη καυσίμου SOFC 100 kW, με απόδοση 46%, στους 950 °C, ενώ η Mitsubishi έχει εγκαταστήσει ένα σύστημα 4 MW. Μικρότερες μονάδες βρίσκονται ήδη σε λειτουργία από τη Chubu Electric Power στην Ιαπωνία, τη Ceramic Fuel Cells στην Αυστραλία, τη Sulzer Hexis στην Ελβετία κτλ. Ένας σημαντικός αριθμός πιλοτικής κλίμακας SOFC έχει επιτυχώς εγκατασταθεί με αποδόσεις που υπερβαίνουν το 45%. Γενικά, οι κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου της τάξης των 50 kW - 1 MW θεωρούνται ελκυστικές για καταναμημένη παραγωγή ενέργειας, στην περίπτωση που το κόστος επένδυσης μπορεί να μειωθεί ακόμα και κάτω από 1000 €/kW από έως και 30.000 €/kW που είναι σήμερα [5,17,18].

1.5 SOFC εσωτερικής αναμόρφωσης

Όπως προαναφέρθηκε, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας οι κυψέλες καυσίμου SOFC μπορούν να τροφοδοτηθούν με φυσικό αέριο και άλλους υδρογονάνθρακες ή ακόμη και με οξυγονούχες ενώσεις, όπως οι αλκοόλες (π.χ αιθανόλη) αξιοποιώντας τη διεργασία της αναμόρφωσης. Η αναμόρφωση με ατμό αποτελεί την πλέον ώριμη τεχνολογία, η οποία εφαρμόζεται κατά κόρον στη βιομηχανία για την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων υδρογόνου σε έναν αναμορφωτή με ατμό (steam reformer). Καθώς είναι μια διεργασία ισχυρά ενδόθερμη, για να ευνοηθεί ο σχηματισμός υδρογόνου, απαιτείται η παροχή μεγάλων ποσοτήτων θερμότητας που επιτυγχάνεται μέσω μιας σειράς σωληνωτών αντιδραστήρων που είναι κατασκευασμένοι από ειδικά κράματα ατσαλιού παρουσία καταλύτη νικελίου. Πολλές φορές η θερμότητα που απορρίπτεται στο τελικό προϊόν χρησιμοποιείται για την παραγωγή ατμού τόσο για την ίδια την αναμόρφωση όσο και για άλλες χρήσεις [19].

Η αναμόρφωση στις κυψέλες καυσίμου μπορεί να είναι είτε εξωτερική είτε εσωτερική. Στην πρώτη περίπτωση, ο αναμορφωτής των μειγμάτων τροφοδοσίας αποτελεί αυτοτελή μονάδα και δεν έρχεται σε επαφή με την κυψέλη καυσίμου, ενώ στη δεύτερη περίπτωση η αναμόρφωση πραγματοποιείται στην ίδια την κυψέλη καυσίμου. Στην εσωτερική αναμόρφωση, η θερμότητα που απαιτείται για να διατηρηθεί η ενδόθερμη αναμόρφωση των υδρογονανθράκων προέρχεται από τις εξώθερμες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Η τεχνολογία αυτή προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι της εξωτερικής αναμόρφωσης καθώς μειώνεται το κόστος του συστήματος εφόσον δεν χρειάζεται ξεχωριστός εξωτερικός αναμορφωτής. Παράλληλα, η απόδοση του συστήματος είναι υψηλότερη καθώς η κυψέλη καυσίμου ψύχεται από την ενδόθερμη αντίδραση μειώνοντας τις απαιτήσεις για επιπλέον παροχή αέρα στην κάθοδο και κατ' επέκταση την ανάγκη για συμπιεστή αέρα και επανακυκλοφορία.

Ειδικότερα, για την εσωτερική αναμόρφωση στα SOFC έχουν επικρατήσει δύο κυρίως προσεγγίσεις: η έμμεση εσωτερική αναμόρφωση (indirect internal reforming - IIR) και η άμεση (direct internal reforming - DIR). Η έμμεση εσωτερική αναμόρφωση πραγματοποιείται σε αναμορφωτές που βρίσκονται σε στενή θερμική επαφή με την κυψέλη καυσίμου. Οι αντιδράσεις αναμόρφωσης και οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σε διαφορετικά τμήματα του συστήματος. Η θερμότητα

που παράγεται στην κυψέλη καυσίμου μεταφέρεται μέσω αγωγής στον αναμορφωτή και στη συνέχεια το προϊόν της αναμόρφωσης διοχετεύεται απευθείας στην κυψέλη καυσίμου. Μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί τόσο το γεγονός ότι η θερμότητα μεταφέρεται ικανοποιητικά μόνο από τις γειτονικές στους αναμορφωτές μοναδιαίες κυψέλες καυσίμου, όσο και η ανάγκη για ξεχωριστή πηγή παροχής ατμού [19].

Από την άλλη πλευρά, κατά την άμεση εσωτερική αναμόρφωση, οι αντιδράσεις αναμόρφωσης διεξάγονται μέσα στο χώρο της κυψέλης καυσίμου εκεί όπου βρίσκεται το ηλεκτρόδιο της ανόδου. Στα SOFCs η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας και η ύπαρξη καταλύτη νικελίου στην άνοδο επιτρέπουν στις αντιδράσεις να διεξαχθούν απευθείας στο ηλεκτρόδιο της ανόδου. Σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι όχι μόνο εξασφαλίζει καλή μεταφορά θερμότητας αλλά και χημική ενσωμάτωση, δηλαδή ο παραγόμενος ατμός μέσω της ανοδικής αντίδρασης χρησιμοποιείται από τις αντιδράσεις αναμόρφωσης. Επιπρόσθετα, η κατανομή του υδρογόνου είναι αρκετά ομοιόμορφη, γεγονός το οποίο έχει ως αποτέλεσμα ένα πιο ομοιόμορφο θερμοκρασιακό προφίλ, ενώ ταυτόχρονα επιτυγχάνεται υψηλή μετατροπή του καυσίμου π.χ. του CH_4 (το H_2 καταναλώνεται ηλεκτροχημικά επιτόπου στο ανοδικό ηλεκτρόδιο) [19].

1.6 Προσομοίωση κυψελών καυσίμου τύπου SOFC

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι η μελέτη των κυψελών καυσίμου και των διεργασιών τους μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω της μαθηματικής προσομοίωσης, η οποία θεωρείται ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο το οποίο συγκριτικά με τα πειράματα που είναι ακριβά αλλά και εξαιρετικά απαιτητικά σε ανθρώπινο δυναμικό και εξοπλισμό, συμβάλλει στη μείωση τόσο του χρόνου όσο και του κόστους που απαιτείται για την επίλυση των εκάστοτε προβλημάτων. Ταυτόχρονα, δύναται να βοηθήσει στον προγραμματισμό (planning) των πειραμάτων (στη διεξαγωγή πιο στοχευμένων πειραματικών μελετών). Ειδικότερα, η χρήση των προσομοιώσεων στην τεχνολογία των κυψελών καυσίμου τύπου SOFC συμβάλλει στη διαλεύκανση και στην ερμηνεία των πολύπλοκων και συζευγμένων φαινομένων που ελέγχουν την απόδοσή τους. Η διεξαγωγή παραμετρικής ανάλυσης με τη μελέτη των διάφορων λειτουργικών παραμέτρων όπως η ταχύτητα, η θερμοκρασία και η πίεση μπορεί να οδηγήσει στην καλύτερη κατανόηση των κυρίαρχων μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα καθώς και των αλληλεπιδράσεών τους. Επιπρόσθετα, η επίδραση των

γεωμετρικών χαρακτηριστικών όπως το μήκος της κυψέλης καυσίμου, το πάχος των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη, αλλά και των μικροσκοπικών χαρακτηριστικών όπως το πορώδες, το δαιδαλώδες, η διάμετρος των πόρων και η αγωγιμότητα, στην απόδοση των κυψελών παρέχουν όχι μόνο πληροφορίες για την συμπεριφορά του συστήματος αλλά θα μπορούσαν να αποτελέσουν τη βάση για μελλοντικές προσπάθειες βελτιστοποίησης. Επιπλέον, δίνεται η δυνατότητα για την απόκτηση σημαντικών πληροφοριών που σχετίζονται με το τοπικό πεδίο θερμοκρασιών και πιέσεων το οποίο δεν μπορεί να μετρηθεί με τα διαθέσιμα συμβατικά όργανα και μεθόδους. Τέλος, θα μπορούσαν να προσομοιωθούν και να εξεταστούν καινοτόμες γεωμετρίες οι οποίες θα είναι ενδεικτικές για μελλοντική κατασκευή σε πραγματικές μονάδες κυψελών καυσίμου με υψηλή απόδοση.

Βάσει των παραπάνω, ο κύριος σκοπός της διδακτορικής διατριβής είναι η ανάπτυξη ενός υπολογιστικού μοντέλου για τη διερεύνηση της απόδοσης μίας κυψέλης καυσίμου στερεού οξειδίου (Solid Oxide Fuel Cell - SOFC) σε διάφορες συνθήκες λειτουργίας και με τη χρήση διαφορετικών καυσίμων. Για το σκοπό αυτό, μελετήθηκαν τα φαινόμενα μεταφοράς (μεταφορά ορμής, θερμότητας, μάζας και φορτίου) σε συνδυασμό με τις ηλεκτροχημικές και άλλες χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην κυψέλη καυσίμου τόσο στις διεπιφάνειες όσο και στην αέρια φάση. Για τις ανάγκες της μαθηματικής προσομοίωσης, οι μερικές διαφορικές εξισώσεις (εξίσωση συνέχειας, εξίσωση διατήρησης ορμής, εξίσωση διατήρησης ενέργειας και εξίσωση διατήρησης μάζας για τα συστατικά) επιλύθηκαν από το υπολογιστικό πακέτο CFD-ACE+ που βασίζεται στη μέθοδο των πεπερασμένων όγκων. Εξετάστηκε η επίδραση των διαφόρων λειτουργικών παραμέτρων όπως η σύσταση καυσίμου και το επιβαλλόμενο δυναμικό στην κατανομή των χημικών ειδών και στο θερμοκρασιακό προφίλ όσο και στο παραγόμενο ρεύμα.

1.7 Διάρθρωση διδακτορικής διατριβής

Η παρούσα διδακτορική διατριβή αποτελείται από οκτώ Κεφάλαια. Αρχικά περιγράφεται η σκοπιμότητα της μελέτης όσον αφορά στα σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα που προκύπτουν και σχετίζονται με την παραγωγή ενέργειας, ενώ στη συνέχεια παρουσιάζονται οι επιστημονικοί και τεχνολογικοί στόχοι της μελέτης (Κεφάλαιο 1). Στη συνέχεια, στο θεωρητικό υπόβαθρο της διδακτορικής διατριβής

(Κεφάλαιο 2), αναπτύσσεται η αρχή λειτουργίας των κυψελών καυσίμου και αναλύονται οι διάφοροι τύποι κυψελών καυσίμου, όπου και σημειώνονται τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά κάθε τύπου, οι συνθήκες λειτουργίας τους, τα υλικά από τα οποία κατασκευάζονται και τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα κάθε τύπου. Επίσης, πραγματοποιείται σύντομη αναφορά στην προοπτική της αγοράς σχετικά με τις κυψέλες καυσίμου όπου και παρατίθεται συγκριτικός πίνακας αποδόσεων και κόστους μεταξύ των διαφόρων ειδών κυψελών καυσίμου. Έπειτα στο ίδιο κεφάλαιο, πραγματοποιείται η πλήρης περιγραφή της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου στερεού οξειδίου (solid oxide fuel cell, SOFC), όπου περιγράφονται οι κύριες κατηγορίες γεωμετριών που χρησιμοποιούνται και εξετάζεται επιμέρους κάθε τμήμα των κυψελών ή των συστοιχιών τους (άνοδος, κάθοδος, ηλεκτρολύτης, υλικά διασύνδεσης) αναφέροντας τις φυσικές, ηλεκτρικές, χημικές, ηλεκτροχημικές και θερμομηχανικές ιδιότητες τους. Κλείνοντας το κεφάλαιο αυτό, πραγματοποιείται μία εκτεταμένη ανασκόπηση της σχετικής βιβλιογραφίας όσον αφορά στις προσομοιώσεις κυψελών καυσίμου στερεού οξειδίου που πραγματοποιήθηκαν τόσο σε μικρο-κλίμακα (προσομοιώσεις που βασίζονται στη μικρο-δομή των υλικών) όσο και σε μακρο-κλίμακα (όπου μελετάται η συνολική συμπεριφορά των συστημάτων).

Η συνολική περιγραφή της παρούσας διαδικασίας προσομοίωσης πραγματοποιείται στο Κεφάλαιο 3. Πιο συγκεκριμένα, διατυπώνονται αναλυτικά οι εξισώσεις που περιγράφουν το φυσικό πρόβλημα (τη λειτουργία των κυψελών καυσίμου) και καταγράφεται η μορφή που λαμβάνουν τόσο στην αέρια φάση όσο και στα πορώδη υλικά, ενώ παράλληλα αναφέρονται οι διάφορες παραδοχές που λήφθηκαν υπόψη (π.χ. υπόθεση στρωτής ροής, ιδανικών αερίων, κ.ά.). Για τη μαθηματική επίλυση των μερικών διαφορικών εξισώσεων (εξίσωση συνέχειας, εξίσωση διατήρησης ορμής, εξίσωση διατήρησης ενέργειας και εξίσωση διατήρησης μάζας για τα συστατικά) χρησιμοποιήθηκε το υπολογιστικό πακέτο CFD-ACE+ που βασίζεται στη μέθοδο των πεπερασμένων όγκων και το οποίο αναπτύσσεται εν συντομία στο ίδιο κεφάλαιο. Κατόπιν, για τις ανάγκες της παρούσας προσομοίωσης, παρατίθεται η διάταξη της κυψέλης καυσίμου, τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της καθώς και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υλικών για το ηλεκτρόδιο της ανόδου και της καθόδου, τον ηλεκτρολύτη και τους συλλέκτες ρεύματος. Ταυτόχρονα, παρουσιάζονται οι συνοριακές συνθήκες που επιβάλλονται για τη ροή, τη θερμοκρασία, τη μάζα και τα φορτία. Τέλος, στο ίδιο κεφάλαιο παρουσιάζεται η

διακριτοποίηση της παρούσας γεωμετρίας, αλλά και η μελέτη για την επίδραση της διακριτοποίησης τόσο στο παραγόμενο ρεύμα όσο και στη μεταβολή της θερμοκρασίας στην κυψέλη καυσίμου.

Στη συνέχεια, στο Κεφάλαιο 4 παρουσιάζεται η σύγκριση της παρούσας προσομοίωσης με πειραματικά αποτελέσματα που διατίθενται στη βιβλιογραφία και συγκεκριμένα με τη δουλειά των Suwanwarangkul et. al. [20]. Ειδικότερα, η πειραματική διάταξη των Suwanwarangkul et. al. που χρησιμοποιήθηκε για τη σύγκριση ήταν μια μοναδιαία κυψέλη καυσίμου τύπου SOFC σε μορφή δισκίου (ή γεωμετρίας button-cell). Για τη διακριτοποίηση, στην παρούσα διατριβή, επιβλήθηκε δομημένο πλέγμα και τέθηκαν οι κατάλληλες συνοριακές συνθήκες. Τα αποτελέσματα έδειξαν πολύ καλή ταύτιση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης με τα πειραματικά αποτελέσματα των Suwanwarangkul et al. για τα τρία διαφορετικά μείγματα τροφοδοσίας (100% H₂, 100% CO και αέριο σύνθεσης) που εξετάστηκαν. Επιπρόσθετα, για την περεταίρω μελέτη της τροφοδοσίας με αέριο σύνθεσης, παρατίθενται τα μεσοσκοπικά αποτελέσματα της προσομοίωσης (χωρική κατανομή ταχυτήτων, θερμοκρασιών και κλασμάτων μάζας των χημικών ειδών) τα οποία αναλύονται εκτενώς ώστε να ερμηνευθεί η συμπεριφορά της κυψέλης καυσίμου υπό την τροφοδοσία αυτής της πιο σύνθετης τροφοδοσίας.

Στο Κεφάλαιο 5 πραγματοποιήθηκε η μαθηματική μελέτη μιας κυψέλης καυσίμου SOFC η οποία τροφοδοτείται με μείγματα H₂, CO καθώς και αερίου σύνθεσης (με διάφορες αναλογίες H₂/CO στην είσοδο) προερχόμενο από αεριοποίηση βιομάζας. Στις τρισδιάστατες προσομοιώσεις θεωρήθηκε ότι πραγματοποιούνται τόσο ομογενείς (αντιδράσεις στην αέρια φάση) όσο και ετερογενείς (ηλεκτροχημικές) αντιδράσεις. Μέσω της προσομοίωσης έγινε δυνατή η αποτύπωση της χωρικής κατανομής των αναπτυσσόμενων ταχυτήτων και θερμοκρασιών όσο και των χημικών ειδών. Επιπρόσθετα, υπολογίστηκαν οι χαρακτηριστικές καμπύλες δυναμικού - πυκνότητας ρεύματος - πυκνότητας ισχύος (V-I-P) για το κάθε μείγμα ξεχωριστά.

Λαμβάνοντας υπόψη ότι η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας των κυψελών καυσίμου στερεού οξειδίου επιτρέπει την εσωτερική αναμόρφωση καυσίμων μειγμάτων που περιέχουν CH₄, στο Κεφάλαιο 6, μελετήθηκε μια κυψέλη καυσίμου SOFC τροφοδοτούμενη με μείγματα CH₄/H₂O, με αναλογίες τέτοιες ώστε να αποφεύγεται ο σχηματισμός άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκε η επίδραση διαφόρων μειγμάτων CH₄/H₂O τόσο στην κατανομή των χημικών ειδών και στο

θερμοκρασιακό προφίλ όσο και στην παραγόμενη πυκνότητα ισχύος. Παράλληλα, μελετήθηκε η επίδραση του επιβαλλόμενου δυναμικού στην κατανάλωση και παραγωγή των χημικών ειδών λαμβάνοντας υπόψη τις οξειδωτικές και αναγωγικές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, τις καταλυτικές αντιδράσεις αλλά και τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην αέρια φάση.

Κατόπιν, στο Κεφάλαιο 7, μελετήθηκε η συμπεριφορά της κυψέλης καυσίμου SOFC υπό τροφοδοσία μειγμάτων βιοαερίου (50-80 % κ.ό. CH₄, 50-20 % κ.ό. CO₂). Εξετάστηκε η επίδραση της παρουσίας CO₂ για τα ισομοριακά (CH₄/CO₂ = 50/50 % κ.ό.) ή μη μείγματα βιοαερίου τόσο στην κατανομή των χημικών ειδών όσο και στην πυκνότητα ισχύος. Παράλληλα, πραγματοποιήθηκε θερμοδυναμική μελέτη για την πιθανότητα εναπόθεσης άνθρακα στα ηλεκτρόδια λόγω της αντίδρασης πυρόλυσης του μεθανίου και της αντίδρασης Boudouard.

Τέλος, η διδακτορική διατριβή ολοκληρώνεται με τη συγκέντρωση και παρουσίαση των κυριότερων συμπερασμάτων που εξήχθησαν, καθώς και με προτάσεις για μελλοντική έρευνα (Κεφάλαιο 8).

1.8 Βιβλιογραφία

- [1] World Energy Outlook, International Energy Agency, IEA, (2009) ISBN: 9789264061309.
- [2] G. Marban and T. Valdes-Solis, Towards the hydrogen economy? International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 1625-1637.
- [3] L. Barreto, A. Makihiro, K. Riahi, The hydrogen economy in the 21st century: a sustainable development scenario, International Journal of Hydrogen Energy 28 (2003) 267-284.
- [4] European Commission's High Level Group (HLG) on Hydrogen and Fuel Cells, Hydrogen energy and fuel cells – a vision of our future, Report (2002).
- [5] G. Marnellos, C. Athanasiou, S. Makridis, E. Kikkinides, Integration of Hydrogen Energy Technologies in Autonomous Power Systems, In: Hydrogen-based Autonomous Power Systems, Springer London, E.I. Zoulias and N. Lymberopoulos (Ed.) (2008) ISBN: 978-1-84800-246-3.
- [6] M. Ni, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, K. Sumathy, An overview of hydrogen production from biomass, Fuel Process Technology 87 (2006) 461-472.

-
- [7] H. Kim, S. Park, J. Vohs, R. Gorte, Direct oxidation of liquid fuels in a solid oxide fuel cell, *Journal of the Electrochemical Society* 148 (2001) A693-A695.
- [8] R. Sidwell, W. Grover Coors, Large limits of electrical efficiency in hydrocarbon fuelled SOFCs, *Journal of Power Sources* 143 (2005) 166-172.
- [9] Y. Yi, A. Rao, J. Brouwer, G. Samuelsen, Fuel flexibility study of an integrated 25 kW SOFC reformer system, *Journal of Power Sources* 144 (2005) 67-76.
- [10] K. Eguchi, H. Kojo, T. Takeguchi, R. Kikuchi, K. Sasaki, Fuel flexibility in power generation by solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics* 152-153 (2002) 411-416.
- [11] A. Alderucci, P. Antonucci, G. Maggio, N. Giordano, V. Antonucci, Thermodynamic analysis of SOFC fuelled by biomass-derived gas, *International Journal of Hydrogen Energy* 19(4) (1994) 369-376.
- [12] S. Baron, N. Brandon, A. Atkinson, B. Steele, R. Rudkin, The impact of wood derived gasification gases on Ni-CGO anodes in intermediate temperatures SOFCs, *Journal of Power Sources* 126 (2004) 58-66.
- [13] C. Athanasiou, F. Coutelieris, E. Vakouftsi, V. Skoulou, E. Antonakou, G. Marnellos, A. Zabaniotou, From biomass to electricity through integrated gasification/SOFC system-optimization and energy balance, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (3) (2007) 337-342.
- [14] A.O. Omosun, A. Bauen, N.P. Brandon, C.S. Adjiman, D. Hart, Modelling system efficiencies and costs of two biomass-fuelled SOFC systems, *Journal of Power Sources* 131 (2004) 96-106.
- [15] J. Staniforth and K. Kendall, Biogas powering a small tubular SOFC, *Journal of Power Sources* 71(1998) 275-277.
- [16] J. Staniforth and K. Kendall, Cannock landfill gas powering a small tubular SOFC-a case study, *Journal of Power Sources* 86 (2000) 401-403.
- [17] O. Yamamoto, Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2423-2435.
- [18] S. Singhal, *Advances in Solid Oxide Fuel Cell Technology*, *Solid State Ionics* 135 (2000) 305-313.
- [19] J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd Ed. John Wiley & Sons Ltd. England (2003) ISBN: 0-470-84857-X.
- [20] R. Suwanwarangkul, E. Croiset, E. Entchev, S. Charojrochkul, M.D. Pritzker, M.W. Fowler, P.L. Douglas, S. Chewathanakup and H. Mahaudom,

Experimental and modelling study of solid oxide fuel cell operating with syngas fuel, *Journal of Power Sources* 37 (1994) 3323–3341.

2 Θεωρητικό υπόβαθρο

2.1 Εισαγωγή

Οι κυψέλες καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις που μετατρέπουν τη χημική ενέργεια του καυσίμου απ' ευθείας σε ηλεκτρική, παρακάμπτοντας τους θερμοδυναμικούς περιορισμούς που διέπουν της θερμικές μηχανές. Η λειτουργία τους μοιάζει με αυτή των κοινών μπαταριών με τη διαφορά ότι στις μπαταρίες η χημική ενέργεια είναι αποθηκευμένη σε χημικές ενώσεις, ενώ οι κυψέλες καυσίμου λειτουργούν μόνο ως μετατροπείς ενέργειας. Η βασική δομή των κυψελών καυσίμου αποτελείται από ένα συμπαγή ηλεκτρολύτη (στερεό ή στερεοποιημένο) σε επαφή με δύο πορώδη ηλεκτρόδια, τα οποία είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους με εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα. Στο ηλεκτρόδιο της ανόδου τροφοδοτείται το καύσιμο (π.χ. υδρογόνο, υδρογονάνθρακες, κ.ά.), ενώ η κάθοδος είναι εκτεθειμένη στην εκάστοτε πηγή οξυγόνου (π.χ. αέρα). Στο ανοδικό ηλεκτρόδιο πραγματοποιείται η αντίδραση οξείδωσης του καυσίμου και η αντίδραση αναγωγής λαμβάνει χώρα στο ηλεκτρόδιο της καθόδου. Όλοι οι τύποι κυψελών καυσίμου συνδυάζουν ένα καύσιμο και το οξειδωτικό μέσο για να παραχθεί ηλεκτρική ενέργεια, θερμότητα και τα αντίστοιχα προϊόντα της καύσης [1-4].

Με βάση τον ηλεκτρολύτη, ο οποίος καθορίζει το ιόν που άγεται, τη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου και το είδος των ηλεκτροδίων που χρησιμοποιούνται, η πιο κοινή κατηγοριοποίηση των κυψελών καυσίμου

περιλαμβάνει τις (Πίνακας 2.1):

1. Κυψέλες καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων (proton exchanging membranes – PEM) ή κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (polymer electrolyte fuel cells – PEFCs)
2. Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (alkaline fuel cells - AFCs)
3. Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (phosphoric acid fuel cells - PAFC)
4. Κυψέλες καυσίμου τηγμένου ανθρακικού άλατος (molten carbonate fuel cells – MCFCs) και τις
5. Κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (solid oxide fuel cells – SOFCs).

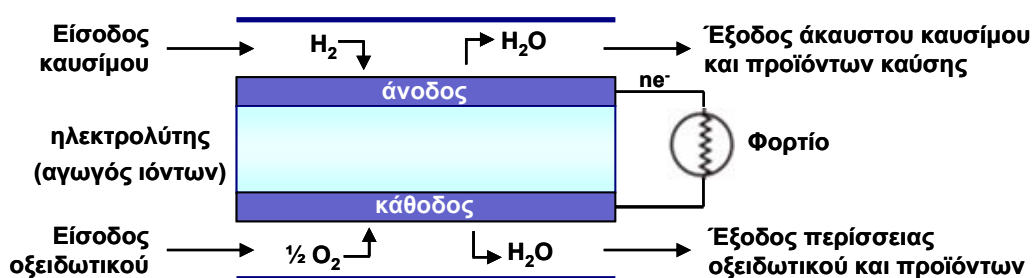
Πίνακας 2.1. Είδη κυψελών καυσίμου.

	Αντίδραση στο ηλεκτρόδιο της ανόδου	Αγώγιμο ηλεκτρενεργό είδος	Αντίδραση στο ηλεκτρόδιο της καθόδου	Θερμοκρασία λειτουργίας, °C
PEFC	$2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	H^+	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	50 - 120
AFC	$2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	OH^-	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	50 - 200
PAFC	$2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	H^+	$\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_3^{2-}$	220
MCFC	$2\text{H}_2 + 2\text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^-$	CO_3^{2-}	$\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_3^{2-}$	650
SOFC	$2\text{H}_2 + 2\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	O^{2-}	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$	500 - 1000

Ανεξαρτήτως του τύπου των κυψελών καυσίμου, αέρια καύσιμα (συνήθως υδρογόνο) και οξειδωτικά μείγματα (συνήθως ατμοσφαιρικός αέρας) τροφοδοτούνται διαρκώς στην άνοδο και στην κάθοδο, αντίστοιχα (Σχήμα 2.1). Στην πλειοψηφία των κυψελών καυσίμου, τα αέρια ρεύματα των αντιδρώντων δεν αναμειγνύονται, καθώς διαχωρίζονται από το συμπαγή και μη διαπερατό ηλεκτρολύτη. Η ηλεκτροχημική καύση του υδρογόνου και η ηλεκτροχημική αναγωγή του οξυγόνου λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, το πορώδες των οποίων παρέχει επαρκή επιφάνεια ώστε να καταλυθούν οι αντιδράσεις αυτές καθώς και να διευκολυνθεί η μεταφορά μάζας των αντιδρώντων/προϊόντων προς/από τον ηλεκτρολύτη από/προς την αέρια φάση. Σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος, οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις αποτελούνται από έναν αριθμό διαδοχικών βημάτων, που περιλαμβάνουν την

ρόφηση/εκρόφηση, την επιφανειακή διάχυση των αντιδρώντων ή των προϊόντων και τη μεταφορά του φορτίου από ή προς τα ηλεκτρόδια. Η μεταφορά του φορτίου περιορίζεται σε μια μικρή περιοχή, στην τριεπιφάνεια ανάμεσα στα αέρια αντιδρώντα, τον ηλεκτρολύτη και το ηλεκτρόδιο-καταλύτη, που ονομάζεται όριο τριών φάσεων (three-phase-boundary, TPB).

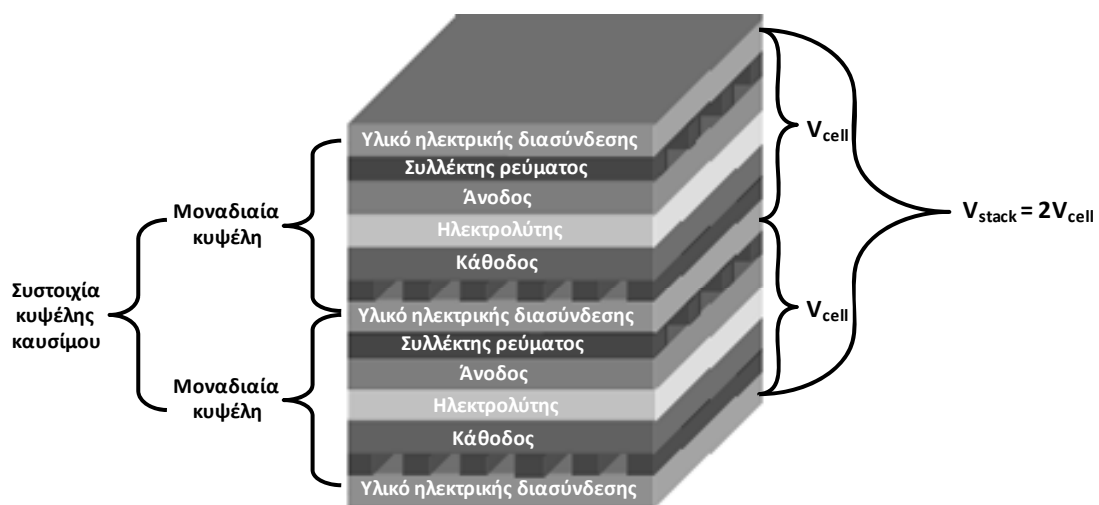
Εκτός από τον καταλυτικό τους ρόλο, τα ηλεκτρόδια συλλέγουν (ηλεκτρόδιο ανόδου) ή παρέχουν (ηλεκτρόδιο καθόδου) τα ηλεκτρόνια που συμμετέχουν στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις και θα πρέπει συνεπώς να κατασκευάζονται από υλικά με πολύ υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Η συνεχής παροχή ηλεκτρονίων (ή η απομάκρυνση τους) είναι απαραίτητη για τη διατήρηση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων και συνεπάγεται ροή ηλεκτρονίων από την άνοδο προς την κάθοδο. Ταυτόχρονα, ο ηλεκτρολύτης μεταφέροντας αντιδρώντα με τη μορφή ιόντων ολοκληρώνει το κύκλωμα της κυψέλης καυσίμου. Η ηλεκτρο-οξείδωση του υδρογόνου επιφέρει διαφορά στο χημικό δυναμικό του ηλεκτρο-ενεργού χημικού είδους (το αγώγιμο ιόν), μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, το οποίο αποτελεί την κινητήρια δύναμη για την ροή ιόντων μέσω του ηλεκτρολύτη και εκφράζεται με το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος ή διαφορετικά με την ηλεκτρεγερτική του δύναμη (electromotive force, emf) ή το δυναμικό σε κατάσταση ισορροπίας.



Σχήμα 2.1. Αρχή λειτουργίας κυψελών καυσίμου.

Ολοκληρώνοντας την περιγραφή μιας κυψέλης καυσίμου, ένας συλλέκτης ρεύματος σε άμεση επαφή με τα πορώδη ηλεκτρόδια διευκολύνει την μεταφορά των ηλεκτρονίων. Στις πραγματικές διατάξεις κυψελών καυσίμου, χρησιμοποιούνται αγώγιμες διασυνδέσεις (binders) για να συνδέσουν ηλεκτρικά τις μοναδιαίες κυψέλες σε μια συστοιχία για να αυξηθεί η αναπτυσσόμενη τάση, όπως φαίνεται και στο

Σχήμα 2.2, όπου απεικονίζεται μια τυπική συστοιχία κυψέλης καυσίμου επίπεδης γεωμετρίας (το αέριο καύσιμο και το οξειδωτικό ρέουν μεταξύ των καναλιών που σχηματίζει ο συλλέκτης ρεύματος σε διασταυρούμενη ροή). Αυτές οι αγωγίμες διασυνδέσεις χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό των ρευμάτων του καυσίμου και του οξειδωτικού, έτσι ώστε να μην επιτρέπουν τελικά την ανάμιξη και την διέλευση των αερίων μειγμάτων εκατέρωθεν του ηλεκτρολύτη. Επιπλέον, διαμορφώνουν την απαιτούμενη διάταξη για την διάχυση των αντιδρώντων αερίων σε όλη την επιφάνεια των ηλεκτροδίων [1,5-7].



Σχήμα 2.2. Δομή μιας συστοιχίας κυψέλης καυσίμου επίπεδης γεωμετρίας.

2.2 Θερμοδυναμική της λειτουργίας και της απόδοσης των κυψελών καυσίμου

Το μέγιστο ηλεκτρικό έργο (W_{el}) μιας κυψέλης καυσίμου υπολογίζεται από τη μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs (ΔG):

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

της συνολικής ηλεκτροχημικής αντίδρασης (συνδυασμός της ανοδικής και της καθοδικής αντίδρασης):



όπου A, B και C, D τα αντιδρώντα και τα προϊόντα της ηλεκτροχημικής συνολικής αντίδρασης αντίστοιχα, τα a, b, c, d οι στοιχειομετρικοί συντελεστές, n ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση, F η σταθερά Faraday (96.487 cb/mole) και E το αντιστρεπτό δυναμικό της κυψέλης καυσίμου ή το δυναμικό σε ισορροπία (emf). Η διαφορά μεταξύ του ΔG και του ΔH είναι ανάλογη της μεταβολής στην εντροπία (ΔS):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.3)$$

όπου ΔH είναι το συνολικό θερμικό περιεχόμενο της τροφοδοσίας (μεταβολή της ενθαλπίας) και $T\Delta S$ είναι το ποσό της θερμότητας που παράγεται κατά την αντιστρεπτή λειτουργία της κυψέλης καυσίμου (μεταβολή της εντροπίας). Το αντιστρεπτό δυναμικό μιας κυψέλης καυσίμου (E) σε μια θερμοκρασία T υπολογίζεται από το ΔG της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα σε εκείνη τη θερμοκρασία. Το ΔG δίνεται:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (2.4)$$

και συνεπώς το αντιστρεπτό δυναμικό ή το δυναμικό σε ισορροπία γίνεται:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d} \quad (2.5)$$

που αποτελεί τη γενική μορφή της εξίσωσης Nernst, όπου τα ΔG^0 και E^0 αναφέρονται στους 298 K. Η εξίσωση Nernst (εξίσωση 2.5) εκφράζει τη σχέση ανάμεσα στο ιδανικό πρότυπο δυναμικό (E^0) και στο ιδανικό δυναμικό σε ισορροπία (E). Στον Πίνακα 2.2 αποτυπώνονται οι εξισώσεις Nernst για τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις των διαφόρων τύπων κυψελών καυσίμου αλλά και οι χαρακτηριστικές τιμές του δυναμικού Nernst, στις αντίστοιχες θερμοκρασίες λειτουργίας τους [1].

Όπως προαναφέρθηκε, η εξάρτηση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs από τη θερμοκρασία δίνεται από τη σχέση 2.3. Αν θεωρήσουμε ιδανικά αέρια, που στο εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων λειτουργίας των κυψελών καυσίμου είναι μια καλή προσέγγιση, η μεταβολή της ενθαλπίας ΔH δεν μεταβάλλεται σημαντικά με τη θερμοκρασία. Η μεταβολή της εντροπίας ΔS για την οξείδωση του υδρογόνου σε μια κυψέλη καυσίμου είναι αρνητική. Έτσι, παρατηρούμε ότι η ΔG αυξάνεται όσο αυξάνει η θερμοκρασία, κατά συνέπεια σύμφωνα με την εξίσωση 2.1 το μέγιστο αντιστρεπτό δυναμικό μιας κυψέλης καυσίμου μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η εξάρτηση του αντιστρεπτού δυναμικού από τη θερμοκρασία φαίνεται στο Σχήμα 2.3.

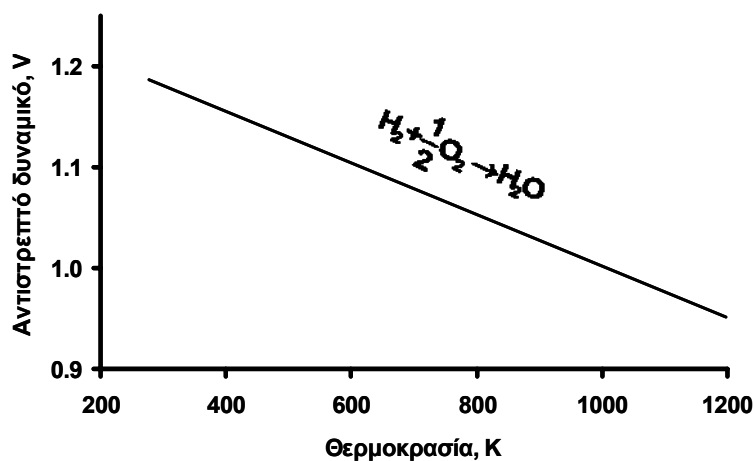
Πίνακας 2.2. Οι εξισώσεις Nernst και τα ιδανικά δυναμικά για τους διάφορους τύπους κυψελών καυσίμου.

Τύπος	Συνολική αντίδραση (ανοδική και καθοδική)	Εξίσωση Nernst	T, °C	E, V
PEFC	$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$	$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H_2][O_2]^{1/2}}{[H_2O]}$	80	1,17
PAFC			205	1,14
SOFC			1100	0,91
AFC	$H_2 + 1/2O_2 + H_2O \rightarrow 2H_2O$	$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H_2][O_2]^{1/2}[H_2O]}{[H_2O][H_2O]^{cath}}$	100	1,17
MCFC	$H_2 + 1/2O_2 + CO_2 \rightarrow H_2O + CO_2$	$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H_2][O_2]^{1/2}[CO_2]^{anod}}{[H_2O][CO_2]^{cath}}$	650	1,03

Το πραγματικό δυναμικό λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου είναι μικρότερο από το θεωρητικά αναμενόμενο λόγω των μη αντιστρεπτών απωλειών στο δυναμικό (ή των υπερτάσεων), οι οποίες προέρχονται (i) από την ανάγκη να ενεργοποιηθούν οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις (υπέρταση ενεργοποίησης, η_{act}), (ii) ή/και από τις ωμικές απώλειες (ωμική υπέρταση, η_{ohm}), (iii) ή/και από τις απώλειες δυναμικού λόγω αντιστάσεων στη μεταφορά μάζας (διάχυση στην αέρια φάση αλλά και στην επιφάνεια και κύρια μάζα των ηλεκτροδίων) των χημικών ειδών που συμμετέχουν στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις (υπέρταση συγκέντρωσης, η_{conc}). Στο Σχήμα 2.4α απεικονίζεται μια τυπική καμπύλη του δυναμικού λειτουργίας της κυψέλης σε σχέση

με την παραγόμενη πυκνότητα ρεύματος, όπου διακρίνονται οι τρεις διαφορετικές περιοχές της υπέρτασης.

Η υπέρταση ενεργοποίησης αποτελεί την κύρια πηγή πτώσης τάσης σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος και οφείλεται στην κινητική των αντιδράσεων στα ηλεκτρόδια, εκφράζοντας κατά ένα τρόπο την ενέργεια που απαιτείται για να πραγματοποιηθούν οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Η ωμική υπέρταση αυξάνεται γραμμικά με το ρεύμα (καθώς η αντίσταση της κυψέλης καυσίμου είναι πρακτικά σταθερή σε σταθερή θερμοκρασία) και σταδιακά κυριαρχεί καθώς η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται. Τελικά, παρατηρούνται απώλειες δυναμικού λόγω αντιστάσεων στη μεταφορά μάζας (διάχυση) οι οποίες αν και εμφανίζονται καθ' όλο το εύρος των πυκνοτήτων ρεύματος γίνονται πιο εμφανείς στα υψηλά ρεύματα. Στην περίπτωση αυτή, καθώς ο ρυθμός της ηλεκτροχημικής αντίδρασης είναι πολύ υψηλός και η μεταφορά μάζας δεν είναι αντιστοίχως ταχεία γίνεται δύσκολο να προσεγγίσουν αρκετά ηλεκτρο-ενεργά είδη μέσω διάχυσης τις ενεργές θέσεις των ηλεκτροδίων ή την τρι-επιφάνεια (TPB).



Σχήμα 2.3. Εξάρτηση του αντιστρεπτού δυναμικού από τη θερμοκρασία [1].

Το δυναμικό λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου, V_c , ορίζεται από τη διαφορά ανάμεσα στο δυναμικό της ανόδου και της καθόδου (τα δυναμικά αυτά μεταβάλλονται λόγω των αντίστοιχων υπερτάσεων ενεργοποίησης και συγκέντρωσης σε κάθε ηλεκτρόδιο) μείον τις ωμικές υπερτάσεις στα επιμέρους τμήματα της

συστοιχίας και είναι:

$$V_c = \left(E_{cath} - |\eta_{act}^{cath}| - |\eta_{conc}^{cath}| \right) - \left(E_{anod} + |\eta_{act}^{anod}| + |\eta_{conc}^{anod}| \right) - iR \quad (2.6)$$

Σε μια κυψέλη καυσίμου η ροή ηλεκτρικού ρεύματος συνεπάγεται μείωση του δυναμικού της. Δεδομένου ότι σε κάθε σημείο της καμπύλης I-V_c του Σχήματος 2.4α, το γινόμενο του δυναμικού λειτουργίας, V_c, με την αντίστοιχη πυκνότητα ρεύματος, I, δίνει την παραγόμενη πυκνότητα ισχύος της κυψέλης (ισχύς ανά μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου), για να επιτευχθούν υψηλές πυκνότητες ισχύος απαιτείται η μείωση των υπερτάσεων που ελαττώνουν το θεωρητικό δυναμικό. Η παραγόμενη πυκνότητα ισχύος τείνει να ελαχιστοποιείται σε χαμηλές και υψηλές πυκνότητες ρεύματος (όταν το ρεύμα και το δυναμικό λειτουργίας πλησιάζουν το μηδέν, αντίστοιχα) και εμφανίζει μέγιστο σε ενδιάμεσες τιμές, όπως φαίνεται και από το Σχήμα 2.4β.

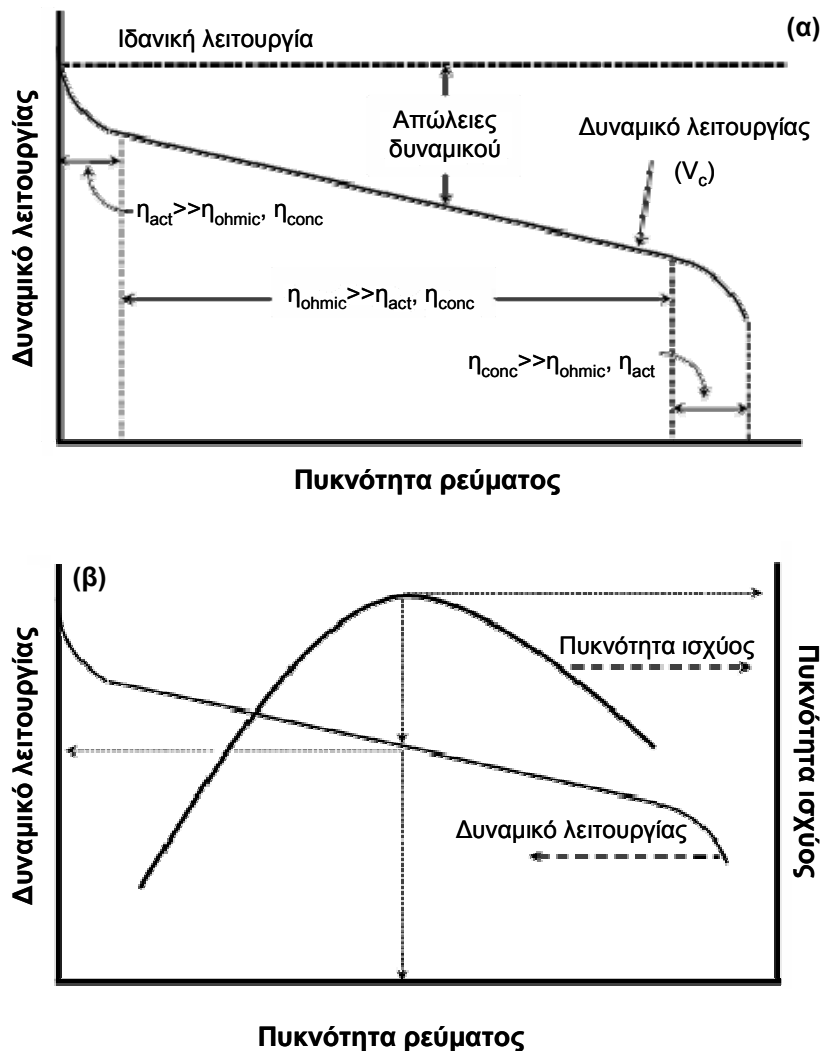
Η θερμική απόδοση των κυψελών καυσίμου ορίζεται ως το ποσό της ωφέλιμης παραγόμενης ενέργειας προς τη χημική ενέργεια του καυσίμου που καταναλώνεται (το ποσό της ενέργειας που απελευθερώνεται με τη μορφή θερμότητας κατά την πλήρη καύση του καυσίμου, γνωστό και ως ανώτερη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου, HHV). Ιδανικά, το παραγόμενο ηλεκτρικό έργο θα πρέπει να είναι ίσο με τη μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs, ΔG, της συνολικής αντίδρασης. Η ιδανική απόδοση για αντιστρεπτή λειτουργία σε κανονικές συνθήκες είναι:

$$\eta_{ideal} = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} = \frac{-nFE^0}{\Delta H^0} \quad (2.7)$$

Η θερμική απόδοση μιας πραγματικής κυψέλης καυσίμου, που λειτουργεί αντιστρεπτά σε θερμοκρασία T, γίνεται:

$$\eta_{th} = \frac{-nFV_c}{\Delta H^0} = \eta_{ideal} \frac{-nFV_c}{nFE^0} = \eta_{ideal} \frac{V_c}{E^0} \quad (2.8)$$

Συνεπώς, η απόδοση μιας πραγματικής κυψέλης καυσίμου μπορεί να εκφραστεί μέσω του λόγου του δυναμικού λειτουργίας και του πρότυπου δυναμικού της κυψέλης.



Σχήμα 2.4. (α) Ιδανικό και πραγματικό δυναμικό μιας κυψέλης καυσίμου και (β) εξάρτηση της πυκνότητας ισχύος από το δυναμικό της κυψέλης καυσίμου [1].

Μια κυψέλη καυσίμου μπορεί να λειτουργεί σε διάφορες πυκνότητες ρεύματος και φαίνεται λογικό να λειτουργεί σε συνθήκες όπου επιτυγχάνεται η μέγιστη πυκνότητα ισχύος. Παρόλα αυτά, μειώνοντας την πυκνότητα ρεύματος κάτω από την τιμή αυτή, το δυναμικό λειτουργίας προσεγγίζει την τιμή του αντιστρεπτού δυναμικού και η απόδοση αυξάνεται. Από την άλλη πλευρά, η ενεργή επιφάνεια της κυψέλης καυσίμου θα πρέπει να αυξηθεί για να επιτευχθεί η απαιτούμενη ισχύς,

γεγονός το οποίο συνεπάγεται ότι υψηλότερες αποδόσεις αυξάνουν το πάγιο κόστος, για ένα ορισμένο επίπεδο πυκνοτήτων ισχύος, παρόλο που μειώνονται οι απαιτήσεις σε καύσιμο. Σύμφωνα με τα παραπάνω, η συνήθης πρακτική που ακολουθείται είναι η λειτουργία της κυψέλης καυσίμου στην αριστερή περιοχή του διαγράμματος του Σχήματος 2.4β, σε ένα σημείο όπου ελαχιστοποιείται το πάγιο κόστος και το κόστος λειτουργίας. Αξίζει να σημειωθεί ότι η συμπεριφορά αυτή δίνει στις κυψέλες καυσίμου το μοναδικό πλεονέκτημα, ανάμεσα στις άλλες τεχνολογίες παραγωγής ενέργειας, της αυξημένης απόδοσης σε συνθήκες μερικής φόρτισης [1].

Η απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου είναι δυνατό να βελτιωθεί προσαρμόζοντας ανάλογα τη θερμοκρασία, την πίεση, τη σύσταση της τροφοδοσίας, την πυκνότητα ρεύματος και/ή άλλες παραμέτρους οι οποίες επηρεάζουν το ιδανικό δυναμικό και το μέγεθος των υπερτάσεων. Η επιλογή των κατάλληλων παραμέτρων ξεκινά καθορίζοντας τις ενεργειακές απαιτήσεις για τη συγκεκριμένη κυψέλη καυσίμου. Ακολουθώντας, ορίζεται τόσο το δυναμικό όσο και οι απαιτήσεις σε ρεύμα για τη συστοιχία ή τη μεμονωμένη κυψέλη σε δεδομένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Η επίδραση της θερμοκρασίας στο δυναμικό λειτουργίας είναι διαφορετική συγκριτικά με την αντίστοιχη επίδραση στο αντιστρεπτό δυναμικό. Το τελευταίο μειώνεται με τη θερμοκρασία, ενώ το δυναμικό λειτουργίας αυξάνεται λόγω μείωσης των υπερτάσεων (σε υψηλότερες θερμοκρασίες οι ρυθμοί αντίδρασης και μεταφοράς μάζας επιταχύνονται και στις περισσότερες περιπτώσεις η ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη, η κύρια πηγή των ωμικών απωλειών αυξάνει), με αποτέλεσμα να βελτιώνεται η απόδοση της κυψέλης καυσίμου. Επιπρόσθετα, η αύξηση της πίεσης λειτουργίας αυξάνει τις μερικές πιέσεις των αντιδρώντων και συνεπώς τους ρυθμούς των αντιδράσεων και της μεταφορά μάζας, βελτιώνοντας την απόδοση. Παρόλα αυτά, η πίεση αυξάνει τις απαιτήσεις σε ενέργεια έτσι ώστε να συμπιεστούν τα αντιδρώντα και συνεπώς αυξάνει το πάγιο κόστος της διάταξης.

Επιπλέον, η σύσταση του αερίου μείγματος τροφοδοσίας και ο συντελεστής χρησιμοποίησης επιδρούν σημαντικά στην απόδοση των κυψελών καυσίμου. Ο συντελεστής χρησιμοποίησης (U_f) αναφέρεται στο ποσοστό του καυσίμου ή του οξειδωτικού που καταναλώνεται ηλεκτροχημικά. Στις κυψέλες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών (PEFCs, AFCs και PAFCs), ο U_f συνδέεται απευθείας με το H_2 που καταναλώνεται, το οποίο είναι το μόνο αντιδρών που συμμετέχει στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις [1,5,6]:

$$Uf_{H_2} = \frac{H_{2,in} - H_{2,out}}{H_{2,in}} = \frac{H_{2,consumed}}{H_{2,in}} \quad (2.9)$$

όπου $H_{2,in}$ και $H_{2,out}$ είναι η παροχή mol του H_2 στην είσοδο και στην έξοδο της κυψέλης καυσίμου αντίστοιχα. Παρόμοιος είναι και ο υπολογισμός του οξειδωτικού συντελεστή χρησιμοποίησης:

$$Uf_{O_2} = \frac{O_{2,in} - O_{2,out}}{O_{2,in}} = \frac{O_{2,consumed}}{O_{2,in}} \quad (2.10)$$

Στις κυψέλες καυσίμου MCFCs και AFCs (υψηλών-ενδιάμεσων θερμοκρασιών), όπου δύο αέρια αντιδρώντα συμμετέχουν στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις (το O_2 και το CO_2 στις πρώτες και το O_2 και το H_2O στις τελευταίες) ο υπολογισμός του οξειδωτικού συντελεστή χρήσης βασίζεται στο περιοριστικό αντιδρών. Συνήθως το O_2 βρίσκεται σε περίσσεια καθώς είναι άμεσα διαθέσιμο στον ατμοσφαιρικό αέρα και το CO_2 ή το H_2O είναι τα περιοριστικά αντιδρώντα. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα των κυψελών καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών, δηλαδή των SOFCs και MCFCs, είναι η δυνατότητα τους να χρησιμοποιούν το CO ως καύσιμο. Ο ρυθμός της ανοδικής οξείδωσης του CO είναι αργός συγκριτικά με αυτόν του H_2 . Παρόλα αυτά, η αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου:



φτάνει πολύ γρήγορα σε ισορροπία σε θερμοκρασίες πάνω από τους 650 °C και μετατοπίζεται προς τα δεξιά καθώς παράγεται H_2O και CO_2 πάνω στην άνοδο. Συνεπώς, ο συντελεστής χρησιμοποίησης του H_2 σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να οριστεί ως:

$$Uf_{H_2} = \frac{H_{2,in} - H_{2,out}}{H_{2,in} + CO_{in}} = \frac{H_{2,consumed}}{H_{2,in} + CO_{in}} \quad (2.12)$$

όπου το H_2 που καταναλώνεται προέρχεται τόσο από το ρεύμα τροφοδοσίας όσο και από την αντίδραση μετατόπισης της ισορροπίας του υδραερίου.

2.3 Είδη κυψελών καυσίμου

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα κυριότερα είδη των κυψελών καυσίμου. Καθοριστικός παράγοντας για την επιλογή της καταλληλότερης κυψέλης καυσίμου που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είναι η καθαρότητα του καυσίμου μείγματος σε υδρογόνο. Οι χαμηλής θερμοκρασίας κυψέλες καυσίμου απαιτούν καθαρό υδρογόνο για τη λειτουργία τους, διότι ο καταλύτης τους δεν επιδεικνύει σχεδόν καθόλου ανοχή στο μονοξείδιο του άνθρακα και σε ξένες προσμίξεις/ακαθαρσίες, όπως υπολείμματα θειούχων ενώσεων. Αντίθετα, οι κυψέλες καυσίμου SOFCs και οι MCFCs είναι πιο ανθεκτικές, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας τους και το CO που ενώ θεωρείται δηλητήριο στις κυψέλες καυσίμου PEM μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο. Οι κυψέλες καυσίμου PEFCs, SOFCs και MCFCs θεωρούνται ιδανικές για στατικές εφαρμογές [1,2]. Αν και οι κυψέλες καυσίμου PEM παράγουν υψηλές πυκνότητες ρεύματος (προσεγγίζουν περίπου έως και τα $4 A/cm^2$) συγκριτικά με τους άλλους τύπους κυψελών καυσίμου, θεωρείται ότι τα SOFCs και τα MCFCs έχουν τις προοπτικές ώστε να εδραιωθούν στις αγορές ενέργειας.

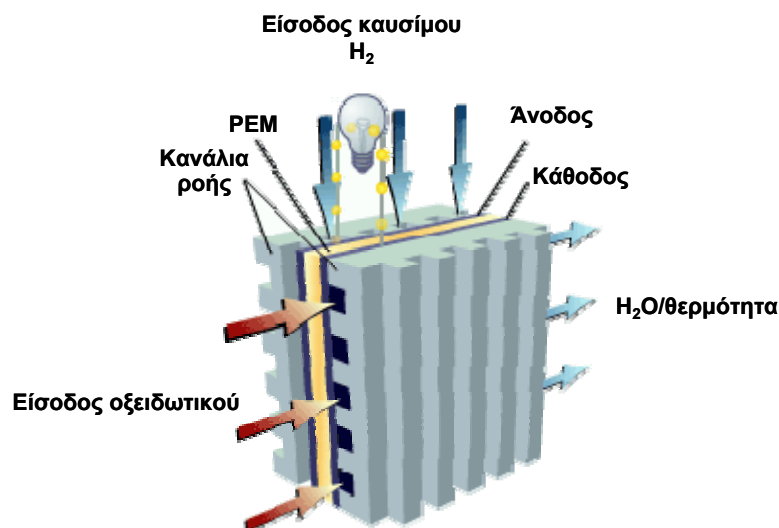
2.3.1 Κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEFCs)

Μια τυπική κυψέλη καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC), περιλαμβάνει μια πολυμερική μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων στην οποία προσαρμύζονται δύο πορώδη ηλεκτροκαταλυτικά υμένα (ηλεκτρόδια), όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.5. Δύο αγωγίμοι και πορώδεις συλλέκτες ρεύματος τοποθετούνται στα ηλεκτρόδια και σε πολύ καλή επαφή με την αγωγίμη πλάκα διασύνδεσης, και σχηματίζουν τα κανάλια ροής των αντιδρώντων και των προϊόντων [1,2].

Η μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων αποτελείται από πολυτετραφθοροαιθυλένιο στο οποίο συνδέονται ομάδες σουλφονικών οξέων. Τα υλικά αυτά είναι αδιαπέραστα στα αέρια, ηλεκτρικοί μονωτές και η μεταφορά ιόντων εξαρτάται από την ύπαρξη δεσμευμένου και ελεύθερου νερού στην πολυμερή δομή τους. Το υλικό που χρησιμοποιείται συνήθως είναι οι μεμβράνες Nafion, οι οποίες

παρουσιάζουν υψηλή θερμική σταθερότητα και χημική αντοχή ενάντια στο Cl_2 , στο H_2 και στο O_2 σε θερμοκρασίες έως και $125\text{ }^\circ\text{C}$ και η διάρκεια ζωής τους είναι πάνω από 50.000 ώρες [1,7,8].

Το ηλεκτρόδιο-καταλύτης, τόσο για την άνοδο όσο και για την κάθοδο, βρίσκεται σε επαφή με την πολυμερική μεμβράνη και αποτελείται από μικρής κοκκομετρίας διασπαρμένα σωματίδια λευκόχρυσου πάνω σε ένα φορέα (συνήθως ενεργοποιημένος άνθρακας) με τη χρήση ενός υλικού διασύνδεσης (binder). Ο βαθμός σύνδεσης μεταξύ των σωματιδίων είναι κρίσιμος για την αγωγιμότητα των πρωτονίων. Το υλικό διασύνδεσης σταθεροποιεί την μορφολογία και διασπορά των καταλυτικών σωματιδίων μέσα στη δομή του καταλύτη και μπορεί να είναι είτε υδρόφοβο (συνήθως πολυτετραφθοροεθυλένιο) είτε υδρόφιλο (συνήθως υπερφθοροθειικό οξύ). Το φορτίο σε λευκόχρυσο, το οποίο είναι και ένας σημαντικός παράγοντας κόστους για τα PEFCs, στις σημερινές διατάξεις, έχει μειωθεί στα $1,0\text{ mg Pt/cm}^2$ της μεμβράνης (συνολικά στην άνοδο και στην κάθοδο) από $2,0\text{--}4,0\text{ mg Pt/cm}^2$ [1,5].



Σχήμα 2.5. Αρχή λειτουργίας των κυψελών καυσίμου PEM.

Η μεμβράνη Nafion και τα στρώματα ηλεκτροδίου-καταλύτη βρίσκονται ανάμεσα σε δύο πορώδη και αγωγιμα στρώματα ιών άνθρακα (carbon-based cloths) ή όπως αναφέρονται στη βιβλιογραφία, επίπεδα διάχυσης αερίων (Gas Diffusion

Layers - GDL), τα οποία υποστηρίζουν μηχανικά τη μεμβράνη, διαχέουν τα αέρια αντιδρώντα και προϊόντα και συλλέγουν ή παρέχουν τα ηλεκτρόνια. Τα στρώματα αυτά αποτελούνται από υδρόφοβα υλικά (συνήθως πολυτετραφθοροαιθυλένιο) για την αποφυγή συγκράτησης νερού στο εσωτερικό των πόρων και για τη διευκόλυνση απομάκρυνσης του παραγόμενου νερού στην κάθοδο. Οι συλλέκτες ρεύματος είναι σε επαφή με την πλάκα διασύνδεσης των μοναδιαίων κυψελών καυσίμου (η μεμβράνη, τα ηλεκτρόδια και το αγώγιμο στρώμα άνθρακα βρίσκονται ανάμεσα), και χρησιμοποιούνται για τη συλλογή ρεύματος, τη συγκράτηση και διανομή των αερίων και για τη διαχείριση της θερμότητας. Οι συλλέκτες ρεύματος φέρουν τα κανάλια ροής για τα αντιδρώντα και τα προϊόντα.

Η θερμοκρασία λειτουργίας των PEFCs περιορίζεται μεταξύ 60-80 °C, λόγω της μεμβράνης Nafion. Σε αυτές τις θερμοκρασίες το CO χημειοροφάται ισχυρά στο λευκόχρυσο, δηλητηριάζοντας την ενεργότητα του καταλύτη και μειώνοντας τη συνολική απόδοση της κυψέλης καυσίμου. Το φαινόμενο αυτό είναι αντιστρεπτό για συγκεντρώσεις CO έως και 50 ppm, αλλά κατά τη διεργασία αναμόρφωσης των υδρογονανθράκων, συμπεριλαμβανομένης και της αντίδρασης μετατόπισης της ισορροπίας του υδραερίου παράγονται αέρια μείγματα που περιέχουν περισσότερο από 10000 ppm CO [9-11]. Ο συνδυασμός ενός συστήματος αναμορφωτή - κυψέλης καυσίμου PEFC θεωρείται ότι μπορεί να περιορίσει σημαντικά τη συγκέντρωση CO μέσω της εκλεκτικής οξειδωσης (μιας διεργασίας όπου το CO οξειδώνεται εκλεκτικά έναντι του H₂, πάνω σε ακριβούς μεταλλικούς καταλύτες σε αέρια μείγματα πλούσια σε H₂). Πρόσφατα η έρευνα στα PEFC επικεντρώνεται στην αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τους 160 °C χρησιμοποιώντας ηλεκτρολύτες πολυβενζιμιντιζόλης (PBI) [1,2,12]. Σε αυτές τις θερμοκρασίες όχι μόνο περιορίζεται η δηλητηρίαση από το CO, αλλά επίσης απλοποιούνται τα θέματα που σχετίζονται με τη διαχείριση του νερού διότι η μεμβράνη PBI απαιτεί για την λειτουργία της χαμηλότερη περιεκτικότητα σε νερό [13].

Η μέγιστη απόδοση των PEFCs μπορεί να φτάσει το 64% σε δυναμικό λειτουργίας μεταξύ 0,7-0,75 V. Ακόμα και στις σημερινές εφαρμογές παρατηρείται μείωση της απόδοσης λόγω ορισμένων απωλειών (υπερτάσεων) και χρήσης επιπλέον βοηθητικού εξοπλισμού [2,14]. Για τις κυψέλες καυσίμου PEFC πάνω από 5 kWe επιτυγχάνονται πυκνότητες ισχύος 0,22-0,57 W/cm² για δυναμικό λειτουργίας που κυμαίνεται μεταξύ 0,5-0,76 V/μοναδιαία κυψέλη και για πυκνότητες ρεύματος της

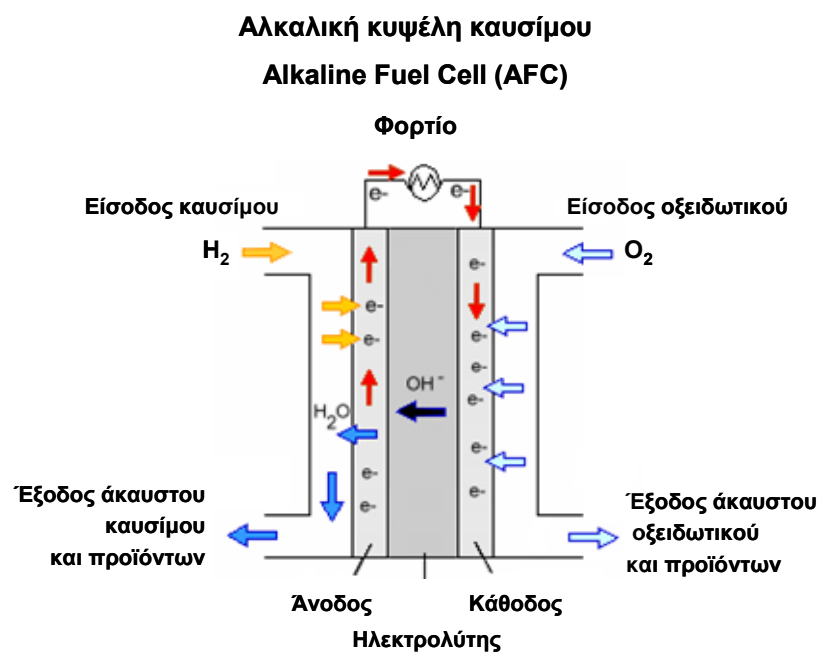
τάξης των $0,55-1 \text{ A/cm}^2$ [15]. Η θερμοκρασία λειτουργίας επιδρά σημαντικά στη βελτίωση της απόδοσης, μειώνοντας την ωμική αντίσταση του ηλεκτρολύτη και διευκολύνοντας τη μεταφορά μάζας, προσδίδοντας $1,1-2,5 \text{ mV/}^\circ\text{C}$ κέρδος [1,16]. Ο στόχος για διάρκεια ζωής σε στατικές εφαρμογές PEFC είναι 40.000-60.000 ώρες ή 5-8 έτη [17]. Η διάρκεια ζωής τους εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες λειτουργίας, όπως η εξωτερική θερμοκρασία κατά την εκκίνηση, η υπερβολική ή η ανεπαρκής ενυδάτωση και η καθαρότητα του καυσίμου. Οι κύριοι τομείς ανάπτυξης των κυψελών καυσίμου PEFC αφορούν στη δημιουργία νέων μεθόδων κατασκευής βελτιωμένων μεμβρανών και ηλεκτροδίων που στοχεύουν στην αύξηση της απόδοσης αλλά και στη μείωση του συνολικού κόστους [1,18,19,20].

2.3.2 Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFCs)

Οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (Alkaline Fuel Cells, AFCs) ήταν η πρώτη τεχνολογία κυψελών καυσίμου που βρήκε πρακτική εφαρμογή, τη δεκαετία του 1960, παρέχοντας την απαραίτητη ηλεκτρική ενέργεια στο επανδρωμένο διαστημικό σκάφος Apollo [1]. Πλεονέκτημα της τεχνολογίας τους αποτελεί η δυνατότητα χρήσης πληθώρας καταλυτών στο ηλεκτρόδιο της ανόδου και της καθόδου [21,22].

Ο ηλεκτρολύτης αποτελείται από πυκνό διάλυμα KOH (85 % κ.β.) στις AFCs υψηλών θερμοκρασιών ($\sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$), ή πιο αραιό διάλυμα KOH (35-50 % κ.β.) στις AFCs χαμηλών θερμοκρασιών ($<120 \text{ }^\circ\text{C}$), και συγκρατείται σε μήτρα αμιάντου, η οποία ουσιαστικά λειτουργεί και ως διαχωριστής των αερίων μειγμάτων του καυσίμου και του οξειδωτικού. Τα ανιόντα OH^- , που παράγονται στην εκτεθειμένη σε $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ κάθοδο άγονται μέσω του ηλεκτρολύτη ώστε να ηλεκτρο-οξειδώσουν το H_2 (καύσιμο) στην άνοδο σε μέτριες θερμοκρασίες $120-250 \text{ }^\circ\text{C}$ (Σχήμα 2.6). Στις περισσότερες περιπτώσεις ως ηλεκτρόδια χρησιμοποιούνται ευγενή μέταλλα σε υψηλές περιεκτικότητες (δηλ. 80% Pt - 20% Pd). Επίσης, στοχεύοντας στην περαιτέρω μείωση του κόστους, έχουν δοκιμαστεί ηλεκτροκαταλύτες και μη ευγενή μέταλλα με ιδιαίτερα υψηλή ειδική επιφάνεια, όπως Ni και Ag, καθώς και μεικτά οξείδια τύπου σπινελίου και περοβσκίτη. Οι περιεκτικότητες σε ευγενή μέταλλα είναι της τάξης των 5 g/m^2 . Ο ηλεκτροκαταλύτης είναι διεσπαρμένος σε πορώδη ηλεκτρόδια άνθρακα. Οι τυπικές διατάξεις AFCs περιλαμβάνουν συλλέκτες ρεύματος από νικέλιο και διπολικές πλάκες από μαγνήσιο με επίστρωση χρυσού [1,5,23].

Το CO αποτελεί και για την παρούσα τεχνολογία δηλητήριο, ενώ το CO₂ αντιδρά με το KOH προς K₂CO₃. Συνεπώς ακόμη και μικρές ποσότητες CO₂ είναι καταστροφικές, γεγονός που σχετίζεται άμεσα με τον περιορισμένο χρόνο ζωής τους. Η απαλλαγή της τροφοδοσίας από ενώσεις άνθρακα θεωρείται απαραίτητη και συνήθως χρησιμοποιούνται φυσικές και χημικές μέθοδοι διαχωρισμού, ώστε να ελαχιστοποιηθεί η ποσότητα του CO₂ στο ρεύμα καυσίμου και οξειδωτικού. Βέβαια, το υψηλό κόστος που απαιτείται για την απομάκρυνση του CO₂ από το ρεύμα αέρα και καυσίμου, δικαιολογούν τις περιορισμένες εφαρμογές των κυψελών καυσίμου AFCs [1,24]. Παρόλα αυτά, η εξέλιξη των μεθόδων κατασκευής των υλικών που θα οδηγήσει σε χαμηλότερα κόστη αναμένεται να δημιουργήσει μια πιο αισιόδοξη εικόνα για τα AFC [22,24,25].



Σχήμα 2.6. Αρχή λειτουργίας των κυψελών καυσίμου AFC.

Στην άνοδο μπορεί να τροφοδοτηθεί απευθείας καθαρό H₂, ή τα προϊόντα προερχόμενα από τη διάσπαση της αμμωνίας (25% N₂, 75% H₂, και υπολείμματα NH₃). Λόγω του υψηλού ρυθμού διάχυσης του υδρογόνου, στην περίπτωση τροφοδοσίας με αμμωνία η πτώση τάσης είναι πολύ μικρή σε μέτριες πυκνότητες ρεύματος [26].

Οι πυκνότητες ισχύος που επιτυγχάνονται στις κυψέλες καυσίμου AFC κυμαίνονται μεταξύ 60-180 mW/cm² για δυναμικό λειτουργίας 0,65-0,85 V και πυκνότητα ρεύματος 100-250 mA/cm². Οι AFC δεν έχουν εμπορευματοποιηθεί μέχρι σήμερα λόγω των προβλημάτων που σχετίζονται με τη διάρκεια ζωής τους και τη μείωση της απόδοσης λόγω παρουσίας CO₂. Ο μέσος όρος ζωής μιας συστοιχίας δεν ξεπερνά τις 4.000 ώρες [22,25]. Για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας όμως, απαιτείται λειτουργία για πάνω από το 40.000 ώρες, που αποτελεί βασική τροχοπέδη για την εμπορευματοποίηση τους [1,24,27,28].

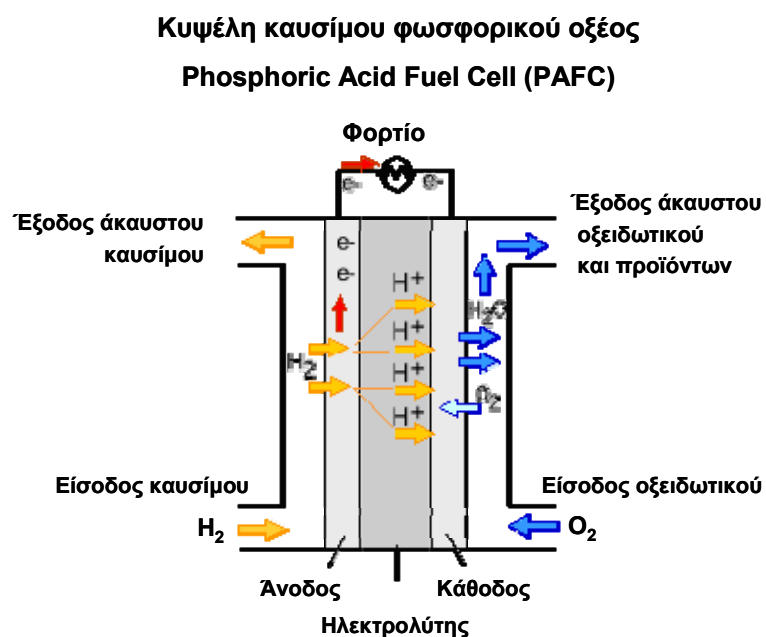
2.3.3 Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFCs)

Οι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFCs) ήταν ουσιαστικά τα πρώτα συστήματα κυψελών καυσίμου που βρήκαν ευρεία εμπορική εφαρμογή και αποτελούσαν περίπου το 40% των εγκατεστημένων μονάδων κυψελών καυσίμου έως το 2004 [29]. Η πλειοψηφία των μονάδων ήταν της τάξεως των 50-200 kW, αλλά έχουν μέχρι σήμερα κατασκευαστεί μεγαλύτερα (1-10.000 kW) και μικρότερα (1-10 kW) συστήματα κυψελών καυσίμου PAFC [30-33]. Η διάρκεια ζωής τους αγγίζει τα 5 έτη, αλλά θεωρείται αναγκαία περαιτέρω αύξηση της πυκνότητας ισχύος και μείωσης του κόστους κατασκευής τους, ώστε να είναι ανταγωνιστικές [1,34].

Και σε αυτό τον τύπο κυψελών καυσίμου το καύσιμο (υδρογόνο) τροφοδοτείται στην άνοδο, ενώ το οξειδωτικό μέσο τροφοδοτείται στην κάθοδο. Η αντίδραση ηλεκτροχημικής καύσης του υδρογόνου πραγματοποιείται στην κάθοδο, καθώς τα ιόντα που άγονται από τον ηλεκτρολύτη είναι κατιόντα υδρογόνου (πρωτόνια) (Σχήμα 2.7).

Ο ηλεκτρολύτης των PAFC αποτελείται από πυκνό διάλυμα φωσφορικού οξέος (H₃PO₄), έως και 100 %, το οποίο τοποθετείται σε μήτρα καρβιδίου του πυριτίου. Ο ηλεκτρολύτης αυτός είναι αγωγός πρωτονίων. Η σχετική σταθερότητα του ηλεκτρολύτη τους επιτρέπει τη λειτουργία σε θερμοκρασίες έως και 220 °C. Οι συνήθεις κυψέλες καυσίμου PAFC λειτουργούν μεταξύ των 150 και 220 °C, διότι σε χαμηλότερες θερμοκρασίες μειώνεται η ιοντική αγωγιμότητα του διαλύματος H₃PO₄. Επιπλέον, σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι πιθανή η δηλητηρίαση του ανοδικού ηλεκτροδίου από το CO.

Το ηλεκτρόδιο της ανόδου συνήθως αποτελείται από λευκόχρυσο (Pt), ο οποίος υποστηρίζεται από άνθρακα (carbon black). Η περιεκτικότητα σε Pt είναι περίπου ίση με $0,1 \text{ mg/cm}^2$ για το ανοδικό ηλεκτρόδιο και $0,50 \text{ mg Pt/cm}^2$ για το καθοδικό. Ως καθοδικά ηλεκτρόδια έχουν εξεταστεί μέταλλα μετάπτωσης (π.χ. σίδηρος, κοβάλτιο), οργανικά μακροκυκλικά μόρια (τετραμεθοξυφαινολοπορφυρίνες, φθαλοκυανίδια, κ.α.) και κράματα λευκόχρυσου με μέταλλα μετάπτωσης, όπως τα Ti, Cr, V και Zr. Τα ηλεκτρόδια εκτός του ηλεκτροκαταλύτη περιέχουν και 30-50 % κ.β. πολυτετραφθοροαιθυλένιο, το οποίο αποτελεί το υλικό σύνδεσης (binder) που χρησιμοποιείται για την διαμόρφωση και διατήρηση της δομής του ηλεκτροδίου. Οι διπολικές πλάκες διαχωρίζουν τις μοναδιαίες κυψέλες καυσίμου και τις συνδέουν ηλεκτρικά, διαμορφώνοντας ταυτόχρονα τα απαραίτητα κανάλια διάχυσης των αερίων μειγμάτων [1,5].



Σχήμα 2.7. Αρχή λειτουργίας των κυψελών καυσίμου PAFC.

Τα ηλεκτρόδια λευκόχρυσου, που λειτουργούν και ως καταλύτης των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων στα PAFC δηλητηριάζονται από τη χημειορόφηση του CO αλλά και από την παρουσία ενώσεων H_2S και COS που μειώνουν δραματικά την ενεργότητα των χρησιμοποιούμενων καταλυτικών συστημάτων. Η αύξηση της πίεσης βελτιώνει την απόδοση των PAFCs, διότι μειώνεται η υπέρταση συγκέντρωσης στην

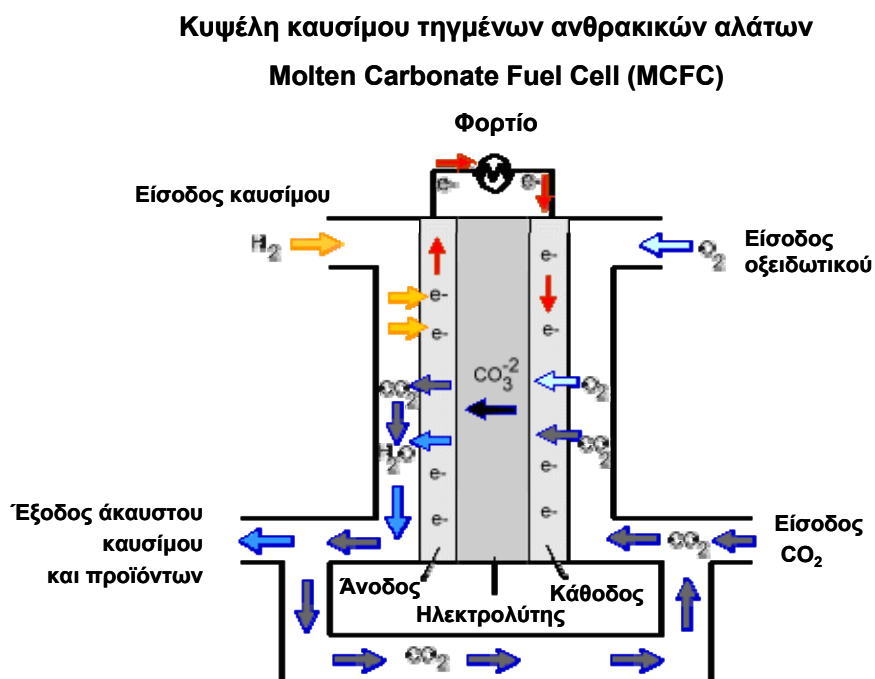
κάθοδο και συνεπώς αυξάνεται το αντιστρεπτό δυναμικό της κυψέλης. Επίσης, η αύξηση της θερμοκρασίας βελτιώνει την απόδοση (βελτίωση κατά 0,55-1,15 mV/°C), διότι μειώνονται συνολικά οι υπερτάσεις, ενώ παράλληλα ενισχύεται η κινητική αναγωγής του οξυγόνου [1,5,35].

Το δυναμικό που μπορεί να επιτευχθεί σε μια κυψέλη καυσίμου PAFC μειώνεται λόγω των υπερτάσεων (υπέρταση ενεργοποίησης, ωμικές αντιστάσεις και υπέρταση συγκέντρωσης), οι οποίες αυξάνονται με την πυκνότητα ρεύματος κατά έναν παράγοντα 0,45-0,75 mV/mA/cm² για ατμοσφαιρική πίεση και 0,4-0,5 mV/mA/cm² για λειτουργία σε υψηλές πιέσεις (μέχρι 8 bar). Το μεγαλύτερο ποσοστό υπέρτασης εμφανίζεται στην κάθοδο και είναι υψηλότερο όταν χρησιμοποιείται αέρας (560 mV στα 300 mA/cm²) από ότι με την τροφοδοσία καθαρού οξυγόνου (480 mV στα 300 mA/cm²). Η υπέρταση της ανόδου είναι πολύ μικρή (-4 mV/100 mA/cm²) με τροφοδοσία καθαρού H₂ ως καύσιμο. Οι ωμικές απώλειες είναι σχετικά μικρές και φτάνουν περίπου τα 12 mV στα 100 mA/cm². Τυπικά, οι κυψέλες καυσίμου PAFCs λειτουργούν συνήθως σε πυκνότητες ρεύματος μεταξύ 100-450 mA/cm² για δυναμικά 600-800 mV/μοναδιαία κυψέλη, επιτυγχάνοντας πυκνότητες ισχύος 100-330 mW/cm² και ηλεκτρικές αποδόσεις 40-55 % ως προς την ανώτερη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου (HHV). Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι ένας από τους βασικότερους τομείς που εστιάζει η έρευνα για τις κυψέλες καυσίμου PAFC είναι η επέκταση της διάρκειας ζωής τους για περισσότερες από 40.000 ώρες συνεχούς λειτουργίας [1,5,23].

2.3.4 Κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFCs)

Οι κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (Molten Carbonate Fuel Cells, MCFCs) μπορούν να λειτουργήσουν αποτελεσματικά με καύσιμα τα οποία περιέχουν CO₂, όπως για παράδειγμα αναμορφωμένοι υδρογονάνθρακες, άνθρακας και με αέρια που προέρχονται από βιομάζα. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί μέσω της εσωτερικής αναμόρφωσης που λαμβάνει χώρα απ' ευθείας στην άνοδο και μετατρέπει τους υδρογονάνθρακες σε H₂ και CO. Στα MCFCs η εσωτερική αναμόρφωση μπορεί να είναι είτε άμεση (direct internal reforming, DIR) είτε έμμεση (indirect internal reforming, IIR). Στην πρώτη περίπτωση η αναμόρφωση πραγματοποιείται στο ίδιο το ηλεκτρόδιο της ανόδου και τα παραγόμενα χημικά είδη (H₂ και CO) καταναλώνονται

επί τόπου. Στη δεύτερη περίπτωση η αναμόρφωση πραγματοποιείται σε ξεχωριστή διάταξη και τα προϊόντα τροφοδοτούνται μετέπειτα στο θάλαμο και στο ηλεκτρόδιο της ανόδου. Παρόλα αυτά, επισημαίνεται ότι η ανάγκη παρουσίας CO_2 στην κάθοδο απαιτεί είτε τη μεταφορά του από την έξοδο των αερίων στην άνοδο, η οποία είναι και η συνήθης εφαρμοζόμενη πρακτική, είτε την καύση των απαερίων της ανόδου (Σχήμα 2.8).



Σχήμα 2.8. Αρχή λειτουργίας των κυψελών καυσίμου MCFC.

Ο ηλεκτρολύτης των MCFCs είναι ένας συνδυασμός αλκαλικών ανθρακικών αλάτων, συγκρατημένα σε μια κεραμική μήτρα LiAlO_2 . Η μήτρα του ηλεκτρολύτη μπορεί να αποτελείται από α ή γ - LiAlO_2 . Οι κυψέλες καυσίμου MCFCs λειτουργούν στους 600-700 °C, όπου αυτά τα ανθρακικά άλατα μετατρέπονται σε ένα τηγμένο άλας, το οποίο είναι αγωγός ιόντων CO_3^{2-} . Η σύσταση του ηλεκτρολύτη επηρεάζει την απόδοση και την αντοχή των MCFCs και θεωρείται υπεύθυνη για πάνω από το 70% των ωμικών απωλειών. Το Li_2CO_3 παρουσιάζει υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα από το Na_2CO_3 και το K_2CO_3 , αλλά παρόλα αυτά η διαχυτότητα του αέριου μείγματος είναι χαμηλότερη. Ως επικρατέστεροι ηλεκτρολύτες αναφέρονται μείγματα ανθρακικών αλάτων λιθίου και καλίου ($\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ - 62:38 mol %) για λειτουργία

σε ατμοσφαιρική πίεση και ανθρακικά άλατα λιθίου και νατρίου ($\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ - 52:48 έως 60:40 mol %), για λειτουργία σε υψηλότερες πιέσεις. [1,36-38].

Οι προηγμένες άνοδοι των MCFC αποτελούνται από πορώδεις πυροσυσσωματωμένο νικέλιο, το οποίο όμως πυροσυσσωματώνεται σε μακρές περιόδους χρήσεις στους 600-650 °C οδηγώντας σε μείωση της ενεργούς επιφάνειας του ηλεκτροδίου, αύξηση του μεγέθους των πόρων και κυρίως σε ελάττωση της μηχανικής αντοχής. Έτσι, στις ανόδους προστίθεται χρώμιο, το οποίο όμως αντιδρά με το λίθιο που περιέχεται στον ηλεκτρολύτη μειώνοντας συνεπώς την περιεκτικότητα των κυψελών σε ηλεκτρολύτη. Έτσι τελικά χρησιμοποιούνται άνοδοι νικελίου σταθεροποιημένες με αλουμίνιο και χρώμιο. Το αλουμίνιο και το χρώμιο εμποδίζουν την πυροσυσσωμάτωση του νικελίου και επιπλέον το αλουμίνιο ενισχύει τις μηχανικές ιδιότητες της ανόδου, αλλά και περιορίζει την κατανάλωση του ηλεκτρολύτη από το Cτ. Από την άλλη πλευρά, η κάθοδος αποτελείται από NiO ενισχυμένο με 3% Li. Η διάλυση της καθόδου αποτελεί ίσως τον κυριότερο παράγοντα που περιορίζει τη διάρκεια ζωής των MCFC, κυρίως για λειτουργία σε υψηλές πιέσεις. Επιπρόσθετα, οι διπολικές πλάκες αποτελούνται από τον διαχωριστή, τους συλλέκτες ρεύματος και το υλικό στεγανοποίησης. Κατασκευάζονται συνήθως από λεπτά φύλλα κράματος ανοξειδωτού χάλυβα που επικαλύπτεται από τη μια πλευρά με επίστρωση Ni, υμένιο το οποίο παραμένει σταθερό και αναλλοίωτο στο αναγωγικό περιβάλλον της ανόδου [1,5,36].

Για να επιτευχθεί επαρκής ηλεκτρική αγωγιμότητα στον ηλεκτρολύτη απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας. Η πλειοψηφία των συστοιχιών MCFCs λειτουργεί στους 650 °C, θερμοκρασία που θεωρείται ιδανική για επίτευξη υψηλής απόδοσης και μεγάλης διάρκειας ζωής της συστοιχίας, διότι πάνω από τους 650 °C αυξάνονται τόσο οι απώλειες του ηλεκτρολύτη λόγω εξάτμισης όσο και η διάβρωση των υλικών.

Η σταθερότητα θεωρείται κρίσιμο ζήτημα για την εμπορευματοποίηση των κυψελών καυσίμου MCFCs. Για να θεωρηθεί ικανοποιητική η απόδοση τους, η μέση πτώση τάσης δεν πρέπει να ξεπερνά τα 15 mV/έτος σε μία συστοιχία με διάρκεια ζωής τα 5 έτη, αλλά στις υπάρχουσες κυψέλες καυσίμου MCFC η πτώση τάσης υπολογίζεται ότι είναι 40 mV/έτος. Τέλος, σημειώνεται ότι οι τυπικές κυψέλες καυσίμου MCFCs λειτουργούν στο εύρος των 100-200 mA/cm² σε 750-900 mV/μοναδιαία κυψέλη, επιτυγχάνοντας πυκνότητες ισχύος ακόμα και πάνω από 150

mW/cm² [1,2].

2.3.5 Κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFCs)

Σε αντιστοιχία με τις κυψέλες καυσίμου MCFCs που παρουσιάστηκαν στην προηγούμενη ενότητα, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας (1000-1200 °C) οι κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs) μπορούν να τροφοδοτηθούν με καύσιμα εκτός του υδρογόνου, όπως αέρια προερχόμενα από αναμόρφωση υδρογονανθράκων, φυσικό αέριο και μείγματα αερίων από αεριοποίηση βιομάζας. Παρόλα αυτά, ακόμη και πολύ χαμηλό ποσοστό ακαθαρσιών, όπως θειούχες ενώσεις μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τη λειτουργία τους [39].

Για αποδοτική εφαρμογή στις κυψέλες καυσίμου SOFC το υλικό του ηλεκτρολύτη πρέπει εκτός της υψηλής ιοντικής αγωγιμότητας να συνδυάζει ένα πλήθος άλλων ιδιοτήτων. Πρώτα απ' όλα, θα πρέπει ταυτόχρονα με την υψηλή ιοντική αγωγιμότητα να παρουσιάζει χαμηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα για να αποφευχθεί τυχόν βραχυκύκλωμα της κυψέλης, Επιπρόσθετα, καθώς ο ηλεκτρολύτης είναι εκτεθειμένος ταυτόχρονα σε αναγωγικό και οξειδωτικό περιβάλλον πρέπει να εμφανίζει χημική σταθερότητα. Επιπλέον, είναι απαραίτητο να έχει πολύ λεπτό πάχος, σε μορφή λεπτού υμένα, ώστε να μειώνονται όσο το δυνατό οι ωμικές απώλειες. Παράλληλα, ο θερμικός συντελεστής του πρέπει να είναι συμβατός με τα υπόλοιπα υλικά που απαρτίζουν την κυψέλη καυσίμου (ηλεκτρόδια, συνδετικά υλικά) για την αποφυγή αστοχιών. Τέλος, θα πρέπει να είναι μη-διαπερατός στα αέρια (καύσιμο και οξειδωτικό) και να έχει επαρκώς καλές μηχανικές ιδιότητες.

Ο ηλεκτρολύτης που συνδυάζει τα παραπάνω χαρακτηριστικά και χρησιμοποιείται συνήθως στις κυψέλες καυσίμου SOFCs είναι το οξείδιο του ζirkονίου σταθεροποιημένο με 8-9% οξείδιο του υτρίου (Yttria Stabilized Zirconia - YSZ). Η YSZ εμφανίζει υψηλή αγωγιμότητα σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (900-1000 °C) και για το λόγο αυτό απαιτούνται ακριβά κράματα που να αντέχουν τις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, αυξάνοντας κατ' αυτό τον τρόπο αισθητά το κόστος κατασκευής της συνολικής διάταξης. Μείωση του κόστους αυτού θα μπορούσε να επιτευχθεί με μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας στους 600-800 °C και συνεπώς με τη χρήση φθηνότερων υλικών, όπως για παράδειγμα ο ανοξείδωτος χάλυβας. Για τη μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας, πρέπει είτε να βελτιωθεί η

αγωγιμότητα της YSZ κατασκευάζοντας πιο λεπτούς ηλεκτρολύτες (μείωση του πάχους του ηλεκτρολύτη από 150 μm σε λιγότερο από 20 μm , χρησιμοποιώντας ποικίλες εναλλακτικές τεχνικές και μεθόδους), είτε να αναπτυχθούν εναλλακτικά καινοτόμα υλικά (όπως είναι το οξείδιο του ζirkονίου ενισχυμένο με οξείδιο του σκανδίου, SDZ, και το οξείδιο του δημητρίου ενισχυμένο με οξείδιο του γαδολινίου, GDC) που θα επιτυγχάνουν υψηλές τιμές ιοντικής αγωγιμότητας σε χαμηλές θερμοκρασίες [1,5,6,38].

Στην άνοδο των κυψελών καυσίμου SOFC πραγματοποιούνται τόσο η ηλεκτροχημική οξείδωση του καυσίμου όσο και καταλυτικές αντιδράσεις στην περίπτωση άμεσης τροφοδοσίας των κυψελών με υδρογονάνθρακες. Θα πρέπει συνεπώς να παρουσιάζει εξαιρετικές καταλυτικές και ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες, οι οποίες να διατηρούνται σε βάθος χρόνου κατά τη λειτουργία της κυψέλης. Ταυτόχρονα, πρέπει να παρουσιάζει καλή ιοντική αγωγιμότητα ώστε να μην επιβάλλονται περιορισμοί στη μεταφορά του φορτίου κατά την ηλεκτροκαταλυτική οξείδωση του καυσίμου. Επίσης, σε αντιστοιχία με τον ηλεκτρολύτη για να αποφεύγονται φαινόμενα διαστολής, ο θερμικός συντελεστής του ηλεκτροδίου είναι απαραίτητο να είναι συμβατός με τους αντίστοιχους συντελεστές θερμικής διαστολής των υπολοίπων συστατικών της κυψέλης καυσίμου. Έτσι, οι άνοδοι των κυψελών καυσίμου SOFC παρασκευάζονται από σύνθετα κονιοποιημένα μείγματα κεραμικών ηλεκτρολυτών, όπως YSZ, GDC ή SDC και οξείδια του νικελίου (κεραμομεταλλικά μείγματα). Το οξείδιο του νικελίου ανάγεται στην μεταλλική του μορφή πριν από τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου. Η δομή του στερεού ηλεκτρολύτη παρεμποδίζει τη συσσώματωση των σωματιδίων του μετάλλου (Ni), ενώ ταυτόχρονα καθιστά το ηλεκτρόδιο θερμικά και χημικά συμβατό με το στερεό ηλεκτρολύτη. Στα ανοδικά ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές SOFC το νικέλιο καταλαμβάνει το περίπου 40% του συνολικού όγκου, μετά την αναγωγή του νικελίου. Το πορώδες του ηλεκτροδίου της ανόδου είναι συνήθως 20-40% (ειδική επιφάνεια 5-20 m^2/g) ώστε να διευκολύνεται η μεταφορά μάζας (διάχυση) των αντιδρώντων και προϊόντων χημικών ειδών και να διασφαλίζεται η απαραίτητη ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα [1-5].

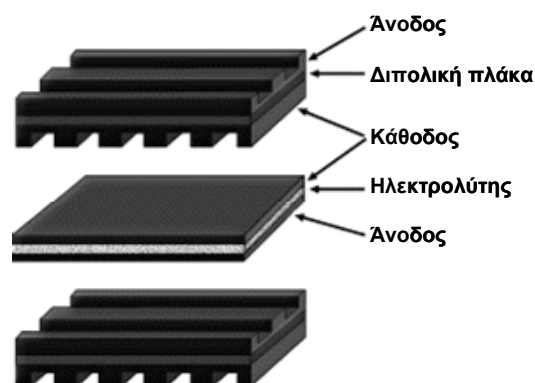
Συνδυάζοντας υψηλή ολική αγωγιμότητα (ιοντική και ηλεκτρονιακή), θερμική και χημική συμβατότητα με τα υπόλοιπα τμήματα της κυψέλης καθώς και καλές καταλυτικές ιδιότητες για την ηλεκτροχημική αναγωγή του οξυγόνου, το ηλεκτρόδιο της καθόδου συνήθως παρασκευάζεται από μεικτό οξείδιο τύπου περοβσκίτη

Λανθανίου-Στροντίου-Μαγνησίου (lanthanum, strontium manganite, LSM), το οποίο εμφανίζει ικανοποιητική απόδοση σε θερμοκρασίες άνω των 800 °C. Για λειτουργία σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, εναλλακτικά στη βιβλιογραφία έχουν προταθεί διάφοροι περοβσκίτες, όπως περοβσκιτικά οξείδια Λανθανίου-Στροντίου-Σιδήρου (LSF), Λανθανίου-Στροντίου-Κοβαλτίου-Σιδήρου (LSCF), Λανθανίου-Στροντίου-Μαγνησίου-Σιδήρου (LSMF) κ.ά. [1,5,40].

Οι ηλεκτρικές διασυνδέσεις (interconnects) που χρησιμοποιούνται για την ηλεκτρική σύνδεση των μοναδιαίων κυψελών καυσίμου σε μία συστοιχία SOFC (αποτελούν τους συλλέκτες ρεύματος) και διαχωρίζουν τα αέρια ρεύματα σε διαδοχικές κυψέλες θα πρέπει να είναι χημικά και μορφολογικά σταθερές τόσο σε οξειδωτικές όσο και σε αναγωγικές συνθήκες, ενώ ο συντελεστής θερμικής διαστολής τους θα πρέπει να είναι παρεμφερής με τον αντίστοιχο των γειτονικών τμημάτων της κυψέλης καυσίμου. Το σύνηθες υλικό που χρησιμοποιείται είναι οξείδιο του χρωμίου ενισχυμένο με οξείδιο του λανθανίου. Τέλος, στις κυψέλες καυσίμου SOFC χρησιμοποιείται υλικό για τη στεγανοποίηση (sealant) των θαλάμων της ανόδου και της καθόδου τόσο μεταξύ τους όσο και με το ατμοσφαιρικό περιβάλλον, το οποίο προσφέρει ταυτόχρονα και μηχανική σταθερότητα στη συστοιχία. Θα πρέπει να διαθέτει χημική συμβατότητα με τα υπόλοιπα τμήματα της συστοιχίας και τα αέρια μείγματα και παρόμοιο συντελεστή θερμικής διαστολής με τα υπόλοιπα υλικά. Επιπλέον, το υλικό στεγανοποίησης θα πρέπει να είναι ηλεκτρικά μονωμένο για να αποτραπεί οποιαδήποτε πιθανότητα βραχυκυκλώματος [1-5].

Οι κυψέλες καυσίμου SOFCs και οι συστοιχίες τους κατασκευάζονται χρησιμοποιώντας δύο κύριους τύπους γεωμετρίας την επίπεδη (planar) και την κυλινδρική (tubular), όπως απεικονίζονται στα Σχήμα 2.9 και 2.10, αντίστοιχα. Στη διεθνή βιβλιογραφία εμφανίζονται και άλλοι τύποι όπως η μονολιθική (monolithic) (Σχήμα 2.11), αλλά το κύριο ερευνητικό ενδιαφέρον επικεντρώνεται στις γεωμετρίες που προαναφέρθηκαν λόγω των υψηλότερων αποδόσεων που εμφανίζουν και της μηχανικής τους σταθερότητας. Η κυλινδρική γεωμετρία έχει μελετηθεί εκτενέστερα καθώς η πλειοψηφία των εγκατεστημένων συστοιχιών SOFC είναι κυλινδρικής γεωμετρίας. Παρόλα αυτά, η επίπεδη γεωμετρία είναι πιο υποσχόμενη τεχνολογικά καθώς η αποδιδόμενη ισχύς ανά επιφάνεια είναι υψηλότερη συγκριτικά με τις αντίστοιχες κυλινδρικές γεωμετρίες.

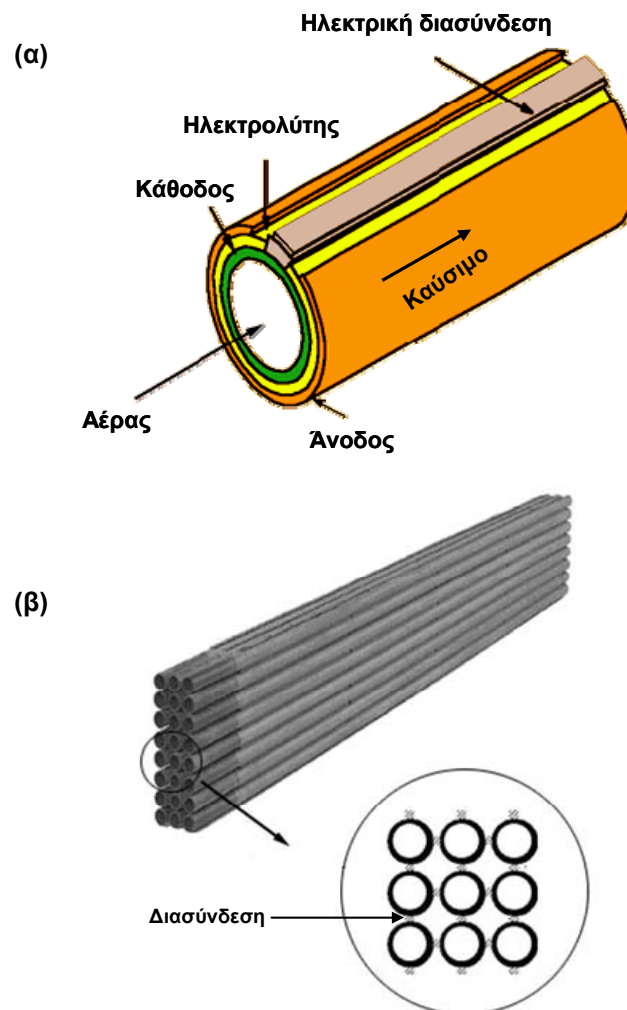
Πιο αναλυτικά, οι κυψέλες καυσίμου τύπου SOFC επίπεδης γεωμετρίας (planar SOFCs) αποτελούνται από επίπεδες λεπτές κεραμικές πλάκες που επιτρέπουν την επίτευξη εξαιρετικά υψηλών πυκνοτήτων ισχύος στους 800 °C ή ακόμα και σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Μπορούν να είναι υποστηριγμένες είτε στο ηλεκτρόδιο της ανόδου ή της καθόδου είτε στον ηλεκτρολύτη. Οι κυψέλες καυσίμου υποστηριγμένες στον ηλεκτρολύτη συνήθως αποτελούνται από μεμβράνες YSZ πάχους περίπου 100 μm, η συνεισφορά των οποίων στην συνολική ωμική αντίσταση του συστήματος είναι ιδιαίτερα σημαντική σε θερμοκρασία λειτουργίας κάτω από τους 900 °C. Στα SOFCs που υποστηρίζονται είτε στο ηλεκτρόδιο της ανόδου είτε της καθόδου, το πάχος του στερεού ηλεκτρολύτη είναι 5-30 μm, ενώ το πάχος του ηλεκτροδίου κυμαίνεται μεταξύ 250 μm - 2 mm. Στην περίπτωση των κυψελών καυσίμου SOFCs υποστηριγμένων στο ηλεκτρόδιο της καθόδου, οι συντελεστές θερμικής διαστολής του ηλεκτρολύτη YSZ και του περοβσκίτη LSM είναι παρόμοιοι και συνεπώς δεν υπάρχει κανένας περιορισμός όσον αφορά στο πάχος του ηλεκτρολύτη. Από την άλλη πλευρά, στην περίπτωση των κυψελών καυσίμου υποστηριγμένες στην άνοδο, ο συντελεστής θερμικής διαστολής των κεραμομεταλλικών μειγμάτων Ni-YSZ είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο του ηλεκτρολύτη YSZ και κατά συνέπεια το λεπτότερο πάχος ηλεκτρολύτη που μπορεί να παρασκευαστεί δεν μπορεί να είναι μικρότερο από 30 μm [1,4,5].



Σχήμα 2.9. Κυψέλη καυσίμου SOFC επίπεδης γεωμετρίας.

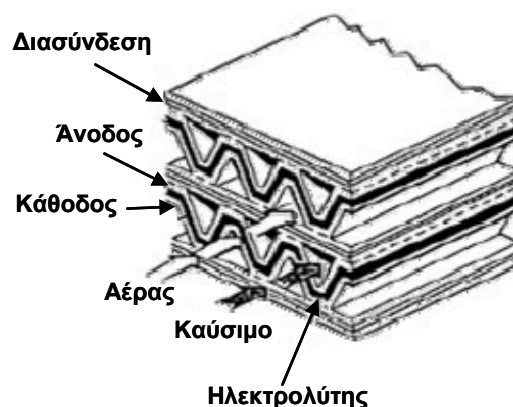
Παράλληλα, οι κυψέλες καυσίμου SOFCs κυλινδρικής γεωμετρίας έχουν το πλεονέκτημα ότι δεν απαιτούν ιδιαίτερες διατάξεις για τη στεγανοποίηση του θαλάμου της ανόδου και της καθόδου, επιτρέποντας την λειτουργία σε ιδιαίτερα

υψηλές θερμοκρασίες οι οποίες περιορίζουν την ανάπτυξη υπερτάσεων. Ο κλειστός από τη μία πλευρά σωλήνας του ηλεκτρολύτη, ο οποίος υποστηρίζεται στο ηλεκτρόδιο της καθόδου, κατασκευάζεται αρχικά με εξώθηση (extrusion) και στη συνέχεια με πυροσυσσωμάτωση σε υψηλή θερμοκρασία. Για την ηλεκτρική διασύνδεση των μοναδιαίων κυψελών καυσίμου, το υλικό διασύνδεσης τοποθετείται στο σωλήνα της καθόδου ως ένα λεπτό υμένιο πριν από την εναπόθεση του στερεού ηλεκτρολύτη. Οι σωλήνες του στερεού ηλεκτρολύτη με πάχος περίπου 40 μm είναι δυνατό να παρασκευαστούν με χρήση συμβατικών τεχνικών όπως η ηλεκτροχημική εναπόθεση ατμών (EVD), η επίστρωση ταινίας (tape casting) ή άλλες καινοτόμες τεχνικές επεξεργασίας και διαμόρφωσης κεραμικών. Στη συνέχεια εναποτίθεται το υλικό της ανόδου με χρήση κατάλληλων αιωρημάτων και τεχνικών [1,4,5].



Σχήμα 2.10. (α) SOFC κυλινδρικής γεωμετρίας και (β) συστοιχία κυψελών καυσίμου SOFC.

Για συνήθη υλικά των SOFCs έχει παρατηρηθεί ότι το δυναμικό λειτουργίας μειώνεται γραμμικά με την πυκνότητα ρεύματος κατά έναν ενδεικτικό συντελεστή $0,73 \text{ mV/mA/cm}^2$ στους $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Η απώλεια δυναμικού στις κυψέλες καυσίμου SOFCs οφείλεται κατά ένα μεγάλο βαθμό στις ωμικές απώλειες (περίπου κατά 45%, 18%, 12% και 25% στις απώλειες της καθόδου, της ανόδου, του ηλεκτρολύτη και του υλικού της ηλεκτρικής διασύνδεσης, αντίστοιχα). Επίσης, η πτώση τάσης επηρεάζεται σημαντικά από τη θερμοκρασία λειτουργίας. Επιπλέον, επισημαίνεται ότι η απόδοση βελτιώνεται με τη χρήση καθαρού O_2 παρά αέρα ως οξειδωτικό μέσο γεγονός το οποίο οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η υπέρταση συγκέντρωσης είναι σημαντική κατά τη διάρκεια της αναγωγής του O_2 του αέρα στο ηλεκτρόδιο της καθόδου.



Σχήμα 2.11. Συστοιχία SOFC μονολιθικής διάταξης.

Παρόλο που τόσο το H_2 όσο και το CO μπορούν να τροφοδοτηθούν άμεσα στα SOFCs, το θεωρητικό δυναμικό για το H_2 υπερβαίνει αυτό του CO σε θερμοκρασίες πάνω από τους $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Συνεπώς, αύξηση της περιεκτικότητας του μείγματος τροφοδοσίας σε H_2 έχει ως αποτέλεσμα υψηλότερο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος και κατά συνέπεια υψηλότερες αποδόσεις. Επιπρόσθετα, χαμηλές συγκεντρώσεις H_2 ή/και CO αυξάνουν την υπέρταση συγκέντρωσης και έτσι το δυναμικό της κυψέλης καυσίμου μειώνεται με τη χρήση του καυσίμου. Συνήθως ο συντελεστής χρησιμοποίησης (utilization factor) του καυσίμου και του οξειδωτικού είναι της τάξης του 85% και 25%, αντίστοιχα. Τα τυπικά χαρακτηριστικά λειτουργίας των κυψελών καυσίμου SOFCs, μικρής κλίμακας (έως και 5 kW_e), κυμαίνονται

μεταξύ 0,6-0,79 V, στα 0,2-0,8 A/cm² στους 750-800 °C, επιτυγχάνοντας πυκνότητες ισχύος της τάξης των 0,16-0,55 W/cm². Όταν οι διατάξεις των SOFCs συνδυάζονται με αεριοστρόβιλους η ηλεκτρική απόδοση κυμαίνεται μεταξύ 60-70%, ενώ σε περίπτωση συμπαραγωγής η απόδοση είναι της τάξης του 80-85%. Η ανθεκτικότητα των κυψελών καυσίμου SOFCs εξαρτάται τόσο από την γεωμετρία όσο και από τις συνθήκες λειτουργίας. Σε εργαστηριακές και πιλοτικές δοκιμές, η διάρκεια ζωής που έχει επιτευχθεί φτάνει έως και τα 8 έτη, σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης, αλλά περισσότεροι από 50 on/off κύκλοι είναι δυνατό να προκαλέσουν ανεπανόρθωτη ζημιά στα κεραμικά υλικά των SOFCs λόγω των αναπτυσσόμενων θερμικών τάσεων [1,5,41-43].

2.3.6 Προοπτικές αγοράς των κυψελών καυσίμου

Οι σημαντικότερες παράμετροι που επηρεάζουν την εμπορευματοποίηση των κυψελών καυσίμου είναι το κόστος αγοράς και εγκατάστασης (αρχική πάγια επένδυση), το κόστος καυσίμου και άλλες λειτουργικές δαπάνες. Επίσης, ένα μεγάλο ποσοστό του αρχικού κόστους οφείλεται στις δαπάνες προ-επεξεργασίας του καυσίμου (αναμόρφωση, καθαρισμός κ.λπ.), στις διαδικασίες ελέγχου και αυτοματοποίησης των μονάδων και στη διαχείριση της παραγόμενης ισχύος. Παρόλα αυτά, εκτιμάται ότι η εισαγωγή οικονομιών κλίμακας (αυτοματοποιημένη παραγωγή) σε συνδυασμό με την αποκτηθείσα εμπειρία θα συμβάλουν στη μείωση του κόστους κατασκευής των κυψελών καυσίμου και συνεπώς στην ελάττωση της λιανικής τιμής πώλησης των συστημάτων αυτών. Επιπλέον, η ανάπτυξη νέων υλικών και καινοτόμων δομών ηλεκτροδίων που θα περιορίσουν τον όγκο των χρησιμοποιούμενων καταλυτών και θα αυξήσουν την ειδική επιφάνεια θα μπορέσουν να βελτιώσουν την παραγόμενη πυκνότητα ισχύος και κατά συνέπεια να κάνουν την τεχνολογία των κυψελών καυσίμου πιο ελκυστική για τις διεθνείς αγορές.

Επιπρόσθετα, αξίζει να επισημανθεί το γεγονός ότι η ανταγωνιστικότητα των κυψελών καυσίμου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το κόστος των συμβατικών συστημάτων μετατροπής ενέργειας. Λόγω των υψηλότερων αποδόσεών τους, οι κυψέλες καυσίμου δύνανται να παραμείνουν κατά 20-30 % ακριβότερες σε σχέση με άλλα συστήματα παραγωγής ισχύος και αυτή η διαφορά τείνει να αυξάνεται για τα μικρότερα συστήματα κυψελών καυσίμου. Ειδικά για μικρές εφαρμογές (μέχρι 5

kW), οι υψηλές τιμές της οικιακής ηλεκτρικής ενέργειας προβλέπεται να οδηγήσουν σε ένα κόστος κυψελών καυσίμου μέχρι και 2000 €/kW_e [3,30].

Τα βασικά χαρακτηριστικά της σημερινής τεχνολογίας των μικρών μονάδων (0,5-5 kW_e) κυψελών καυσίμου τύπου PEM, SOFC, AFC και PAFC, για σταθερές εφαρμογές αποτυπώνονται στον Πίνακα 2.3. Η απόδοση των διατάξεων αυτών αναφέρεται στις ηλεκτρικές απώλειες του συστήματος των κυψελών καυσίμου (ανεμιστήρες, αντλίες, συστήματα ελέγχου) και της μονάδας διαχείρισης της παραγόμενης ισχύος (μετασχηματιστής, μετατροπέας), ενώ η συνολική απόδοση αναφέρεται στη συμπαράγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας. Οι εκτιμήσεις για το κόστος αναφέρονται σε συστήματα κυψελών καυσίμου μαζικής παραγωγής σύμφωνα με τις σημερινές τεχνολογίες αιχμής. Η τρέχουσα λιανική τιμή των συστημάτων κυψελών καυσίμου κυμαίνεται μεταξύ 10.000–100.000 €/kW_e [23].

Πίνακας 2.3. Αποδόσεις και κόστος κυψελών καυσίμου τύπου PEFC, SOFC, PAFC και AFC, μέχρι 5 kW [23].

	PEFC	SOFC	PAFC	AFC
Δυναμικό λειτουργίας, V	0,59 – 0,73	0,63 – 0,75	0,64 – 0,72	0,64 – 0,82
Πυκνότητα ρεύματος λειτουργίας, A/cm ²	0,40 – 0,90	0,32 – 0,67	0,16 – 0,31	0,09 – 0,24
Πυκνότητα ισχύος, W/cm ²	0,27 – 0,56	0,22 – 0,46	0,11 – 0,21	0,06 – 0,18
Απόδοση συστοιχίας, % HHV	36,5 – 50,0	42,0 – 64,5	40,5 – 54,5	42,5 – 49,5
Απόδοση συστήματος, % HHV	23,0 – 31,5	27,0 – 41,5	26,0 – 35,0	27,0 – 32,0
Συνολική απόδοση, % HHV	63,5 – 81,5	67,0 – 71,0	74,0 – 87,0	~ 87,0
Διάρκεια ζωής, kh	7 – 21	15 – 59	30 – 53	4 – 10
Διάρκεια ζωής, έτη	0,7 – 2,4	1,7 – 6,7	3,5 – 6,1	0,5 – 0,9
Απενεργοποίηση, mV/έτος	13,1 – 74,5	28,0 – 73,6	14,9 – 39,4	78,8 – 254,0
Απενεργοποίηση, %/έτος	2 – 11	4 – 10	2 – 6	11 – 35
Κόστος συστοιχίας, €/kW _e	300 – 900	300 – 600		150 – 600
Κόστος συστήματος, €/kW _e	530 – 1130	680 – 1080	2500 – 5000	325 – 825
Λιανική τιμή, €/kW (στόχος)	220 – 440	510 – 970	660 – 1100	120 – 230

Με βάση όσα αναπτύχθηκαν στις προηγούμενες ενότητες περιγράφοντας τα διάφορα ήδη κυψελών καυσίμου, στην παρούσα διδακτορική διατριβή επιλέχθηκε να μελετηθούν οι κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFCs) καθώς παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα, ανάμεσα στα βασικότερα εκ των οποίων συγκαταλέγεται (i) η ευελιξία στην τροφοδοσία του καυσίμου, επιτρέποντας τη χρήση, εκτός του

υδρογόνου, εμπορικά διαθέσιμων καυσίμων όπως το φυσικό αέριο αλλά και καυσίμων προερχόμενα από διεργασίες αξιοποίησης της βιομάζας όπως το βιοαέριο και (ii) η δυνατότητα συμπαραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας.

2.4 Ανασκόπηση διεθνούς βιβλιογραφίας για μελέτες προσομοίωσης σε SOFCs

Στην υφιστάμενη σχετική βιβλιογραφία υπάρχουν πολλές μελέτες που προσπαθούν να περιγράψουν και να ερμηνεύσουν τη συμπεριφορά των κυψελών καυσίμου στερεού οξειδίου μέσω της μαθηματικής προσομοίωσης. Όλες αυτές οι μελέτες έχουν περιγραφεί σε σχετικές εργασίες ανασκόπησης κατά το παρελθόν [44-47]. Οι προσεγγίσεις αυτές πραγματοποιούνται τόσο σε μικροσκοπικό (προσομοιώσεις σε 1 ή 2 διαστάσεις – 2D) όσο και σε μακροσκοπικό επίπεδο (συνήθως 2D ή 3D). Στόχος των εργασιών της πρώτης κατηγορίας είναι η μελέτη της μικροσκοπικής συμπεριφοράς της διάταξης ανόδου-καθόδου-ηλεκτρολύτη (positive-electrolyte-negative, PEN) εστιάζοντας στα ηλεκτροχημικά φαινόμενα, στη μικροδομή και στους μηχανισμούς διάχυσης, προσρόφησης και μεταφοράς φορτίων στις διεπιφάνειες. Από την άλλη πλευρά, οι μακροσκοπικές προσομοιώσεις στοχεύουν στη μελέτη και ερμηνεία της γενικότερης λειτουργίας και απόδοσης της κυψέλης καυσίμου εξετάζοντας διάφορες γεωμετρίες, την κατεύθυνση ροής καυσίμου και οξειδωτικού στους θαλάμους της ανόδου και καθόδου, τις υπερτάσεις (ωμικές απώλειες κτλ.), αλλά και λειτουργικές παραμέτρους όπως η ταχύτητα, η πίεση και η θερμοκρασία. Οι προσεγγίσεις αυτές εφαρμόζονται τόσο σε μοναδιαίες κυψέλες καυσίμου όσο και σε συστοιχίες SOFC.

2.4.1 Μικροσκοπικές προσομοιώσεις κυψελών καυσίμου τύπου SOFC

Στην πρώτη κατηγορία, λαμβάνοντας υπόψη ότι η μικροδομή της διάταξης ανόδου-καθόδου-ηλεκτρολύτη επιδρά στη συνολική απόδοση οι Costamagna et al. [48] δημιούργησαν ένα θεωρητικό μονοδιάστατο μοντέλο, εκτιμώντας τη μεταφορά ηλεκτρονίων και ιόντων μαζί με τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Εξέτασαν την επίδραση της μορφολογίας στην ηλεκτρική αντίσταση και την αντίστοιχη επίδραση του πάχους των ηλεκτροδίων στην απόδοση της κυψέλης καυσίμου. Σε περαιτέρω εργασία τους στο ίδιο έτος [49], παρουσίασαν προτάσεις για περαιτέρω

βελτιστοποίηση αυτών των διατάξεων. Οι Virkar et al. [50] επιχείρησαν την μελέτη της υπέρτασης συγκέντρωσης και ενεργοποίησης, οι οποίες θεώρησαν ότι είναι οι σημαντικότερες απώλειες στο ηλεκτρόδιο της ανόδου. Σημείωσαν ότι η βελτιστοποίηση της μικροδομής και των χαρακτηριστικών της ανόδου συντελεί στη μείωση των υπερτάσεων. Ο Sunde [51] βασιζόμενος σε πειραματικά αποτελέσματα, επικεντρώθηκε στη μελέτη της σύνθετης μορφολογίας των ηλεκτροδίων στα SOFCs μέσω ανασκόπησης τριών μαθηματικών προσεγγίσεων. Κατέληξε ότι η προσέγγιση Monte Carlo είναι ευνοϊκότερη από το μοντέλο λεπτού-υμενίου (thin-film model) και τη μακροσκοπική θεωρία του πορώδους ηλεκτροδίου, αν και τα αποτελέσματα της τελευταίας συμφωνούν σε ικανοποιητικό βαθμό με τις προσεγγίσεις Monte Carlo. Αργότερα, οι Chan et al. [52] προσάρμοσαν το μοντέλο των Costamagna et al. [48] για να μελετήσουν την επίδραση των υπερτάσεων (υπέρταση ενεργοποίησης, συγκέντρωσης και ωμικές απώλειες) στο ηλεκτρόδιο της ανόδου λαμβάνοντας υπόψη τη μοριακή και τη διάχυση Knudsen. Κατέληξαν στο ότι η υπέρταση ελαχιστοποιείται για ένα συγκεκριμένο μέγεθος σωματιδίων και ότι υπάρχει ισχυρή συσχέτιση μεταξύ του μεγέθους των σωματιδίων και του πάχους της ανόδου. Ταυτόχρονα επισημάνθηκε ότι η υπέρταση επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από τη συγκέντρωση του υδρογόνου.

Βασιζόμενοι στις παραδοχές που έγιναν σε μια κυψέλη καυσίμου SOFC με ενισχυμένη άνοδο από τους Yakabe et al. [53], οι Suwanwarangkul et al. [54] δημιούργησαν ένα μονοδιάστατο μοντέλο SOFC για να υπολογίσουν την υπέρταση συγκέντρωσης. Χρησιμοποιώντας διάφορα μοντέλα μεταφοράς μάζας, όπως το μοντέλο Fick, το μοντέλο dusty-gas και το μοντέλο Stefan - Maxwell κατέληξαν στο ότι το μοντέλο dusty-gas αν και έχει πιο απαιτητική αριθμητική λύση είναι το καταλληλότερο για την προσομοίωση φαινομένων μεταφοράς στις ανόδους των SOFC. Παράλληλα, οι Achmann et al. [55] εστίασαν στη μαθηματική προσομοίωση των φαινομένων μεταφοράς μάζας και θερμότητας σε μια κυψέλη καυσίμου δύο διαστάσεων με ενισχυμένο υπόστρωμα είτε για την άνοδο είτε για την κάθοδο. Χρησιμοποίησαν το μοντέλο πόρων μέσης μεταφοράς (mean transport pore model, MTPM) για να περιγράψουν τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας στα πορώδη ηλεκτρόδια, το οποίο θεωρήθηκε ότι πλεονεκτεί έναντι της προσέγγισης που προτάθηκε από τους Yakabe et al. [53].

Επιπρόσθετα, οι Chan et al. [56] λαμβάνοντας υπόψη τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και τη μικροδομή του ηλεκτροδίου της καθόδου εξέτασαν την υπέρταση στην κάθοδο σε διάφορες συνθήκες λειτουργίας. Συμπέραναν ότι το μέγεθος των σωματιδίων διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην υπέρταση της καθόδου, σε συμφωνία με πειραματικά αποτελέσματα και πρότειναν τη χρήση του για το σχεδιασμό βελτιωμένων καθοδικών ηλεκτροδίων υψηλών αποδόσεων. Επιμένοντας στις καθόδους των SOFCs, οι Deseure et al. [57] ανέπτυξαν ένα μονοδιάστατο μοντέλο που λαμβάνει υπόψη τη μικροδομή του ηλεκτροδίου της καθόδου καθώς και τις διεργασίες που πραγματοποιούνται στην επιφάνειά του (προσρόφηση οξυγόνου, αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου, φαινόμενα μεταφοράς μάζας και φορτίου – ιόντων και ηλεκτρονίων). Το ηλεκτρόδιο θεωρήθηκε ότι αποτελείται από μείγμα σφαιρικών σωματιδίων ίδιας διαμέτρου, τα οποία άγουν είτε ιόντα είτε ηλεκτρόνια και ορίστηκαν τα βασικότερα χαρακτηριστικά της μικροδομής του, δηλαδή το πορώδες, η διάμετρος των σωματιδίων και το κλάσμα όγκου της YSZ. Σημείωσαν ότι το βέλτιστο πορώδες προσεγγίζει την τιμή του 0,3, ενώ η βαθμιαία αύξηση του δεν επηρεάζει τον ρυθμό της ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Από την άλλη, η γραμμική διακύμανση του πορώδους στο ηλεκτρόδιο της ανόδου (graded electrode) βελτιώνει την απόδοση μειώνοντας τις ωμικές απώλειες.

Οι Shi et al. [58] ανέπτυξαν ένα ισο-θερμοκρασιακό δισδιάστατο μοντέλο σε μια κυψέλη καυσίμου SOFC ενδιάμεσης θερμοκρασίας. Μελέτησαν ξεχωριστά τις υπερτάσεις που αναπτύσσονται σε κάθε στοιχείο του ηλεκτροχημικού κελιού (άνοδο/κάθοδος/ηλεκτρολύτης) και πιστοποίησαν το μοντέλο τους ρυθμίζοντας ορισμένες παραμέτρους. Σε μετέπειτα εργασία τους [59], επιχείρησαν την περαιτέρω πιστοποίηση του μοντέλου τους σε διάφορες συνθήκες λειτουργίας (μεταβάλλοντας τις συστάσεις καυσίμου και οξειδωτικού, τη θερμοκρασία κ.ά.) και διερεύνησαν την επίδραση των χαρακτηριστικών της διάταξης PEN στην απόδοση της κυψέλης. Οι Presvytes και Vayenas το 2007 [60] προσπαθώντας να περιγράψουν το μηχανισμό των αντιδράσεων της επιφανειακής διάχυσης δημιούργησαν ένα μοντέλο στο οποίο έλαβαν υπόψη ότι η ζώνη αντίδρασης επεκτείνεται κατά εκατοντάδες Å μέσα στην καταλυτική επιφάνεια του νικελίου και δεν περιορίζεται στο όριο των τριών φάσεων (TPB) του ηλεκτροδίου της ανόδου. Το μοντέλο τους εφαρμόστηκε σε διάφορες γεωμετρίες σωματιδίων, με βάση σφαιρίδια Ni και παρουσίασε καλή συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα.

2.4.2 Μακροσκοπικές προσομοιώσεις κυψελών καυσίμου τύπου SOFC

Εκτός από τα μικροσκοπικά μοντέλα που αναφέρθηκαν παραπάνω, ένας μεγάλος αριθμός θεωρητικών προσεγγίσεων αφιερώνεται στις μακροσκοπικές προσομοιώσεις. Μια από τις πρώτες δουλειές στην μοντελοποίηση των SOFCs πραγματοποιήθηκε από τους Debenedetti και Vayenas [61], οι οποίοι προσομοίωσαν μια μοναδιαία κυψέλη καυσίμου ως ένα στερεό ηλεκτροκαταλυτικό αντιδραστήρα. Αργότερα, ο Vayenas et al. [62] συνέχισαν με ένα διδιάστατο μοντέλο ώστε να προβλεφθούν οι διακυμάνσεις κρίσιμων παραμέτρων στο εσωτερικό της κυψέλης και να ξεπεραστούν οι περιορισμοί της μιας διάστασης. Δημιούργησαν μια μονολιθική κυψέλη καυσίμου δύο διαστάσεων λαμβάνοντας υπόψη την μεταφορά των ιόντων οξυγόνου μέσω του καταλυτικού στρώματος.

Οι Achenbach et al. [63], παρουσίασαν μια δυναμική μαθηματική προσομοίωση σε μια κυψέλη καυσίμου SOFC επίπεδης γεωμετρίας και μελέτησαν την επίδραση της παροχής στη θερμοκρασία και στην κατανομή της πυκνότητας ρεύματος, θεωρώντας ότι η εσωτερική αναμόρφωση του μεθανίου και η αντίδραση μετατόπισης της ισορροπίας του υδραερίου βρίσκονταν σε ισορροπία. Παρατήρησαν ότι οι μεγαλύτερες θερμοκρασιακές κλίσεις παρατηρούνται στην περίπτωση της διασταυρούμενη ροής, ενώ η υψηλότερη απόδοση επιτυγχάνεται σε τροφοδοσία κατά αντιροή. Ένα χρόνο αργότερα, οι Bessette et al. [64] πρότειναν ένα τρισδιάστατο μοντέλο για μια κυψέλη καυσίμου κυλινδρικής γεωμετρίας και διαπίστωσαν ικανοποιητική προσέγγιση των πειραματικών αποτελεσμάτων τόσο στη θερμοκρασία όσο και στο παραγόμενο ρεύμα. Οι Ferguson et al. [65], δημιούργησαν έναν ευέλικτο μαθηματικό κώδικα για την προσομοίωση κυψελών καυσίμου SOFC και συστοιχιών τους, ο οποίος είναι εφαρμόσιμος σε διάφορες γεωμετρίες. Βασιζόμενος στη γλώσσα προγραμματισμού C και στη μέθοδο των πεπερασμένων όγκων, επιτρέπει τον υπολογισμό του δυναμικού λειτουργίας, της θερμοκρασίας στους θαλάμους των αερίων και της συγκέντρωσης των χημικών ειδών. Για την πιστοποίηση του προτεινόμενου κώδικα χρησιμοποιήθηκαν αποτελέσματα της βιβλιογραφίας και αποδείχθηκε καλή συμφωνία για τη βασική περίπτωση της τροφοδοσίας με υδρογόνο. Οι συγγραφείς διαπίστωσαν ότι οι ωμικές απώλειες είναι μικρότερες στην περίπτωση της κυλινδρικής γεωμετρίας και εξετάζοντας τον τρόπο τροφοδοσίας του καυσίμου και του οξειδωτικού (ομοροή, αντιροή ή διασταυρούμενη ροή) διαπίστωσαν ότι στην

επίπεδης γεωμετρίας κυψέλη καυσίμου ιδανικότερη είναι η τροφοδοσία κατά αντιροή.

Ο Costamagna [66] το 1997 πρότεινε μια νέα διάταξη κυψέλης καυσίμου - επίπεδης γεωμετρίας και ορθογωνικής διατομής - με ενσωματωμένο προθερμαντήρα αέρα, ώστε να μειωθεί η ανάγκη για υψηλή παροχή αέρα και αυξημένη θερμοκρασία εισόδου. Με τις δυσδιάστατες δυναμικές προσομοιώσεις μπόρεσε να προβλέψει την παραγόμενη πυκνότητα ισχύος καθώς επίσης την πυκνότητα ρεύματος. Παράλληλα υπολογίστηκε η θερμοκρασία και επισημάνθηκαν τα οφέλη της ομοιόμορφης θερμοκρασιακής κατανομής. Ένα χρόνο αργότερα οι Costamagna και Honegger [67] επέκτειναν την παραπάνω δουλειά εξετάζοντας κυψέλες καυσίμου κυκλικής διατομής που λειτουργούν και αυτές με υψηλούς συντελεστές χρησιμοποίησης.

Επιπλέον, οι Lehnert et al. [68] ανέπτυξαν ένα μονοδιάστατο μοντέλο αναλύοντας τη μεταφορά των αερίων στην πορώδη άνοδο βασιζόμενοι σε τρεις μικροσκοπικές παραμέτρους: το πορώδες, το δαιδαλώδες και τη μέση διάμετρο των πόρων. Κατέληξαν ότι στην κυψέλη καυσίμου εσωτερικής αναμόρφωσης που μελέτησαν, ο λόγος πορώδους προς δαιδαλώδες είναι αυτός που επηρεάζει τη μετατροπή του μεθανίου και συνεπώς μπορεί να συμβάλει στη μείωση των θερμικών τάσεων στην είσοδο που μπορεί να οδηγήσουν σε μηχανική αστοχία των υλικών. Οι Yakabe et al. [69] μελέτησαν δυαδικά συστήματα H_2-H_2O και $CO-CO_2$ αλλά και αναμορφωμένο μείγμα μεθανίου σε μια μοναδιαία κυψέλη όπου έλυσαν τις σχετικές εξισώσεις χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των πεπερασμένων όγκων και θεωρώντας ότι η ροή των αερίων στην πορώδη άνοδο ακολουθεί το νόμο του Darcy. Σημείωσαν ότι η αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου συμβάλλει αποτελεσματικά στη μείωση της υπέρτασης συγκέντρωσης. Επίσης, οι Yakabe et al. [53] επιμένοντας στα SOFCs εσωτερικής αναμόρφωσης μελέτησαν σε άλλη εργασία τους τη μεταφορά μάζας και θερμότητας σε συνδυασμό με τις χημικές αντιδράσεις στις περιπτώσεις όπου η ροή καυσίμου και οξειδωτικού στις διπολικές πλάκες πραγματοποιείται σε ομοροή και σε αντιροή. Στόχος της εργασίας ήταν η εκτίμηση των αναπτυσσόμενων θερμικών τάσεων στον ηλεκτρολύτη και στην ηλεκτρική διασύνδεση. Διαπιστώθηκε ότι η εσωτερική αναμόρφωση του μεθανίου προκαλεί απότομη πτώση της θερμοκρασίας κοντά στην είσοδο της κυψέλης και κατά συνέπεια την ανάπτυξη ισχυρών εσωτερικών θερμικών τάσεων στον ηλεκτρολύτη. Επίσης, σημειώθηκε ότι η περίπτωση της ομοροής είναι ευνοϊκότερη για τη μείωση των μεγάλων κλίσεων της

θερμοκρασίας και την ασφαλέστερη λειτουργία της κυψέλης. Το μοντέλο των Aguir et al. [70] ερευνά τη σύζευξη της ενδόθερμης αντίδρασης εσωτερικής αναμόρφωσης με ατμό και των εξώθερμων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων σε διάφορες συνθήκες λειτουργίας. Για την αντιμετώπιση της τοπικής πτώσης της θερμοκρασίας κοντά στην είσοδο πρότειναν την αύξηση της πίεσης αλλά και τη χρήση καταλυτών που μειώνουν το ρυθμό της εσωτερικής αναμόρφωσης.

Το ίδιο έτος οι Racknagle et al. [71] δημιούργησαν ένα υπολογιστικό μοντέλο χρησιμοποιώντας το εμπορικό λογισμικό STAR-CD. Η κυψέλη καυσίμου SOFC τροφοδοτήθηκε με αναμορφωμένο μείγμα βενζίνης ($H_2/CO/H_2O/CO_2/N_2$) και για την καλύτερη θερμική σταθερότητα και συνοχή προτάθηκε η λειτουργία σε ομοροή. Οι Yakabe και Sakurai [72] με χρήση των πεπερασμένων όγκων μελέτησαν τη διαδρομή του ρεύματος στην κυψέλη λαμβάνοντας υπόψη τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της επίπεδης γεωμετρίας. Υπογράμμισαν την ύπαρξη διαγώνιου ηλεκτρικού ρεύματος στον ηλεκτρολύτη και στις ηλεκτρικές διασυνδέσεις. Η μεταφορά των χημικών ειδών στην πορώδη άνοδο λαμβάνοντας υπόψη το μοντέλο Stefan-Maxwell και τη διάχυση Knudsen ερευνήθηκε από τους Hussain et al. [73]. Αγνοώντας τη συνεισφορά του CO στο παραγόμενο ρεύμα και με τη θεώρηση ότι οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε ένα λεπτό στρώμα μέσα στην πορώδη άνοδο, παρά σε μια επιφάνεια (ως οριακή συνθήκη όπως ορίζονται συνήθως), υπολογίστηκαν τα κλάσματα μάζας των διαφόρων χημικών ειδών και η υπέρτασης συγκέντρωσης. Οι συγγραφείς παρατήρησαν ότι η αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου συνεισφέρει στη μείωση της υπέρτασης συγκέντρωσης αλλά θεωρήθηκε απαραίτητος ο υπολογισμός των συνολικών απωλειών (ωμικές και υπέρταση ενεργοποίησης) για την ακριβή εκτίμηση της απόδοσης της κυψέλης καυσίμου.

Παράλληλα, η τροφοδοσία του αερίου σύνθεσης εξετάστηκε από τους Suwanwarankul et al. [74] χρησιμοποιώντας ένα δισδιάστατο ισοθερμοκρασιακό μοντέλο και λαμβάνοντας υπόψη την αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου και τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις τόσο του υδρογόνου όσο και του μονοξειδίου του άνθρακα. Πραγματοποιήθηκε θερμοδυναμική μελέτη εναπόθεσης άνθρακα και επιχειρήθηκε η πιστοποίηση του μοντέλου με πειραματικές μετρήσεις όπου και διαπιστώθηκε ικανοποιητική συμφωνία σε λειτουργία στους 900 °C. Ταυτόχρονα, υπογραμμίστηκε ότι η εναπόθεση άνθρακα ευθύνεται για τις μειωμένες αποδόσεις των κυψελών SOFC. Επιπρόσθετα, οι εργασίες των Paloukis και Neophytides [75]

και Zhu et al. [76] μελετούν τη συμπαράγωγή αερίου σύνθεσης και ηλεκτρικής ενέργειας σε SOFCs χημικής συμπαράγωγής. Οι Paloukis και Neophytides [75], λαμβάνοντας υπόψη την ηλεκτροχημική οξείδωση του μεθανίου, κατάφεραν να αυξήσουν τη συνολική απόδοση σε μια τέτοια μονάδα συμπαράγωγής τροφοδοτούμενη με μεθάνιο αναστρέφοντας περιοδικά μέρος της παροχής καυσίμου (<2,5% CH₄) μέσω του αντιδραστήρα στο ρεύμα του οξειδωτικού (αυτόθερμη λειτουργία). Από την άλλη πλευρά, οι Zhu et al. [76] προσπάθησαν, μέσω των προσομοιώσεων τους σε μοναδιαίες κυψέλες καυσίμου τύπου SOFC σε μορφή δισκίου (button cell SOFC), να βάλουν τις βάσεις για να επιτευχθεί κλιμάκωση της διεργασίας (scale up), από το πείραμα σε πιο πραγματικές διατάξεις και συστήματα. Επίσης, επιβάλλοντας υψηλές παροχές στην είσοδο επεδίωξαν την μερική ηλεκτροχημική οξείδωση του μεθανίου και την παραγωγή αερίου σύνθεσης και διερεύνησαν τη χρήση τεχνικών για τον περιορισμό της εναπόθεσης άνθρακα στο ηλεκτρόδιο της πορώδους ανόδου (Ni-YSZ).

Από τους Argino και Massaroti [77] εφαρμόστηκε ένας αλγόριθμος που χρησιμοποιεί πεπερασμένα στοιχεία για την προσομοίωση των φαινομένων μεταφοράς σε μια κυψέλη καυσίμου SOFC. Εξετάστηκε η επίδραση της ταχύτητας του καυσίμου στην είσοδο και της πυκνότητας ρεύματος στην απόδοση. Επίσης, δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στις αναπτυσσόμενες υπερτάσεις. Οι Suzuki et al. [78] μελέτησαν μια κυψέλη καυσίμου SOFC πεπλατυσμένων αγωγών (flat tube) τροφοδοτούμενη με μεθάνιο, η διάταξη της οποίας προσεγγίζει την επίπεδη γεωμετρία. Υποστήριξαν ότι για τη συγκεκριμένη γεωμετρία, σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος, η υπέρταση συγκέντρωσης και ενεργοποίησης περιορίζονται λόγω καλύτερης διάχυσης των αντιδρώντων στα πλευρικά τμήματα της ανόδου. Ταυτόχρονα, εκτός από το τρισδιάστατο μοντέλο, δημιούργησαν και έναν πιο απλοποιημένο υπολογιστικό κώδικα, ο οποίος μπορεί να εφαρμοστεί σε πολύπλοκες γεωμετρίες για τον υπολογισμό της τάσης λειτουργίας, της θερμοκρασίας και της πυκνότητας ρεύματος μειώνοντας τον απαιτούμενο υπολογιστικό κόστος. Επίσης, οι Hussain et al. [79] επικεντρώθηκαν στη μελέτη μιας κυψέλης καυσίμου SOFC, η οποία τροφοδοτήθηκε με διάφορα μείγματα καυσίμου. Στις δισδιάστατες προσομοιώσεις, θεώρησαν ότι η άνοδος αποτελείται από δυο ξεχωριστές περιοχές, δηλαδή την περιοχή της αντίδρασης (reaction zone layer), όπου πραγματοποιούνται οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις και την περιοχή υποστήριξης/ενίσχυσης (backing layer),

η πορώδης δομή της οποίας επιτρέπει τη ροή των αντιδρώντων/προϊόντων της καύσης από την περιοχή αντίδρασης. Υπογράμμισαν ότι σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος η υπέρταση της ανόδου εμφανίζει τις υψηλότερες τιμές και είναι καθοριστική για τις συνολικές απώλειες στην κυψέλη καυσίμου.

Συνοψίζοντας, διαπιστώνεται ότι τις τελευταίες δεκαετίες έχει καταβληθεί ιδιαίτερη προσπάθεια στη μελέτη διατάξεων με υψηλότερες αποδόσεις συγκριτικά με τα συμβατικά συστήματα παραγωγής ενέργειας. Η έρευνα στα SOFCs έχει επικεντρωθεί στην κατανόηση και ερμηνεία της συμπεριφοράς τους και στην ανάπτυξη/βελτιστοποίηση των χαρακτηριστικών τους με απώτερο στόχο την επιτυχή εμπορευματοποίηση τους και τη διείσδυση τους στις αγορές ενέργειας. Προς την κατεύθυνση αυτή έχουν πραγματοποιηθεί μαθηματικές προσομοιώσεις κυψελών καυσίμου σε 1-, 2-, ή και 3- διαστάσεις, οι οποίες επικεντρώνονται στην τροφοδοσία H_2 ή στις κυψέλες αναμόρφωσης. Αιχμή στο ερευνητικό πεδίο θεωρείται ο συνδυασμός υπολογιστικής ρευστοδυναμικής με προσομοίωση των ηλεκτροχημικών καύσεων. Παρόλα αυτά, υπάρχουν ακόμη αρκετά προβλήματα τα οποία χρίζουν άμεσης αντιμετώπισης όπως οι θερμοκρασιακές διακυμάνσεις στο εσωτερικό της κυψέλης, η εναπόθεση άνθρακα στο ανοδικό ηλεκτρόδιο κ.ά..

Στοχεύοντας λοιπόν στη συνολική κατανόηση και ερμηνεία των φυσικοχημικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα σε μια κυψέλη καυσίμου SOFC, η παρούσα διατριβή επικεντρώθηκε στη μακροσκοπική μελέτη μιας κυψέλης καυσίμου SOFC επίπεδης γεωμετρίας και επιχείρησε να καλύψει κενά που εντοπίστηκαν στη διεθνή βιβλιογραφία. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η πλειοψηφία των εργασιών στη βιβλιογραφία, αναφορικά με τις κυψέλες καυσίμου SOFC, επικεντρώνεται στην τροφοδοσία υδρογόνου ή μεθανίου, η εργασία που αναπτύχθηκε στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής εξετάζει επιπρόσθετα την τροφοδοσία του βιοαερίου. Επισημαίνεται ότι οι μικρές ποσότητες μεθανίου που εμπεριέχονται στο βιοαέριο καθιστούν δύσκολη την τροφοδοσία του σε συμβατικές μηχανές, αλλά η άμεση τροφοδοσία του στα SOFCs δύναται να συμβάλει στην αποκεντρωμένη χρήση επιτυγχάνοντας υψηλές ηλεκτρικές αποδόσεις. Παράλληλα, σε συμφωνία με τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα της διεθνούς βιβλιογραφίας, στη διατριβή η ηλεκτρο-οξειδωση του CO θεωρείται ότι πραγματοποιείται παράλληλα με αυτή του H_2 σε αντίθεση με την πλειοψηφία συναφών εργασιών που συνήθως την αγνοούν. Ταυτόχρονα, μια συνήθης πρακτική που εφαρμόζεται στην προσομοίωση των SOFC

είναι να θεωρείται ότι οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε μια επιφάνεια (ορίζονται δηλαδή ως οριακή συνθήκη) και όχι σε όλο τον όγκο των ηλεκτροδίων (στην τριεπιφάνεια αέριας φάσης / καταλύτη / ηλεκτρολύτη) όπως συμβαίνει στην παρούσα εργασία. Ακόμη, οι προσομοιώσεις που έλαβαν χώρα εδώ αφορούν σε κυψέλη καυσίμου τρισδιάστατης γεωμετρίας ώστε να ληφθεί υπόψη η συνεπίδραση των τριών διαστάσεων. Τέλος, μεγάλο μέρος της εργασίας αφιερώθηκε στις θερμοκρασιακές διακυμάνσεις θεωρώντας ιδιαίτερα σημαντική τη συνεισφορά τους στη συνολική απόδοση.

2.5 Βιβλιογραφία

- [1] US DOE, Fuel Cell Handbook, 7th Ed., EG&G Services Inc., West Virginia, USA (2004).
- [2] IEA, Prospects for hydrogen and fuel cells. IEA Publications (2005).
- [3] M. Pehnt and S. Ramesohl (2004), Fuel cells for distributed power: benefits, barriers and perspectives” An Activity of World Fuel Cell Council, Available from: <http://assets.panda.org/downloads/stationaryfuelcellsreport.pdf>.
- [4] W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger, Handbook of fuel cells: Fundamentals Technology and Applications, John Wiley & Sons Ltd. (2003).
- [5] J. Larminie and A. Dicks, Fuel cell systems explained, 2nd Ed., John Wiley & Sons Ltd., England (2003) ISBN: 0-470-84857-X.
- [6] S. Srinivasan, Fuel Cells: From fundamentals to applications. Springer Science & Business Media LLC (2006) ISBN: 0-387-25116-2.
- [7] D. Wilkinson and A. Steck (1997), General Progress in the Research of Solid Polymer Fuel Cell Technology at Ballard. Second International Symposium on New Materials for Fuel Cell and Modern Battery Systems, Montreal, Quebec, Canada.
- [8] T. Ralph, Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Progress in Cost Reduction of the Key Components. Platinum Metals Review 41 (1997) 102-113.
- [9] J. Zhang, Z. Xie, J. Zhang, Y. Tang, C. Song, T. Navessin, Z. Shi, D. Song, H. Wang, D. Wilkinson, Z. Liu, S. Holdcroft, High temperature PEM fuel cells: Review, Journal of Power Sources 160 (2006) 872–891.

-
- [10] A. Collier, H. Wang, Z.X Yuan, J. Zhang, D. Wilkinson, Degradation of polymer electrolyte membranes, *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 1838–1854.
- [11] B. Smith, S. Sridhar, A. Khan, Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications-a review, *Journal of Membrane Science* 259 (2005) 10–26.
- [12] J.A. Asensio and P. Gomez-Romero, Recent developments on proton conducting Poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) membranes for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells, *Fuel Cells* 5 (2005) 336-343.
- [13] Ernst W, (2000). PEM Technology Development at Plug Power. 2000 Fuel Cell Seminar Program and Abstracts, Portland Oregon.
- [14] H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner, Activity Benchmarks and Requirements for Pt, Pt-alloy and non-Pt Oxygen Reduction Catalysts for PEMFCs, *Applied Catalysis B: Environmental* 56 (2005) 9-35.
- [15] I. Staffell, Review of PEM fuel cell performance (2007), Available from: http://www.fuelcells.bham.ac.uk/documents/Review_of_PEMFC.pdf.
- [16] J. Srmivasan, O.A. Velev, A. Parthasarathy, D.J. Manko, A.J. Appleby, High Energy Efficiency and High Power Density Proton Exchange Membrane Fuel Cells - Electrode Kinetics and Mass Transport, *Journal of Power Sources* 36 (1991) 299-320.
- [17] S.D. Knights, K.M. Colbow, J. St-Pierre, D.P. Wilkinson, Aging Mechanisms and Lifetime of PEFC and DMFC, *Journal of Power Sources* 127 (2004) 127-134.
- [18] T.A. Zawodzinski, T.A. Springer, F. Uribe, S. Gottesfeld, Characterization of Polymer Electrolytes for Fuel Cell applications, *Solid State Ionics* 60 (1993) 199-211.
- [19] E. Gulzow, M. Schulze, N. Wagner, T. Kaz, R. Reissner, G. Steinhilber, A. Schneider, Dry layer preparation and characterization of polymer electrolyte fuel cell components *Journal of Power Sources* 86 (2000) 352-362.
- [20] D. Wilkinson and A. Steck, "General Progress in the Research of Solid Polymer Fuel Cell Technology at Ballard," *Proceedings of the Second International Symposium on New Materials for Fuel Cell and Modern Battery Systems*, Montreal, Quebec, Canada, July 6-10, (1997) pp. 266-285.

-
- [21] P. Gouérec, L. Poletto, J. Denizot, E. Sanchez-Cortezon, J.H. Miners, The evolution of the performance of alkaline fuel cells with circulating electrolyte. *Journal of Power Sources* 129 (2004) 193-204.
- [22] G.F. McLean, T. Niet, S. Prince-Richard, N. Djilali, An assessment of alkaline fuel cell technology, *International Journal of Hydrogen Energy* 27 (2002) 507-526.
- [23] F. Bidault, D.J.L. Brett, P.H. Middleton, N.P. Brandon, Review of gas diffusion cathodes for alkaline fuel cells, *Journal of Power Sources* 187 (2009) 39–48.
- [24] I. Staffell, R. Green, K. Kendall, Cost targets for domestic fuel cell CHP, *Journal of Power Sources* 81 (2007) 339-349.
- [25] E. Gülzow and M. Schulze, Long-term operation of AFC electrodes with CO₂ containing gases, *Journal of Power Sources* 127 (2004) 243-251.
- [26] T. Hejze, J.O. Besenhard, K. Kordesch, M. Cifrain, R.R. Aronsson, Current status of combined systems using alkaline fuel cells and ammonia as a hydrogen carrier, *Journal of Power Sources* 176 (2008) 490–493.
- [27] I. Staffell. Performance review of Alkaline Fuel Cell (2007), Available from: http://wogone.com/iq/fuelcells/W1P1v1-Review_of_PAFC_Performance.pdf.
- [28] E. DeGeeter, M. Mangan, S. Spaepen, W. Stinissen, G. Vennekens, Alkaline fuel cells for road traction, *Journal of Power Sources* 80 (1999) 207-212.
- [29] N. Sammes, R. Bove, K. Stahl, Phosphoric acid fuel cells: Fundamentals and applications, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 8 (2004) 372-378.
- [30] A. Hawkes and M. Leach, Solid oxide fuel cell systems for residential micro-combined heat and power in the UK: Key economic drivers, *Journal of Power Sources* 149 (2005) 72-83.
- [31] K. Alanne, A. Saari, V.I. Ugursal, J. Good, The financial viability of an SOFC cogeneration system in single-family dwellings, *Journal of Power Sources* 158(1) (2006) 403-416.
- [32] M. Ghouse, H. Abaoud, A. Al-Boeiz, Operational experience of a 1 kW PAFC stack, *Applied Energy*, 65 (2000) 303-314.
- [33] J.C. Yang, Y.S. Park, S.H. Seo, H.J. Lee, J.S. Noh, Development of a 50 kW PAFC power generation system, *Journal of Power Sources* 106 (2002) 68-75.
- [34] A.J. Appleby, Issues in fuel cell commercialization, *Journal of Power Sources* 58 (1996) 153-176.

-
- [35] D.T. Chin, P.D. Howard, Hydrogen sulfide poisoning of platinum anode in Phosphoric Acid Fuel Cell electrolyte, *Journal of the Electrochemical Society* 133 (1986) 2447-2450.
- [36] C. Yuh, J. Colpetzer, K. Dickson, M. Farooque, G. Xu, Carbonate Fuel Cell Materials, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 15 (2006) 457-462.
- [37] M. Farooque and H. Maru, Carbonate Fuel cells: Milliwatts to megawatts, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 827–834.
- [38] S.M. Haile, Fuel cell materials and components, *Acta Materialia* 51 (2003) 5981–6000.
- [39] Y. Matsuzaki and I. Yasuda, The poisoning effect of sulfur-containing impurity gas on a SOFC anode: Part I. Dependence on temperature, time, and impurity concentration, *Solid State Ionics* 132 (2000) 261-269.
- [40] J.W. Fergus, Oxide anode materials for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics* 177 (2006) 1529–1541.
- [41] M.C. Williams, J.P. Strakey, S.C. Singhal, U.S. distributed generation fuel cell program, *Journal of Power Sources* 131 (2004) 79-85.
- [42] W. Bujalski, C.M. Dikwal, K. Kendall, Cycling of three solid oxide fuel cell types, *Journal of Power Sources* 171 (2007) 96-100.
- [43] F. Zink, Y. Lu, L. Schaefer, A solid oxide fuel cell system for buildings, *Energy Conversion and Management* 48 (2007) 809–818.
- [44] S. Kakaç, A. Pramuanjaroenkij, X.Y. Zhou, A review of numerical modeling of solid oxide fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 761-786.
- [45] Q.-A. Huang, R. Hui, B. Wang, J. Zhang, A review of AC impedance modeling and validation in SOFC diagnosis, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 8144-8164.
- [46] C.-Y. Wang, Fundamental Models for Fuel Cell Engineering, *Chemical Reviews* 104 (2004) 4724-4766.
- [47] C. Ozgur Colpan, I. Dincer, F. Hamdullahpur, A review on macro-level modeling of planar solid oxide fuel cells, *International Journal of Energy Research* 32 (2008) 336-355.
- [48] P. Costamagna, P. Costa, V. Antonucci, Micro-modelling of solid oxide fuel cell electrodes, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 375-394.

- [49] P. Costamagna, P. Costa, E. Arato, Some more considerations on the optimization of cermets solid oxide fuel cell electrodes, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 967-972.
- [50] A.V. Virkar, J. Chen, C.W. Tanner, J-W Kim, The role of electrode microstructure on activation and concentration polarizations in solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics* 131 (2000) 189–198.
- [51] S. Sunde, Simulations of Composite Electrodes in Fuel Cells, *Journal of Electroceramics* 5 (2000) 153-182.
- [52] S. H. Chan and Z.T. Xia, Anode micro model of solid oxide fuel cell, *Journal of the Electrochemical Society* 148 (2001) A388-A394.
- [53] H. Yakabe, T. Ogiwara, M. Hishinuma, I Yasuda, 3-D model calculation for planar SOFC, *Journal of Power Sources* 102 (2001) 144-154.
- [54] 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, *Journal of Power Sources* 122 (2003) 9-18.
- [55] T. Ackmann, L.G.J. de Haart, W. Lehnert, D. Stolten, Modeling of mass and heat transport in planar substrate type SOFCs, *Journal of the Electrochemical Society* 150 (2003) A783-A789.
- [56] S.H. Chan, X.J. Chen, K.A. Khor, Cathode micromodel of solid oxide fuel cell, *Journal of the Electrochemical Society* 151 (2004) A164-A172.
- [57] J. Deseure, Y. Bultel, L. Dessemond, E. Siebert, Theoretical optimisation of a SOFC composite cathode, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 2037–2046.
- [58] Y. Shi, N. Cai, C. Li, C. Bao, E. Croiset, J. Qian, Q. Hu, S. Wang, Modeling of an anode-supported Ni–YSZ|Ni–ScSZ|ScSZ|LSM–ScSZ multiple layers SOFC cell Part I. Experiments, model development and validation, *Journal of Power Sources* 172 (2007) 235-245.
- [59] Y. Shi, N. Cai, C. Li, C. Bao, E. Croiset, J. Qian, Q. Hu, S. Wang, Modeling of an anode-supported Ni-YSZ|Ni-ScSZ|ScSZ|LSM-ScSZ multiple layers SOFC cell, Part II. Simulations and discussion, *Journal of Power Sources* 172 (2007) 246–252.
- [60] D. Presvytes, and C.G. Vayenas, Mathematical modelling of the operation of SOFC Nickel-cermet anodes, *Ionics* 13 (2007) 9-18.

-
- [61] P.G. Debenedetti and C.G. Vayenas, Steady-state analysis of high temperature fuel cells, *Chemical Engineering Science* 38 (1983) 1817-1829.
- [62] C.G. Vayenas, P.G. Debenedetti, I. Yentekakis, L.L. Hegedus, Cross-flow solid-state electrochemical reactors: a steady-state analysis, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 24 (1985) 316-324.
- [63] E. Achenbach, Three-dimensional and time-dependent simulation of a planar solid oxide fuel cell stack, *Journal of Power Sources* 49 (1994) 333-348.
- [64] N.F. Bessette, W.J. Wepfer, J. Winnick, A mathematical model of a solid oxide fuel cell, *Journal of the Electrochemical Society* 142 (1995) 3792-3800.
- [65] J.R. Ferguson, J.M. Fiard, R. Herbin, Three-dimensional numerical simulation for various geometries of solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 58 (1996) 109-122.
- [66] P. Costamagna, The benefit of solid oxide fuel cells with integrated air pre-heater, *Journal of Power Sources* 69 (1997) 1-9.
- [67] P. Costamagna and K. Honegger, Modeling of solid oxide heat exchanger integrated stacks and simulation at high fuel utilization, *Journal of the Electrochemical Society* 145 (1998) 3995-4007.
- [68] W. Lehnert, J. Meusinger, F. Thom, Modeling of gas transport phenomena in SOFC anodes, *Journal of Power Sources* 87 (2000) 57-63.
- [69] H. Yakabe, M. Hishinuma, M. Uratani, Y. Matsuzaki, I. Yasuda, Evaluation and modelling of performance of anode-supported solid oxide fuel cell, *Journal of Power Sources*, 86 (2000) 423-431.
- [70] P. Aguiar, D. Chadwick, L. Kershenbaum, Modelling of an indirect internal reforming solid oxide fuel cell, *Chemical Engineering Science* 57 (2002) 1665-1677.
- [71] 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, *Journal of Power Sources* 113 (2003) 109-114.
- [72] H. Yakabe and T. Sakurai, 3D simulation on the current path in planar SOFCs, *Solid State Ionics* 174 (2004) 295-302.
- [73] M.M. Hussain, X. Li, I. Dincer, Mathematical modeling of transport phenomena in porous SOFC anodes, *International Journal of Thermal Sciences* 46 (2007) 48-56.

-
- [74] R. Suwanwarangkul, E. Croiset, E. Entchev, S. Charojrochkul, M.D. Pritzker, M.W. Fowler, P.L. Douglas, S. Chewathanakup, H. Mahaudom, Experimental and modeling study of solid oxide fuel cell operating with syngas fuel, *Journal of Power Sources* 161 (2006) 308–322.
- [75] F. Paloukis and S.G. Neophytides, Numerical simulation of methane fuelled cogenerative SOFCs for the production of synthesis gas and electrical energy, *Chemical Engineering Science* 62 (2007) 3868-3881.
- [76] H. Zhu, R.J. Kee, M.R. Pillai, S.A. Barnett, Modeling electrochemical partial oxidation of methane for cogeneration of electricity and syngas in solid-oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 183 (2008) 143-150.
- [77] F. Arpino and N. Massarotti, Numerical simulation of mass and energy transport phenomena in solid oxide fuel cells, *Energy* 34 (2008) 2033-2041.
- [78] M. Suzuki, N. Shikazono, K. Fukagata, N. Kasagi, Numerical analysis of coupled transport and reaction phenomena in an anode-supported flat-tube solid oxide fuel cell, *Journal of Power Sources* 180 (2008) 29-40.
- [79] M.M. Hussain, X. Li, I. Dincer, A general electrolyte-electrode-assembly model for the performance characteristics of planar anode-supported solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 189 (2009) 916-928.

3 Μαθηματικό υπόβαθρο

Στο κεφαλαίο αυτό αναπτύσσεται το μαθηματικό υπόβαθρο (διαφορικές εξισώσεις σε συνδυασμό με τις απαραίτητες συνοριακές συνθήκες) που περιγράφει τα κυριότερα φαινόμενα μεταφοράς τα οποία πραγματοποιούνται στην κυψέλη καυσίμου τύπου SOFC λαμβάνοντας υπόψη τις χημικές και ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Στο πλαίσιο αυτό παρατίθενται πληροφορίες που αφορούν τόσο στο υπολογιστικό πακέτο που χρησιμοποιήθηκε όσο και στις παραδοχές που λήφθηκαν υπόψη. Επιπρόσθετα, περιγράφεται η γεωμετρία η οποία αποτελεί τη βάση για τις προσομοιώσεις που αναπτύσσονται στα επόμενα κεφάλαια. Ακόμη, παρέχονται τα κυριότερα χαρακτηριστικά των υλικών της κυψέλης καυσίμου και παρουσιάζεται η χωρική διακριτοποίηση της τρισδιάστατης γεωμετρίας καθώς και μια σύντομη ανάλυση της ανεξαρτησίας των λύσεων που βρέθηκαν από το πλέγμα.

3.1 Χημικές και ηλεκτροχημικές αντιδράσεις

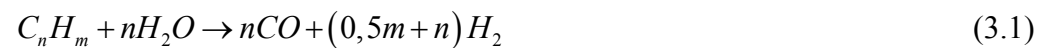
Όπως αναφέρθηκε και στα προηγούμενα κεφάλαια, ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των SOFC συγκριτικά με τις κυψέλες καυσίμου άλλων τύπων είναι η ευελιξία στην τροφοδοσία καυσίμου, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας. Εκτός από το υδρογόνο (H_2), τα SOFC μπορούν να τροφοδοτηθούν με μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και αέριο σύνθεσης (H_2 και CO διάφορων αναλογιών) καθώς και

φυσικό αέριο και υδρογονάνθρακες. Έτσι, τα χημικά είδη που συνήθως απαντώνται είναι τα ακόλουθα:

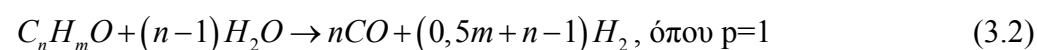
- H_2 , H_2O , CO , CO_2 και πιθανώς υδρογονάνθρακες, στο ανοδικό ρεύμα και
- O_2 και N_2 στο καθοδικό ρεύμα.

Σε μια κυψέλη καυσίμου SOFC λαμβάνουν χώρα πληθώρα αντιδράσεων οι οποίες μπορεί να είναι (α) ομογενείς, αντιδράσεις που εξελίσσονται στην αέρια φάση, (β) ετερογενείς, που πραγματοποιούνται στην επιφάνεια του καταλύτη και (γ) ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, οι οποίες λαμβάνουν χώρα στην τριεπιφάνεια μεταξύ του καταλύτη, του ηλεκτρολύτη και της αέριας φάσης (three-phase boundary layer, TPB).

Στην περίπτωση παρουσίας υδρογονανθράκων (τύπου C_nH_m) και κυρίως ελαφρών υδρογονανθράκων στο μείγμα καυσίμου, οι τελευταίοι μετατρέπονται σε H_2 και CO μέσω της αντίδρασης αναμόρφωσης με ατμό (steam reforming reaction, StR) ως εξής [1,2]:



Η αντίδραση αυτή ευνοείται παρουσία καταλύτη και ιδιαίτερα του καταλύτη Ni των κεραμομεταλλικών ανόδων των SOFC και μπορεί να είναι είτε έμμεση είτε άμεση [3]. Στην πρώτη περίπτωση η μετατροπή γίνεται σε ειδικούς αναμορφωτές που βρίσκονται σε επαφή με την κυψέλη καυσίμου και τα προϊόντα τροφοδοτούνται άμεσα στην κυψέλη καυσίμου, ενώ στη δεύτερη περίπτωση η αναμόρφωση λαμβάνει χώρα απ' ευθείας στο θάλαμο και στην καταλυτική επιφάνεια του ηλεκτροδίου της ανόδου. Αξίζει να σημειωθεί ότι οξυγονούχες ενώσεις (τύπου $C_nH_mO_p$), όπως οι αλκοόλες (π.χ μεθανόλη ή αιθανόλη [4-6]) μπορούν επίσης να αναμορφωθούν σύμφωνα με τη γενική αντίδραση:



Στην πραγματικότητα κατά τη διαδικασία της αναμόρφωσης πραγματοποιούνται πολλές ενδιάμεσες αντιδράσεις και στη βιβλιογραφία προτείνονται διάφοροι αναλυτικοί μηχανισμοί που περιγράφουν τα ενδιάμεσα στάδια των αντιδράσεων αυτών [7].

Επιπλέον, η παρουσία υδρογονανθράκων μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό στερεού άνθρακα και στην απενεργοποίηση του καταλύτη σύμφωνα με την αντίδραση Boudouard [8-12]:



καθώς και με την αντίδραση πυρόλυσης των υδρογονανθράκων:



Ταυτόχρονα με την εσωτερική αναμόρφωση των υδρογονανθράκων, καθώς επίσης και στην περίπτωση τροφοδοσίας μειγμάτων H₂/CO, πραγματοποιείται η αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου (water gas shift reaction, WGS) στην αέρια φάση [13,14]:



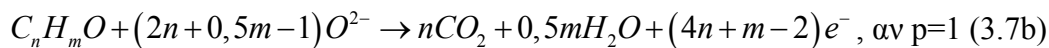
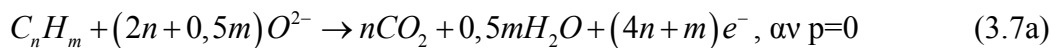
Είναι μια πολύ γρήγορη αντίδραση η οποία φτάνει γρήγορα σε ισορροπία και ανάλογα με τις συνθήκες η ισορροπία της στρέφεται προς τα δεξιά ή τα αριστερά. Επίσης, επισημαίνεται ότι είναι μια ελαφρώς εξώθερμη αντίδραση ($\Delta H_{rxn}^o = -41,2 \text{ kJ/mol}$) [15,16].

Σε μια κυψέλη καυσίμου τύπου SOFC λαμβάνει χώρα η ηλεκτροχημική οξείδωση του H₂ και του CO, σύμφωνα με τις ημι-αντιδράσεις [17]:



Με βάση πειραματικά αποτελέσματα έχει διαπιστωθεί ότι ο ρυθμός της ηλεκτρο-οξειδωσης του H_2 είναι σημαντικά υψηλότερος (1-2,5 φορές) συγκριτικά με αυτόν του CO [18-20] με αποτέλεσμα πολλές προσπάθειες προσομοίωσης των κυψελών τύπου SOFC να αγνοούν τη συνεισφορά του CO στην παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Στην παρούσα διατριβή λαμβάνεται υπόψη και η συμμετοχή του CO στην παραγωγή ρεύματος κάτι το οποίο αποτελεί στοιχείο καινοτομίας της εργασίας αυτής.

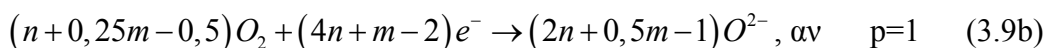
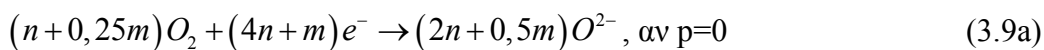
Η χρήση κατάλληλων κεραμικών ανόδων όπως Cu-YSZ και Ni-YSZ μπορεί να ευνοήσει την άμεση ηλεκτρο-οξειδωση των υδρογονανθράκων στα SOFC [21-23]. Έτσι, θεωρώντας ότι το καύσιμο μπορεί να εκφραστεί σύμφωνα με το γενικό τύπο $C_nH_mO_p$, όπου $p=0$ ή $p=1$ δηλώνοντας υδρογονάνθρακα ή αλκοόλη αντίστοιχα, οι αντιδράσεις ηλεκτροχημικής οξειδωσης μπορούν να γραφούν ως εξής:



Συνήθως, στο θάλαμο της καθόδου τροφοδοτείται ατμοσφαιρικός αέρας (με ή χωρίς υγρασία) και πιο σπάνια καθαρό οξυγόνο. Στο ηλεκτρόδιο της καθόδου λαμβάνει χώρα η ηλεκτροχημική αναγωγή του οξυγόνου:



και στην περίπτωση των καυσίμων τύπου $C_nH_mO_p$ γίνεται αντίστοιχα:



3.1.1 Χημικές αντιδράσεις στην αέρια φάση

Ένα σύστημα N_{rxn} χημικών αντιδράσεων που περιλαμβάνει N_g αέρια χημικά είδη μπορεί να παρασταθεί από την παρακάτω γενική σχέση:

$$\sum_{i=1}^{N_g} \nu'_{ij} \Lambda_i \xrightleftharpoons[k_r]{k_f} \sum_{i=1}^{N_g} \nu''_{ij} \Lambda_i, \quad j = 1, \dots, N_{rxn} \quad (3.10)$$

όπου Λ_i παριστάνει το χημικό σύμβολο του χημικού είδους i που συμμετέχει στις αντιδράσεις στην αέρια φάση, ν'_{ij} και ν''_{ij} είναι οι στοιχειομετρικοί συντελεστές του χημικού είδους i της προς τα δεξιά (forward) και της προς τα αριστερά (reverse) αντίδρασης j , αντίστοιχα, ενώ τα k_f και k_r δηλώνουν τις κινητικές σταθερές της προς τα δεξιά (forward) και της προς τα αριστερά (reverse) αντίδρασης j .

Η παραπάνω σχέση μπορεί να γραφεί πιο σύντομα και ως:

$$\sum_{i=1}^{N_g} \nu_{ij} \Lambda_i = 0, \quad j = 1, \dots, N_{rxn} \quad (3.11)$$

όπου ο συντελεστής ν_{ij} είναι: $\nu_{ij} = \nu''_{ij} - \nu'_{ij}$.

Ο ογκομετρικός ρυθμός παραγωγής του χημικού είδους i , \dot{r}_i , λόγω της συμμετοχής του σε μια χημική αντίδραση j δίνεται ως:

$$\dot{r}_i = \sum_{j=1}^{N_{rxn}} \nu_{ij} q_j \quad (3.12)$$

όπου ο ρυθμός, q_j , της χημικής αντίδρασης j είναι:

$$q_j = (k_f)_j \prod_{i=1}^{N_g} C_i^{a_{ij}} - (k_r)_j \prod_{i=1}^{N_g} C_i^{a_{ij}}, \quad (3.13)$$

με το C_i να δηλώνει τη μοριακή συγκέντρωση του χημικού είδους i και τα a'_{ij} και a''_{ij} την τάξη της αντίδρασης στην προς τα δεξιά και στην προς τα αριστερά αντίδραση, αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί ότι συνήθως ισχύει $a'_{ij} = \nu'_{ij}$ και $a''_{ij} = \nu''_{ij}$, αλλά οι εκθέτες αυτοί δεν είναι υποχρεωτικά ίσοι με τους στοιχειομετρικούς συντελεστές των αντιδράσεων όπως ορίζονται από την εξίσωση 3.10 και συνήθως υπολογίζονται από πειραματικά αποτελέσματα κινητικών μελετών.

Η κινητική σταθερά των αντιδράσεων (στην προκειμένη περίπτωση της προς τα δεξιά αντίδρασης, k_f) μπορεί να δοθεί από την ημι-εμπειρική εξίσωση Arrhenius [24]:

$$k_f = AT^{\gamma_\alpha} \left(\frac{P}{P_{atm}} \right)^{\gamma_\beta} e^{-E_a/RT} \quad (3.14)$$

όπου A η προ-εκθετική σταθερά, γ_α ο εκθέτης της θερμοκρασίας, γ_β ο εκθέτης της πίεσης και E_a η ενέργεια ενεργοποίησης.

3.1.2 Επιφανειακές χημικές αντιδράσεις

Η γενική μορφή των επιφανειακών καταλυτικών αντιδράσεων για ένα σύστημα N_{rxn} χημικών αντιδράσεων που αποτελείται από N_g χημικά είδη και στην περίπτωση που δεν υπάρχουν προσροφημένα χημικά είδη μπορεί να αναπαρασταθεί από τη σχέση:

$$\sum_{i=1}^{N_g} a'_{ij} A_i \xrightleftharpoons[k_r]{k_f} \sum_{i=1}^{N_g} a''_{ij} A_i, \quad j = 1, \dots, N_{rxn} \quad (3.15)$$

όπου το A_i παριστάνει το χημικό είδος i που συμμετέχει στις επιφανειακές αντιδράσεις και a'_{ij} και a''_{ij} οι στοιχειομετρικοί συντελεστές του χημικού είδους i της προς τα δεξιά (forward) και της προς τα αριστερά (backward) αντίδρασης j , αντίστοιχα.

Ο ρυθμός της επιφανειακής αντίδρασης j μπορεί να εκφραστεί ως:

$$\dot{S}_j = (k_f)_j \prod_{i=1}^{N_g} C_{i,w}^{a_{ij}'} - (k_r)_j \prod_{i=1}^{N_g} C_{i,w}^{a_{ij}''} \quad (3.16)$$

όπου $C_{i,w}$ η μοριακή συγκέντρωση του χημικού είδους i , στη διεπιφάνεια ρευστού-στερεού, η οποία εκφρασμένη ως κλάσμα μάζας είναι: $C_{i,w} = \frac{\rho_w Y_{i,w}}{M_i}$, όπου ρ_w η πυκνότητα της αέριας φάσης στη διεπιφάνεια, $Y_{i,w}$ το κλάσμα μάζας του χημικού είδους i στη διεπιφάνεια και M_i το μοριακό βάρος του χημικού είδους i . Οι κινητικές σταθερές των αντιδράσεων μπορούν να εκφραστούν σε μορφή Arrhenius σύμφωνα με τη σχέση 3.14.

3.1.3 Επιφανειακές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο (Κεφάλαιο 2), οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται στην τρι-επιφάνεια καταλύτη/ηλεκτρολύτη και αέριας φάσης (TPB). Στη γενική τους μορφή μπορούν να αναπαρασταθούν από την παρακάτω σχέση:

$$\sum_{i=1}^{N_g} b_{ij}^l B_i \pm e \rightarrow \sum_{i=1}^{N_g} b_{ij}^n B_i, \text{ για } j = 1, \dots, N_{rxn} \quad (3.17)$$

όπου B_i είναι το χημικό σύμβολο του χημικού είδους i που συμμετέχει στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις και οι συντελεστές b_{ij}^l και b_{ij}^n αποτελούν τους στοιχειομετρικούς “κανονικοποιημένους” συντελεστές για τα αντιδρώντα και για τα προϊόντα αντίστοιχα. Με τον όρο “ κανονικοποιημένος” δηλώνεται ότι οι αντιδράσεις θα πρέπει να γραφούν με βάση ενός ηλεκτρονίου, e^- , το οποίο ελευθερώνεται ή δεσμεύεται κατά την ηλεκτροχημική αντίδραση.

3.2 Φαινόμενα μεταφοράς στα SOFC

Η λειτουργία των κυψελών καυσίμου εμπεριέχει έναν σχετικά μεγάλο και σύνθετο αριθμό φαινομένων μεταφοράς τα οποία λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα και είναι άρρηκτα συνδεδεμένα μεταξύ τους. Πιο συγκεκριμένα, τα κυριότερα φαινόμενα μεταφοράς που εμφανίζονται είναι η μεταφορά ορμής, η μετάδοση θερμότητας, καθώς και η μεταφορά μάζας και φορτίου. Ταυτόχρονα, λαμβάνουν χώρα τόσο ομογενείς όσο και ετερογενείς (χημικές ή ακόμα και ηλεκτροχημικές) αντιδράσεις, όπως περιγράφηκαν στην προηγούμενη ενότητα. Όλα τα παραπάνω φαινόμενα που εμφανίζονται σε διάφορες περιοχές της κυψέλης καυσίμου μπορούν να περιγραφούν από τις διαφορικές εξισώσεις για τη ροή, τη μετάδοση θερμότητας, τη μεταφορά μάζας των χημικών ειδών (φορτισμένων ή μη) καθώς και τη μεταφορά φορτίων. Η επίλυση των σχετικών εξισώσεων οδηγεί στον υπολογισμό του πεδίου των ταχυτήτων, της θερμοκρασίας, της σύστασης των γραμμομοριακών κλασμάτων διαφόρων χημικών ειδών, καθώς και στην εκτίμηση του παραγόμενου ηλεκτρικού ρεύματος.

Για την καλύτερη κατανόηση των διαφόρων διεργασιών που λαμβάνουν χώρα, γίνεται η θεώρηση ότι η κυψέλη καυσίμου χωρίζεται σε δύο κύριες περιοχές: η πρώτη είναι η μη πορώδης περιοχή, η οποία αφορά στους θαλάμους των αερίων και η δεύτερη είναι η πορώδης περιοχή, η οποία περιλαμβάνει όλα τα πορώδη υλικά από τα οποία αποτελείται μια κυψέλη καυσίμου, δηλαδή το ηλεκτρόδιο της ανόδου και της καθόδου, τον ηλεκτρολύτη (ο οποίος θεωρείται κατά προσέγγιση συμπαγής με πυκνότητα περίπου 95-99% και μικρό πορώδες 0,05-0,01) και τους συλλέκτες ρεύματος (ανοδικός και καθοδικός). Στην πράξη ο ηλεκτρολύτης είναι απολύτως συμπαγής (μηδενικού πορώδους) και κατά την προσομοίωση θεωρείται καταχρηστικά ως πορώδης με τέτοιο τρόπο όμως, ώστε η θεωρούμενη ως διάχυση των ιόντων O^{2-} διαμέσω του πορώδους του ηλεκτρολύτη και υπό την επίδραση διαφοράς δυναμικού, να ισοδυναμεί κινητικά με την πραγματική κίνηση των ιόντων αυτών διαμέσω του κρυσταλλικού πλέγματος του απολύτως συμπαγούς, πραγματικού, ηλεκτρολύτη [25].

3.2.1 Φαινόμενα μεταφοράς στους θαλάμους της ανόδου και της καθόδου

Πρώτα απ' όλα όσον αφορά στις μη πορώδεις περιοχές των κυψελών καυσίμου, οι ταχύτητες που αναπτύσσονται στους θαλάμους των αερίων είναι επί τω πλείστον

χαμηλές για πραγματικές συνθήκες (δηλαδή η ροή χαρακτηρίζεται από μικρούς αριθμούς Reynolds) και συνεπώς η υπόθεση ύπαρξης στρωτής ροής μπορεί να θεωρηθεί ακριβής. Ως αποτέλεσμα, η εξίσωση διατήρησης της ορμής για συμπιεστά ρευστά και αγνοώντας φαινόμενα τύρβης και τις βαρυτικές επιδράσεις γίνεται:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \underline{U}) + \nabla \cdot (\rho \underline{U} \underline{U}) = -\nabla P + \nabla \cdot \underline{\underline{\tau}} \quad (3.18)$$

όπου \underline{U} το διάνυσμα της ταχύτητας, ρ η πυκνότητα του ρευστού, t ο χρόνος, P η πίεση και $\underline{\underline{\tau}}$ ο τανυστής των διαμηθικών τάσεων για Νευτώνεια ρευστά, ο οποίος μπορεί να οριστεί ως:

$$\underline{\underline{\tau}} = -\mu (\underline{\nabla U} + (\underline{\nabla U})^T) + \frac{2}{3} \mu (\underline{\nabla} \cdot \underline{U}) \underline{\underline{I}} \quad (3.19)$$

όπου $(\underline{\nabla U})^T$ ο ανάστροφος πίνακας $(\underline{\nabla U})$ και $\underline{\underline{I}}$ μοναδιαίος πίνακας.

Το δυναμικό ιξώδες του αέριου μείγματος, μ , υπολογίζεται από την κινητική θεωρία των αερίων (Mix Kinetic Theory) και είναι [25]:

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^{N_g} Y_i \mu_i}{\sum_{k=1}^N Y_j \Phi_{ik}} \quad (3.20)$$

όπου N_g ο αριθμός των i χημικών ειδών στο σύστημα, N ο αριθμός των k χημικών ειδών στο σύστημα και Φ_{ik} η αδιάστατη παράμετρος Chapman-Enskog που υπολογίζεται ως [25]:

$$\Phi_{ik} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_i}{M_k} \right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_k} \right)^{1/4} \left(\frac{M_i}{M_k} \right)^{1/4} \right]^2 \quad (3.21)$$

Με μ_i και μ_k συμβολίζονται τα δυναμικά ιξώδη των χημικών ειδών i και k αντίστοιχα, και είναι:

$$\mu_i = 2,6693 \times 10^{-5} \frac{\sqrt{M_i T}}{\sigma_i^2 \Omega_\mu} \quad (3.22)$$

όπου σ_i η χαρακτηριστική διάμετρος του μορίου σε \AA και Ω_μ η πιθανότητα προσκόλλησης (collision integral) που υπολογίζεται ως [25]:

$$\Omega_\mu = \frac{1,16145}{T^{*0.14874}} + \frac{0,52487}{e^{0,7732T^*}} + \frac{2,16178}{e^{2,43787T^*}} \quad (3.23)$$

Στην παραπάνω σχέση η αδιάστατη θερμοκρασία T^* ορίζεται ως:

$$T^* = \frac{\kappa_B T}{\varepsilon_c} \quad (3.24)$$

όπου ε_c η χαρακτηριστική ενέργεια Lennard-Jones και κ_B η σταθερά Boltzmann. Αντίστοιχα υπολογίζεται και το δυναμικό ιξώδες του χημικού είδους k .

Επιπλέον, η εξίσωση συνέχειας μπορεί να γραφεί ως:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \underline{U}) = 0 \quad (3.25)$$

Μη λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση της ακτινοβολίας, η εξίσωση διατήρησης της ενέργειας έχει τη μορφή:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho h) + \nabla \cdot (\rho \underline{U} h) = -\nabla \cdot \underline{q} + \frac{\partial P}{\partial t} \quad (3.26)$$

όπου h η συνολική ενθαλπία του ρευστού που είναι το άθροισμα της ενθαλπίας σχηματισμού και της αισθητής θερμότητας (sensible heat). Ο όρος της ροής θερμότητας (thermal heat flux), \underline{q} , λόγω θερμικής αγωγής και μεταφοράς ενέργειας μέσω διάχυσης των χημικών ειδών δίνεται από τη σχέση:

$$\underline{q} = -k\nabla T + \sum_{i=1}^{N_g} \underline{J}_i h_i \quad (3.27)$$

όπου \underline{J}_i η μαζική ροή του χημικού είδους i , h_i η ενθαλπία του συστατικού i και k η θερμική αγωγιμότητα του μείγματος που υπολογίζεται από την κινητική θεωρία των αερίων ως [25]:

$$k = \sum_{i=1}^{N_g} \frac{Y_i k_i}{\sum_{k=1}^N Y_k \Phi_{ik}} \quad (3.28)$$

με την παράμετρο Φ_{ik} όπως υπολογίζεται από την εξίσωση 3.21 Η ατομική θερμική αγωγιμότητα του αέριου χημικού είδους i , k_i , θεωρώντας μονατομικά αέρια είναι:

$$k_i = 8,3224 \times 10^{-5} \frac{\sqrt{M_i T}}{\sigma_i^2 \Omega_k} \quad (3.29)$$

όπου Ω_k η πιθανότητα προσκόλλησης (collision integral) για την οποία ισχύει ότι $\Omega_{\mu} = \Omega_k$ [25].

Τα κλάσματα μάζας των διαφόρων χημικών ειδών υπολογίζονται από την εξίσωση διατήρησης μάζας των χημικών ειδών ως εξής:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho Y_i) + \nabla \cdot (\rho \underline{U} Y_i) = \nabla \cdot (\rho D_i \nabla Y_i) + \dot{\omega}_i \quad (3.30)$$

όπου Y_i το κλάσμα μάζας του i χημικού είδους, D_i ο συντελεστής διάχυσης μάζας των i χημικών ειδών στο μείγμα και $\dot{\omega}_i$ ο ρυθμός παραγωγής/καταστροφής του i χημικού είδους στην αέρια φάση λόγω ομογενών αντιδράσεων.

Στη βιβλιογραφία, υπάρχουν πολλές προσεγγίσεις για τον υπολογισμό της μαζικής ροής του χημικού είδους i . Η πιο απλή και πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη είναι ο νόμος του Fick για τη συναγωγική διάχυση (convective diffusion) που περιγράφει τη διάχυση των χημικών ειδών λόγω μεταβολής στις συγκεντρώσεις τους παρουσία συναγωγής και εκφράζεται ως [26-29]:

$$\underline{J}_i = \rho \underline{U} Y_i - \rho D_i \nabla Y_i \quad (3.31)$$

Επίσης, για πολύ-συστατικά συστήματα μπορεί να χρησιμοποιηθεί το μοντέλο Stefan-Maxwell, οπότε η διάχυση του ενός αερίου συστατικού i συνδέεται με τη διάχυση του άλλου συστατικού (συστατικό k) στο μείγμα ως:

$$\sum_{k=1, k \neq i}^{N_g} \frac{Y_k \underline{J}_i - Y_i \underline{J}_k}{D_{ik}} = -\rho \nabla Y_i \quad (3.32)$$

όπου D_{ik} ο δυαδικός συντελεστής διάχυσης του συστατικού i στο συστατικό k .

Για τις ανάγκες της παρούσας διδακτορικής διατριβής θεωρήθηκε ότι ισχύει νόμος του Fick για τον υπολογισμό της μαζικής ροής .

Επιπρόσθετα, ο συντελεστής διάχυσης μάζας για τους θαλάμους των αερίων υπολογίζεται από τον αριθμό Schmidt, Sc , σύμφωνα με τη σχέση:

$$D_i = \frac{\mu}{Sc} \quad (3.33)$$

3.2.2 Φαινόμενα μεταφοράς σε πορώδη μέσα

Τα πορώδη υλικά διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην τεχνολογία των κυψελών καυσίμου και ειδικότερα των SOFC. Πρώτα απ' όλα, λόγω της υψηλής μηχανικής

αντοχής και σταθερότητας που έχουν, χρησιμοποιούνται για τη στήριξη του λεπτού και ευαίσθητου στρώματος ηλεκτρολύτη και σε πολλές περιπτώσεις λόγω της υψηλής ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας που εμφανίζουν, αποτελούν τα υλικά των συλλεκτών ρεύματος. Επιπλέον, λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας που παρουσιάζουν, βρίσκουν κατά κόρον εφαρμογή στο ηλεκτρόδιο της ανόδου και της καθόδου καθώς αυξάνουν τη τριεπιφάνεια των ηλεκτροδίων και μειώνουν τις απώλειες που σχετίζονται με την κινητική των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων και τη μεταφορά μάζας [31].

Συνεπώς, τα φαινόμενα μεταφοράς που αναπτύχθηκαν στην προηγούμενη ενότητα του κεφαλαίου για τον υπολογισμό της ταχύτητας, της πίεσης, της κατανομής των χημικών ειδών κ.ά. πρέπει να μελετηθούν και στα πορώδη μέσα. Έτσι, οι εξισώσεις 3.18, 3.25, 3.26 και 3.30 πρέπει να τροποποιηθούν κατάλληλα ώστε να συμπεριλάβουν την πορώδη δομή των υλικών η οποία επιβάλλει διάφορους περιορισμούς, όπως για παράδειγμα περιορισμούς στη μεταφορά μάζας.

Πιο συγκεκριμένα, στις πορώδης περιοχές, η εξίσωση διατήρησης της ορμής (εξ. 3.18) γίνεται:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon\rho\underline{U}) + \nabla \cdot (\varepsilon\rho\underline{U}\underline{U}) = -\varepsilon\nabla P + \nabla \cdot (\varepsilon\underline{\tau}) + \frac{\varepsilon^2\mu}{\kappa}\underline{U} \quad (3.34)$$

όπου ε το πορώδες του μέσου που αντιπροσωπεύει τον όγκο που καταλαμβάνεται από τους πόρους προς τον συνολικό όγκο του πορώδους μέσου, μ το δυναμικό ιξώδες του ρευστού και κ η διαπερατότητα του μέσου, η οποία αποτελεί χαρακτηριστική ιδιότητα του μέσου και αντιπροσωπεύει το τετράγωνο του λόγου του όγκου προς την επιφάνεια του πορώδους μέσου. Ο τελευταίος όρος της παραπάνω εξίσωσης, αγνοώντας την επίδραση της βαρύτητας, περιγράφει την ταχύτητα στο πορώδες μέσο και αντιπροσωπεύει το νόμο του Darcy σύμφωνα με τον οποίο η επιφανειακή ταχύτητα του ρευστού στους πόρους του πορώδους μέσου είναι ευθέως ανάλογη της κλίσης της πίεσης στην αέρια φάση και της διαπερατότητας και δίνεται ως [32,33]:

$$\underline{u}_g = -\frac{\kappa}{\mu} \nabla P \quad (3.35)$$

Αξίζει να σημειωθεί ότι στην παραπάνω σχέση η επιφανειακή ταχύτητα ή ταχύτητα Darcy, u_g , δεν είναι η πραγματική ταχύτητα αλλά η φαινομενική μέση ταχύτητα που υπολογίζεται στο σύνολο του πορώδους μέσου (στους πόρους και στο στερεό τμήμα) και συνδέεται με την ταχύτητα του ρευστού στους πόρους μέσω του πορώδους σύμφωνα με τη σχέση:

$$\underline{U} = \frac{u_g}{\varepsilon} \quad (3.36)$$

Ο νόμος του Darcy εφαρμόζεται σε ροές με πολύ χαμηλές ταχύτητες, οι οποίες γενικά χαρακτηρίζουν τα πορώδη μέσα και σε ροές όπου η επίδραση των διατμητικών τάσεων είναι αμελητέα, δηλαδή σε ροές μακριά από αδιαπέραστα τοιχώματα. Στη βιβλιογραφία υπάρχει πληθώρα επεκτάσεων του νόμου του Darcy οι κυρίαρχες εκ των οποίων είναι η επέκταση Brinkman όπου εφαρμόζεται όταν οι διατμητικές τάσεις είναι σημαντικές και η επέκταση Forchheimer που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τυρβώδεις ροές. Στις συγκεκριμένες προσομοιώσεις υιοθετήθηκε ο νόμος του Darcy που αποτελεί κοινή πρακτική στη διεθνή βιβλιογραφία και θεωρείται επαρκής προσέγγιση καθώς τα πορώδη μέσα (άνοδος/ηλεκτρολύτης/κάθοδος) βρίσκονται μακριά από εξωτερικά τοιχώματα ώστε να επηρεαστούν από τις συνοριακές συνθήκες και η ροή είναι ούτως η άλλως αργή [34-36].

Επιπλέον, η εξίσωση συνέχειας (εξ. 3.25) σε πορώδη μέσα γράφεται ως:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon\rho) + \nabla \cdot (\varepsilon\rho\underline{U}) = 0 \quad (3.37)$$

Η εξίσωση διατήρησης της ενέργειας (εξ. 3.26) σε ένα πορώδες μέσο εκφρασμένη με όρους ενθαλπίας και λαμβάνοντας υπόψη τόσο φαινόμενα θερμικής αγωγής και συναγωγής, όσο και επιδράσεις λόγω της διάχυσης των χημικών ειδών

αλλά και των αντιδράσεων (ουδέτερων ή ηλεκτροχημικών) μπορεί να γραφεί ως εξής [25,37,38]:

$$\frac{\partial}{\partial t} [(1-\varepsilon)\rho_s h_s + \varepsilon \rho h] + \nabla \cdot (\varepsilon \rho \underline{U} h) = -\nabla \cdot \underline{q} + \varepsilon \underline{\tau} : \nabla \underline{U} + \varepsilon \frac{dP}{dt} - j_T \eta + \frac{|\underline{i}|^2}{\sigma} \quad (3.38)$$

όπου h η συνολική ενθαλπία του ρευστού και ρ_s και h_s η πυκνότητα και η ενθαλπία της στερεάς φάσης του πορώδους μέσου. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα πορώδες μέσο, και κατ' επέκταση η παραγόμενη ισχύς και το φαινόμενο Joule επηρεάζουν σημαντικά το ισοζύγιο ενέργειας και συνεπώς τις θερμοκρασιακές διακυμάνσεις οπότε πρέπει να ληφθούν υπόψη. Έτσι, ο τέταρτος όρος (στο δεξί τμήμα) της παραπάνω εξίσωσης παριστάνει το ηλεκτρικό έργο λόγω του ρεύματος μεταφοράς, j_T , ανάμεσα στο δυναμικό της στερεάς, ϕ_s , και της αέρια φάσης, ϕ_f , του πορώδους μέσου. Οι όροι αυτοί θα προσδιοριστούν με μεγαλύτερη ακρίβεια στη συνέχεια του κεφαλαίου. Ο πέμπτος όρος (στο δεξί τμήμα) αντιπροσωπεύει το φαινόμενο Joule, λόγω της ροής των ηλεκτρονίων και των ιόντων οξυγόνου στα ηλεκτρόδια και στον ηλεκτρολύτη. Αξίζει να σημειωθεί το άθροισμα $(-j_T \eta + \frac{|\underline{i}|^2}{\sigma})$ υπολογίζει την παραγόμενη ισχύ της κυψέλης καυσίμου. Τέλος, ο όρος της ροής θερμότητας, \underline{q} , λαμβάνοντας υπόψη την ειδική θερμική αγωγιμότητα του μείγματος (effective thermal conductivity), k_{eff} , στα πορώδη μέσα κατά αντιστοιχία με την εξίσωση 3.27, γίνεται:

$$\underline{q} = -k_{eff} \nabla T + \sum_{i=1}^{N_g} \underline{J}_i h_i \quad (3.39)$$

όπου h_i η συνολική ενθαλπία του χημικού είδους i .

Λαμβάνοντας υπόψη τους πόρους και το στερεό μέρος του πορώδους μέσου, οι Gurau et al. πρότειναν την ακόλουθη έκφραση για την ειδική θερμική αγωγιμότητα [39]:

$$k_{eff} = \frac{1}{\frac{\varepsilon}{2k_s + k_F} + \frac{1-\varepsilon}{3k_s}} - 2k_s \quad (3.40)$$

όπου k_F η θερμική αγωγιμότητα των πόρων του πορώδους μέσου και k_s η θερμική αγωγιμότητα του στερεού τμήματος του πορώδους μέσου.

Η εξίσωση διατήρησης μάζας για το χημικό είδος i , κατ' αντιστοιχία με την εξίσωση 3.30, δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon \rho Y_i) + \nabla \cdot (\varepsilon \rho \underline{U} Y_i) = \nabla \cdot (\rho D_{i,eff} \nabla Y_i) + \dot{\omega}_i \quad (3.41)$$

όπου $\dot{\omega}_i$ ο ρυθμός παραγωγής/καταστροφής του χημικού είδους i λόγω ετερογενών αντιδράσεων. Η μαζική ροή των χημικών ειδών λόγω συναγωγικής διάχυσης, εκφρασμένη από το νόμο του Fick, δίνεται ως:

$$\underline{J}_i = \varepsilon \rho \underline{U} Y_i - \rho D_{i,eff} \nabla Y_i \quad (3.42)$$

όπου $D_{i,eff}$ ο ειδικός συντελεστής διάχυσης του χημικού είδους i στο μείγμα.

Για να ληφθεί υπόψη το πορώδες, ε , και το δαιδαλώδες, τ , του πορώδους μέσου, ο ειδικός συντελεστής διάχυσης πρέπει να διορθωθεί κατάλληλα. Στη βιβλιογραφία υπάρχει πλήθος μοντέλων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν, όπως το μοντέλο Daggan [40], αλλά το πιο ευρέως εφαρμόσιμο είναι το μοντέλο Bruggeman το οποίο και υιοθετήθηκε στις παρούσες προσομοιώσεις [41]. Σύμφωνα με την προσέγγιση Bruggeman θεωρείται ότι το πορώδες μέσο, στο οποίο λαμβάνουν χώρα τα φαινόμενα μεταφοράς, είναι μια συμπαγής κλίνη σφαιρικών σωματιδίων (packed bed of spherical particles) και είναι:

$$D_{i,eff} = \varepsilon^\tau D_i \quad (3.43)$$

Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι στην υπάρχουσα βιβλιογραφία για τον υπολογισμό της μαζικής ροής των χημικών ειδών, πολλοί συγγραφείς χρησιμοποιούν το μοντέλο Dusty Gas που στην πραγματικότητα αποτελεί επέκταση του μοντέλου Maxwell-Stefan λαμβάνοντας όμως υπόψη τη διάχυση Knudsen, η οποία εμφανίζεται όταν η μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων μεταξύ δύο διαδοχικών συγκρούσεων με άλλα μόρια είναι παρόμοια ή μεγαλύτερη από τη μέση διάμετρο των πόρων [25,30]. Στην περίπτωση αυτή τα μόρια των αερίων συγκρούονται συχνότερα στα τοιχώματα των πόρων. Εάν ο αριθμός Knudsen, $Kn = \lambda/d_p$, είναι ίσος ή μεγαλύτερος από τη μονάδα, τότε η διάχυση Knudsen γίνεται σημαντική και είναι:

$$-\rho \nabla Y_i = \frac{J_i}{D_{i,Kn}} + \sum_{j=1, j \neq i}^{N_g} \frac{Y_j J_i - Y_i J_j}{D_{ij}} \quad (3.44)$$

Ο συντελεστής διάχυσης Knudsen ενός χημικού είδους i , $D_{i,Kn}$, μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση:

$$D_{i,Kn} = \frac{1}{3} d_p \left(\frac{8RT}{\pi M_i} \right)^{1/2} \quad (3.45)$$

όπου d_p η μέση διάμετρος των πόρων και λ η μέση ελεύθερη διαδρομή των αερίων.

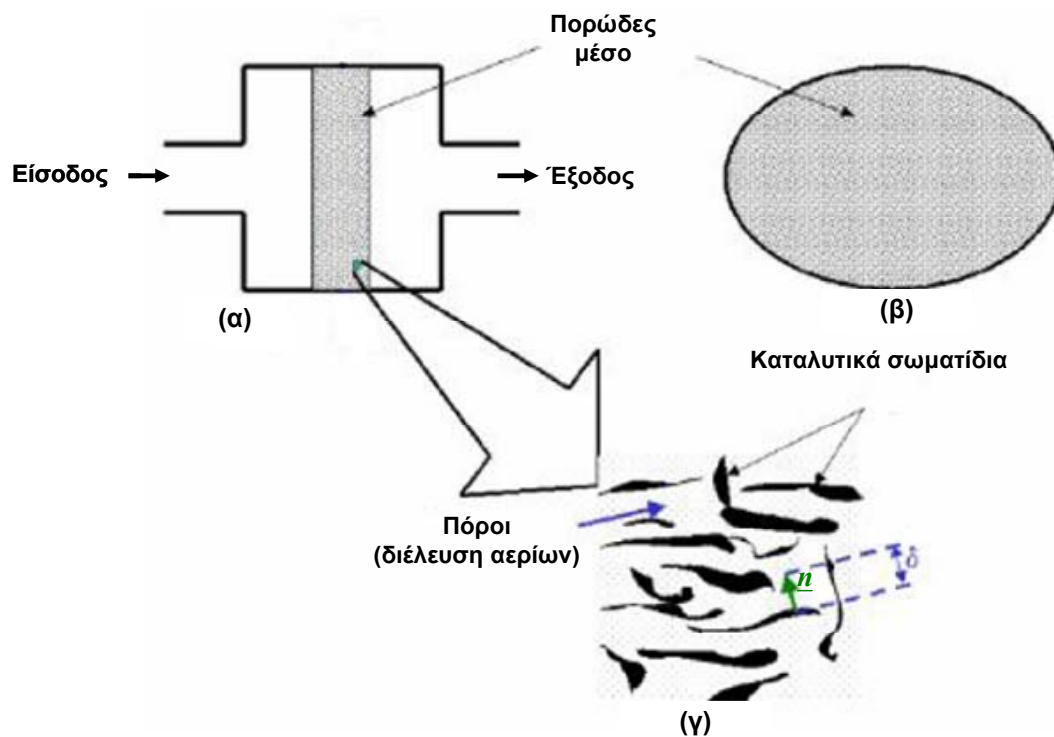
3.2.3 Επιφανειακές αντιδράσεις σε πορώδες μέσο

Οι επιφανειακές αντιδράσεις πραγματοποιούνται στη διεπιφάνεια της αέρια φάσης των πόρων και του καταλύτη (εκεί όπου το ρευστό έρχεται σε επαφή με τον καταλύτη, Σχήμα 3.1).

Ο ρυθμός της καταλυτικής αντίδρασης που εκφράζεται από τον όρο $\dot{\omega}$ της εξίσωσης 3.41 δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\dot{\omega} = \rho D_i \frac{Y_{i,w} - Y_{i,p}}{\delta} [A/V]_{eff} \quad (3.46)$$

όπου $Y_{i,p}$ το κλάσμα μάζας του χημικού είδους i στην αέρια φάση των πόρων και $Y_{i,w}$ το κλάσμα μάζας του χημικού είδους i στη διεπιφάνεια των πόρων και του καταλύτη. Ο λόγος της ειδικής επιφάνειας προς τον όγκο $[A/V]_{eff}$ εκφράζει την αναλογία μεταξύ της καταλυτικής ενεργής επιφάνειας προς το συνολικό όγκο του πορώδους μέσου και στην πραγματικότητα αντιπροσωπεύει το καταλυτικό φορτίο [42]. Το χαρακτηριστικό μήκος δ (diffusion length scale) θεωρήθηκε ότι είναι ίσο με τη διάμετρο των πόρων, d_p , ώστε να λαμβάνεται υπόψη η διαδρομή των αντιδρώντων χημικών ειδών από την αέρια φάση στη διεπιφάνεια.



Σχήμα 3.1. (α) Σύστημα πορώδους καταλυτικού μετατροπέα, (β) όψη της τομής στο πορώδες μέσο και (γ) μεγέθυνση του πορώδους υλικού με λεπτομέρειες των καταλυτικών σωματιδίων και των πόρων [42].

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι επιφανειακές ετερογενείς αντιδράσεις για τα αέρια χημικά είδη ορίζονται ως συνοριακές συνθήκες στη διεπιφάνεια (αέρια φάση – στερεή φάση του πορώδους μέσου) σύμφωνα με τις οποίες η μαζική ροή των αντιδρώντων χημικών ειδών προς τη διεπιφάνεια, (ή από τη διεπιφάνεια για τα

χημικά είδη που παράγονται λόγω της αντίδρασης) είναι ίση με το ρυθμό με τον οποίο καταναλώνονται (ή παράγονται) λόγω της αντίδρασης που πραγματοποιείται εκεί [43]. Συνεπώς, το ισοζύγιο των αέριων χημικών ειδών στην επιφάνεια που πραγματοποιούνται οι επιφανειακές αντιδράσεις δίνει:

$$M_i \sum_j^{N_{steps}} (a_{ij}'' - a_{ij}') \dot{S}_j = \rho D_i \frac{Y_{i,w} - Y_{i,p}}{\delta} \quad (3.47)$$

όπου η μαζική ροή του χημικού είδους i , \underline{J}_i , θεωρώντας ότι πραγματοποιείται μόνο στην κάθετη διεύθυνση από την επιφάνεια αντιπροσωπεύει το αριστερό τμήμα της παραπάνω εξίσωσης. Δηλαδή ισχύει:

$$\underline{J}_i = M_i \sum_j^{N_{steps}} (a_{ij}'' - a_{ij}') \dot{S}_j, \text{ για } i = 1, \dots, N_g \quad (3.48)$$

όπου το δεξί τμήμα της εξίσωσης παραπάνω εξίσωσης αναπαριστά το ρυθμό παραγωγής/καταστροφής του χημικού είδους i ανά μονάδα επιφάνειας.

3.2.4 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις

Στην περίπτωση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, ο ρυθμός παραγωγής ή καταστροφής εκφράζεται μέσω του ρεύματος μεταφοράς, j_T , από τη σχέση:

$$\dot{\omega} = (b_{ij}'' - b_{ij}') \frac{j_T}{F} \quad (3.49)$$

όπου b_{ij}'' και b_{ij}' οι στοιχειομετρικοί συντελεστές των προϊόντων και των αντιδρώντων της ηλεκτροχημικής αντίδρασης αντίστοιχα και F η σταθερά Faraday. Το ρεύμα μεταφοράς, j_T , μπορεί να προσδιοριστεί από την εξίσωση Butler-Volmer ως εξής [44]:

$$j_T = \frac{j_0 (A/V)}{\prod_{i=1}^{N_{el}} C_{i,ref}^{a_{i_e}}} \left[\exp\left(\frac{a_a F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{a_c F}{RT} \eta\right) \right] \prod_{i=1}^{N_{el}} C_{i,w}^{a_{i_e}} \quad (3.50)$$

όπου j_0 η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής, a_a και a_c ο ανοδικός και καθοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου αντίστοιχα, που καθορίζονται από τα διαγράμματα Tafel, N_{el} ο συνολικός αριθμός των χημικών ειδών που αντιδρούν στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, $C_{i,w}$ η μοριακή συγκέντρωση των χημικών ειδών πλησίον των στερεών τοιχωμάτων ή εκφρασμένη σε κλάσμα μάζας δίνεται ως $C_{i,w} = \rho \frac{Y_{i,w}}{M_i}$, όπου M_i το μοριακό βάρος του i χημικού είδους, $C_{i,ref}$ η μοριακή συγκέντρωση στην κατάσταση αναφοράς στην είσοδο και a_{i_e} ο εκθέτης των συγκεντρώσεων που αφορά μόνο τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Η υπέρταση, η , μπορεί να εκφραστεί ως η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στο δυναμικό της στερεάς φάσης του πορώδους μέσου, φ_S , και στο δυναμικό της αέριας φάσης στους πόρων, φ_F :

$$\eta = \varphi_S - \varphi_F \quad (3.51)$$

Όσον αφορά στη διατήρηση του φορτίου σε αγωγίμα υλικά, το άθροισμα όλων των ροών ρεύματος πρέπει να είναι ίσιο με μηδέν βασιζόμενοι στην ηλεκτροουδετερότητα (αρχή διατήρησης ενέργειας). Έτσι, η εξίσωση διατήρησης του ρεύματος δίνεται:

$$\nabla \cdot \underline{j} = 0 \quad (3.52)$$

όπου \underline{j} η πυκνότητα ρεύματος.

Παρόλα αυτά, βασιζόμενοι στην ανάλυση των Newman και Tabias [45], η μεταφορά φορτίου αποτελείται από τη μεταφορά ηλεκτρονιακής φάσης (μεταφορά ηλεκτρονίων) και τη μεταφορά της ιοντικής φάσης (μεταφορά ιόντων) όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.2. Κατά τη διάρκεια των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων ηλεκτρόνια μεταφέρονται είτε από τους πόρους του πορώδους υλικού (ιοντική φάση) στο στερεό

μέρος του (ηλεκτρονιακή φάση) είτε πραγματοποιείται το αντίστροφο. Δηλαδή, η μεταφορά ηλεκτρονίων εκφράζεται ως μεταφορά ρεύματος, j_T , όπου:

$$-\nabla \cdot \underline{i}_F = \nabla \cdot \underline{i}_S = j_T \quad (3.53)$$

όπου \underline{i}_F το διάνυσμα της πυκνότητας ρεύματος που ρέει στους πόρους (ιοντική φάση) και \underline{i}_S το διάνυσμα της πυκνότητας ρεύματος που ρέει στο στερεό τμήμα του πορώδους μέσου (ηλεκτρονιακή φάση). Εφαρμόζοντας τον νόμο του Ohm, το ρεύμα μεταφοράς δίνεται από τη σχέση:

$$\nabla \cdot (\sigma_F \nabla \varphi_F) = -\nabla \cdot (\sigma_S \nabla \varphi_S) = j_T \quad (3.54\alpha)$$

όπου σ_F και σ_S η αγωγιμότητα της ιοντικής φάσης και της ηλεκτρονιακής φάσης αντίστοιχα, ενώ φ_F και φ_S το ιοντικό δυναμικό του ρευστού και το ηλεκτρικό δυναμικό του στερεού τμήματος, αντίστοιχα.



Σχήμα 3.2. Σχηματική αναπαράσταση του ρεύματος μεταφοράς.

Για τον μη αγώγιμο ηλεκτρολύτη η παραπάνω εξίσωση (εξ. 3.54α) γίνεται:

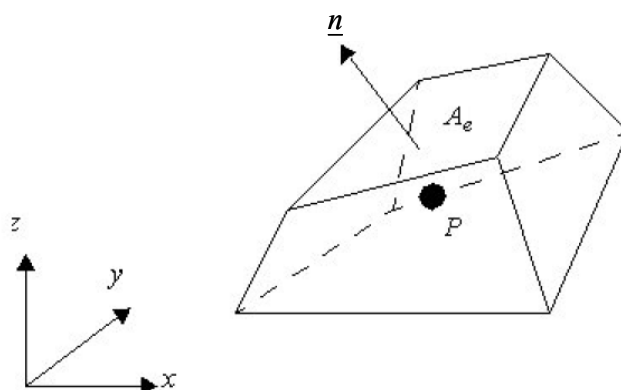
$$\nabla \cdot (\sigma_F \nabla \varphi_F) + \nabla \cdot (\sigma_S \nabla \varphi_S) = 0 \quad (3.54\beta)$$

3.3 Μεθοδολογία επίλυσης – Αλγόριθμος SIMPLEC

Για την αριθμητική επίλυση των παραπάνω μερικών διαφορικών εξισώσεων σε συνδυασμό με τις συνοριακές συνθήκες χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των πεπερασμένων όγκων (Finite Volume Method, FVM), μια τεχνική που εφαρμόζεται συχνά από τους κώδικες υπολογιστικής ρευστοδυναμικής (CFD) και η οποία θα αναλυθεί στη συνέχεια. Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε το εμπορικό υπολογιστικό πακέτο CFD-ACE+ της ESI-Group [46]. Βασίζεται στη διακριτοποίηση των εξισώσεων στο υπολογιστικό πλέγμα ώστε να σχηματιστεί ένα σύστημα αλγεβρικών εξισώσεων το οποίο στη συνέχεια επιλύεται μέσω μιας επαναληπτικής διαδικασίας. Η μέθοδος αυτή έχει το πλεονέκτημα ότι διατηρούνται οι ιδιότητες κάθε μεταβλητής σε κάθε υπολογιστικό κελί αλλά και στον υπολογιστικό όγκο στο σύνολο του [47, 48].

3.3.1 Διακριτοποίηση – Μέθοδος πεπερασμένων όγκων

Πιο συγκεκριμένα, ο υπολογιστικός χώρος διαιρείται σε επιμέρους όγκους ελέγχου (κελιά), όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.3, όπου το \underline{n} δηλώνει το μοναδιαίο διάνυσμα που είναι κάθετο στην επιφάνεια εμβαδού A_e . Οι μερικές διαφορικές εξισώσεις ολοκληρώνονται σε κάθε όγκο ελέγχου. Οι τιμές όλων των εξαρτημένων μεταβλητών και των ιδιοτήτων του αντίστοιχου υλικού αντιστοιχίζονται στο κέντρο (P) του όγκου ελέγχου και η μέση τιμή οποιασδήποτε ποσότητας σε έναν όγκο ελέγχου δίνεται από την τιμή της στο P.



Σχήμα 3.3. Τρισδιάστατος υπολογιστικός όγκος ελέγχου (κελί).

Οι εξισώσεις που περιγράφουν τα φαινόμενα μεταφοράς μπορούν να γραφούν με τη μορφή της παρακάτω γενικής (γενικευμένης) εξίσωσης μεταφοράς (εξίσωση διατήρησης της ποσότητας ϕ):

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \underline{U}\phi) = \nabla \cdot (\Gamma \nabla \phi) + S_\phi \quad (3.55)$$

Χρον. Μεταβολή + Συναγωγή = Διάχυση + Πηγές

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω εξίσωση στον υπολογιστικό όγκο λαμβάνουμε:

$$\int_\theta \frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} d\theta + \int_\theta \nabla \cdot (\rho \underline{U}\phi) d\theta = \int_\theta \nabla \cdot (\Gamma \nabla \phi) d\theta + \int_\theta S_\phi d\theta \quad (3.56)$$

όπου το θ δηλώνει τον όγκο ελέγχου στον οποίο επιχειρείται η ολοκλήρωση.

Στη συνέχεια με χρήση του θεωρήματος της απόκλισης (divergence theorem), τα ολοκληρώματα όγκου μετατρέπονται σε επιφανειακά ολοκληρώματα και διακριτοποιούνται: Αναλυτικά, η διακριτοποίηση της εξ. 3.56 στον όγκο ελέγχου έχει ως εξής:

Ο **χρονικά μεταβαλλόμενος όρος** διακριτοποιείται ως:

$$\int_\theta \frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} d\theta = \frac{\rho\phi\theta - \rho^0\phi^0\theta^0}{\Delta t} \quad (3.57)$$

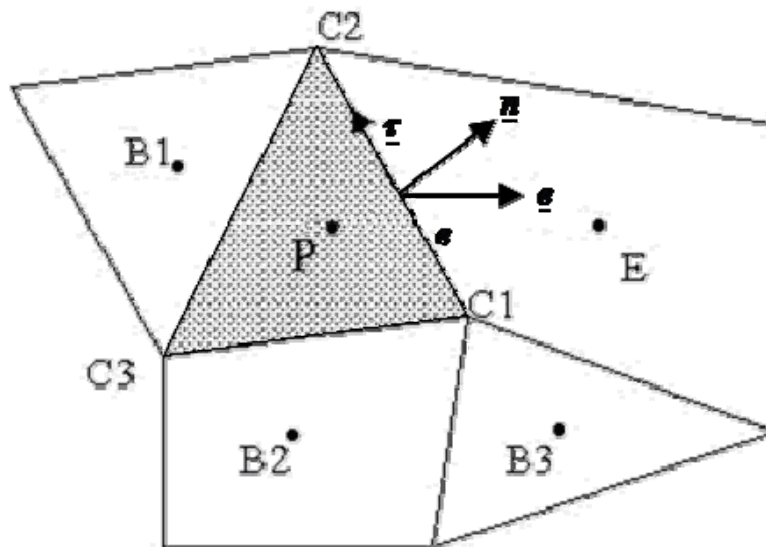
όπου ο εκθέτης 0 δηλώνει προγενέστερο χρόνο, ενώ η μη χρήση του δηλώνει μεταγενέστερο (νέο) χρόνο.

Ο όρος συναγωγής διακριτοποιείται ως:

$$\int_{\theta} \nabla \cdot (\rho \underline{U} \phi) d\theta = \iint_A \rho \phi \underline{U} \cdot \underline{n} dA = \sum_e (\rho_e \phi_e U_e^n) A_e = \sum_e C_e \phi_e \quad (3.58)$$

όπου ο δείκτης e δηλώνει μία από τις επιφάνειες του υπολογιστικού κελιού, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.3, U_e^n η κάθετη στην επιφάνεια e συνιστώσα της ταχύτητας και $C_e = \rho_e \phi_e U_e^n$ η ροή μάζας δια μέσω της επιφάνειας αυτής. Ο υπολογισμός της ροής μάζας θα αναπτυχθεί σε επόμενη παράγραφο όπου συζητείται η σύζευξη της ταχύτητας με την πίεση.

Αναφορικά με τον υπολογισμό της τιμής της ϕ_e και δεδομένου ότι η τιμή της ϕ είναι γνωστή μόνο στο κέντρο του όγκου ελέγχου, η τιμή της ϕ_e χρειάζεται παρεμβολή (interpolation) από την πλευρά A_e προς το κέντρο P μέσω ενός αριθμητικού σχήματος παρεμβολής (Σχήμα 3.4). Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε το πρώτης τάξεως άναντι σχήμα διαφορών (first order upwind discretization scheme) λόγω της σταθερότητάς του και υπολογίζονται οι τιμές της ϕ ανάλογα με την κατεύθυνση της ροής. Πιο αναλυτικά εξισώνεται η ϕ_e είτε με την ϕ_P εφόσον η $U_e^n > 0$, είτε με την τιμή της ϕ στο κέντρο του γειτονικού κελιού ϕ_E εφόσον η $U_e^n < 0$.



Σχήμα 3.4. Δισδιάστατο ανάπτυγμα του όγκου ελέγχου [46].

Ο όρος **διάχυσης** διακριτοποιείται ως εξής:

$$\int_{\theta} \nabla \cdot (\Gamma \nabla \phi) d\theta + \iint_A \Gamma \nabla \phi \cdot \underline{n} dA = \sum_e \Gamma_e \left(\frac{\partial \phi}{\partial n} \right)_e A_e \quad (3.59)$$

όπου η παράγωγος $\left(\frac{\partial \phi}{\partial n} \right)_e$ στην πλευρά e , αναλύεται με χρήση των μοναδιαίων

διανυσμάτων \underline{n} , \underline{e} , $\underline{\tau}$ (Σχήμα 3.4) σε $\left(\frac{\partial \phi}{\partial e} \right)_e = \frac{\phi_E - \phi_P}{\delta_{P,E}}$ και $\left(\frac{\partial \phi}{\partial \tau} \right)_e = \frac{\phi_{C2} - \phi_{C1}}{\delta_{C2,C1}}$ με τα

$\delta_{P,E}$ και $\delta_{C2,C1}$ να αντιπροσωπεύουν τις αντίστοιχες αποστάσεις.

Ο **όρος των πηγών** εφόσον είναι συνάρτηση της ποσότητας ϕ διακριτοποιείται ως εξής:

$$S_{\phi} = S^U + S^P \phi \quad (3.60)$$

έτσι ώστε το S^P να είναι αρνητικό. Σημειώνεται ότι τα S^U και S^P μπορούν να είναι συναρτήσεις της ποσότητας ϕ και υπολογίζονται με βάση την τελευταία διαθέσιμη τιμή, η οποία είναι η τιμή της ϕ στο τέλος της προηγούμενης επανάληψης. Ο γραμμικοποιημένος όρος για το S_{ϕ} ολοκληρώνεται στον όγκο θ και διακριτοποιείται ως:

$$\int_U S_{\phi} d\theta = S_U + S_P \phi_P \quad (3.61)$$

όπου $S_P = S^P \theta$ και $S_U = S^U \theta$ [47].

Συνολικά οι γραμμικοποιημένοι όροι, δηλαδή ο χρονικά μεταβαλλόμενος όρος, ο όρος της συναγωγής, της διάχυσης και των πηγών οδηγούν στην παρακάτω εξίσωση:

$$(\alpha_p - S_p)\phi_p = \sum_{nb} a_{nb}\phi_{nb} + S_U \quad (3.62)$$

όπου ο συντελεστής a_{nb} αποτελεί τους λεγόμενους συντελεστές διασύνδεσης και ο δείκτης nb δηλώνει τις τιμές στους γειτονικούς όγκους. Η παραπάνω εξίσωση πεπερασμένων διαφορών (Finite Difference Equation, FDE) είναι το διακριτοποιημένο ισοδύναμο της γενικευμένης εξίσωσης μεταφοράς (εξ. 3.56) και είναι μη γραμμική δεδομένου ότι οι συντελεστές διασύνδεσης είναι συναρτήσεις της ϕ . Όταν διατυπωθεί για όλους τους πεπερασμένους όγκους καταλήγει σε ένα σύστημα μη γραμμικών αλγεβρικών εξισώσεων η επίλυση του οποίου αναφέρεται σε επόμενη παράγραφο.

3.3.2 Σύζευξη ταχύτητας-πίεσης - Αλγόριθμος SIMPLEC

Ο υπολογισμός του πεδίου πιέσεων πραγματοποιείται μέσω της εξίσωσης συνέχειας η οποία όμως απαιτεί ειδική μεταχείριση καθώς δεν μπορεί να γραφεί με τη γενική μορφή των εξισώσεων μεταφοράς. Στο συγκεκριμένο υπολογιστικό πακέτο CFD-ACE χρησιμοποιήθηκε ο αλγόριθμος SIMPLEC (Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations Consistent), ο οποίος αρχικά προτάθηκε από τους Van Doormal και Raithby [49] και συνδέει την πίεση με την ταχύτητα μέσω της εξίσωσης συνέχειας. Στην πραγματικότητα αποτελεί μια μικρή παραλλαγή του αλγορίθμου SIMPLE που αναπτύχθηκε από τους Patankar και Spalding [50]. Η μεθοδολογία που ακολουθείται περιγράφεται συνοπτικά στη συνέχεια.

Για να ξεκινήσει ο επαναληπτικός αλγόριθμος γίνεται μια αρχική υπόθεση για το πεδίο πιέσεων που συμβολίζεται με P^* . Στη συνέχεια, με βάση αυτό το πεδίο πιέσεων υπολογίζονται οι συνιστώσες της ταχύτητας (u^* , v^* , w^*) μέσω της διακριτοποιημένης εξίσωσης της ορμής. Το πεδίο των ταχυτήτων που υπολογίστηκε θα πρέπει να ικανοποιεί και την εξίσωση συνέχειας, κάτι το οποίο βέβαια δεν ισχύει λόγω της αρχικής υπόθεσης της τιμής P^* . Η κεντρική ιδέα είναι να βρεθούν κάποιοι διορθωτικοί όροι οι οποίοι θα προστεθούν στους όρους όπου έγινε η αρχική υπόθεση και οι οποίοι θεωρώντας μονοδιάστατο πεδίο ροής είναι:

$$P = P^* + P' \quad (3.63)$$

όπου P' η διόρθωση για την πίεση και P πραγματική τιμή της πίεσης. Αντίστοιχα ορίζονται και οι διορθώσεις για τις συνιστώσες της ταχύτητας:

$$u = u^* + u' \quad (3.64\alpha)$$

$$v = v^* + v' \quad (3.64\beta)$$

$$w = w^* + w' \quad (3.64\gamma)$$

όπου u', v', w' οι διορθώσεις για τις συνιστώσες της ταχύτητας και u, v, w οι πραγματικές τιμές των συνιστωσών της ταχύτητας, αντίστοιχα. Στη συνέχεια μέσω της εξίσωσης συνέχειας και της διακριτοποιημένης εξίσωσης της ορμής προκύπτει η εξίσωση για τη διόρθωση της πίεσης. Η εξίσωση αυτή επιλύεται και υπολογίζεται η διόρθωση για την πίεση και το πεδίο ταχυτήτων, έτσι ώστε να ικανοποιείται η εξίσωση συνέχειας. Ακολουθεί η επίλυση όλων των υπόλοιπων εξισώσεων (όπως εξίσωση ενέργειας και διατήρησης μάζας των χημικών ειδών κ.ά.) με βάση τις ανανεωμένες τιμές.

3.3.3 Μεθοδολογία επίλυσης

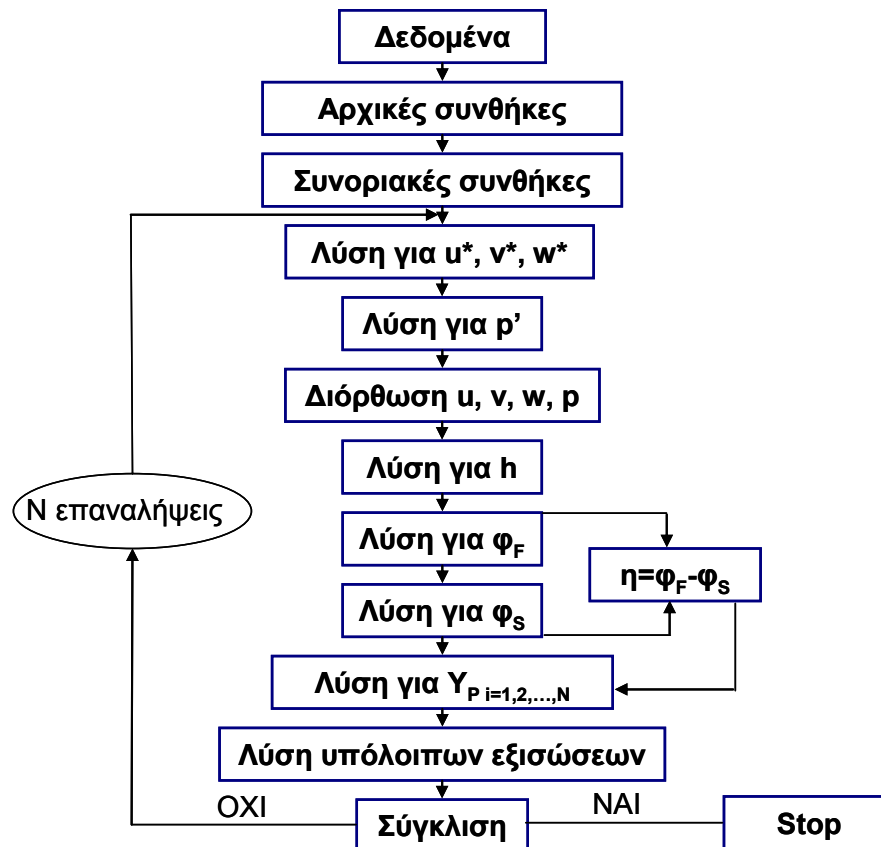
Το σύστημα των μη γραμμικών εξισώσεων που προκύπτει από την εφαρμογή της (εξ. 3.62) σε κάθε υπολογιστικό όγκο μπορεί να επιλυθεί μέσω μιας επαναληπτικής διαδικασίας, όπου οι συντελεστές διασύνδεσης εκτιμώνται από τις τιμές της ϕ που υπολογίστηκαν στην αμέσως προηγούμενη επανάληψη (iteration). Αξίζει να σημειωθεί ότι η επαναληπτική διαδικασία επίλυσης είναι προτιμότερη της άμεσης επίλυσης λόγω των σημαντικά μικρότερων απαιτήσεων σε υπολογιστική μνήμη.

Γενικά η διαδικασία που ακολουθείται μπορεί να περιγραφεί ως εξής (Σχήμα 3.5):

- (i) Αρχικά δίνονται τιμές σε όλες τις μεταβλητές με βάση τις συνοριακές συνθήκες όπου αυτές υπάρχουν και στις υπόλοιπες μεταβλητές δίνονται αρχικές αυθαίρετες τιμές ως παράμετροι
- (ii) Υπολογισμός των παραμέτρων.
- (iii) Εισάγεται ο αλγόριθμος SIMPLEX για την επίλυση του πεδίου των ταχυτήτων και των πιέσεων.

(iv) Επιλύονται οι εξισώσεις ενέργειας, συγκέντρωσης, κτλ. συμπεριλαμβανομένου και των εξισώσεων για τα πορώδη μέσα.

(v) Εάν δεν έχουν συγκλίνει τα υπόλοιπα των εξισώσεων (θα διευκρινιστεί ο όρος παρακάτω) επαναλαμβάνονται τα βήματα (ii) – (iv).



Σχήμα 3.5. Μεθοδολογία επίλυσης.

Στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε ο αλγόριθμος Conjugate Gradient Squared with Preconditioning (CGS+Preconditioning), ο οποίος εφαρμόζομενος σε ένα σύστημα εξισώσεων της μορφής:

$$A \cdot \phi = S \quad (3.65)$$

όπου A και S πίνακες, το μετασχηματίζει σε:

$$P^{-1} \cdot A = P^{-1} \cdot S \quad (3.66)$$

όπου P είναι ένας πίνακας προσέγγισης (preconditioning matrix), ο οποίος προσεγγίζει τον πίνακα A [51].

Σε κάθε επανάληψη υπολογίζεται το υπόλοιπο (residual) της διαφοράς της παλιάς από τη νέα τιμή για κάθε μεταβλητή στους όγκους ελέγχου έως ότου επιτευχθεί σύγκλιση. Σε γενικές γραμμές η υπολογιστική διαδικασία τερματίζεται όταν έχει επαναληφθεί ο αριθμός των επαναλήψεων που ορίστηκαν ή όταν έχει επιτευχθεί το κριτήριο σύγκλισης αναφορικά με το υπόλοιπο. Στην παρούσα διατριβή επιλέχθηκαν τέσσερις τάξεις μεγέθους (10^{-4}) για τα υπόλοιπα κάθε ποσότητας ώστε να επιτευχθεί σύγκλιση. Για να περιοριστεί η αλλαγή μιας μεταβλητής από επανάληψη σε επανάληψη χρησιμοποιείται ένας συντελεστής υπό-αποκατάστασης (under-relaxation factor), έτσι ώστε να αποφευχθεί η απόκλιση που θα έχει ως αποτέλεσμα τον τερματισμό της διαδικασίας επίλυσης.

3.4 Παραδοχές

Όλες οι εξισώσεις μεταφοράς που αναφέρθηκαν παραπάνω επιλύθηκαν για συνθήκες μόνιμης κατάστασης οπότε μηδενίζονται οι χρονικές παράγωγοι, ενώ τα πορώδη μέσα θεωρήθηκαν ομοιόμορφα και ισότροπα. Επιπλέον, ανεξαρτήτως του μείγματος καυσίμου σε όλες τις περιπτώσεις το οξειδωτικό μέσο ήταν ατμοσφαιρικός αέρας τυπικής σύστασης (21% κ.ό. O_2 και 79% κ.ό. N_2). Για την επίτευξη λύσης πραγματοποιήθηκαν επιπρόσθετα οι παρακάτω παραδοχές που αφορούν στη ροή, στη μεταφορά ενέργειας, στη μεταφορά μάζας και στη μεταφορά φορτίου.

Ροή

Λόγω των χαμηλών αριθμών Reynolds στους θαλάμους (αγωγούς) των αερίων θεωρήθηκε ότι η ροή είναι στρωτή σε όλες τις περιπτώσεις που αναλύθηκαν [34,52]. Επιπλέον, η ταχύτητα που αναπτύσσεται στα πορώδη μέσα είναι επί το πλείστον πολύ χαμηλή και κατά συνέπεια είναι δυνατό να εφαρμοστεί ο νόμος του Darcy για να περιγράψει τη ροή, θεωρώντας αμελητέες τις δυνάμεις αδράνειας. Τέλος, σημειώνεται ότι αγνοήθηκε η επίδραση της βαρύτητας τόσο στους θαλάμους των αερίων όσο και στις πορώδεις περιοχές.

Μεταφορά ενέργειας

Σε όλες τις προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν, η ακτινοβολία του ρευστού στο περιβάλλον δεν λήφθηκε υπόψη παρόλο που είναι πιθανό να επηρεάσει αλυσιδωτά τα διάφορα φαινόμενα που πραγματοποιούνται στις κυψέλες καυσίμου. Η πλειοψηφία των εργασιών στη διεθνή βιβλιογραφία δεν λαμβάνει υπόψη την επίδραση της ακτινοβολίας και σε όσες τη μελετούν τα αποτελέσματα είναι αμφιλεγόμενα καθώς φαίνεται ότι επίδραση στο θερμοκρασιακό προφίλ είναι αμελητέα [53,54], ενώ άλλες μελέτες δείχνουν ακριβώς το αντίθετο [55,56]. Στην πραγματικότητα η επίδραση της ακτινοβολίας αξίζει να μελετηθεί μόνο στις κυψέλες καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας, δηλαδή στα SOFC και στα MCFC. Πιο συγκεκριμένα, θεωρώντας αδιαβατικά εξωτερικά τοιχώματα θα έπρεπε να ληφθεί υπόψη η μετάδοση θερμότητας μέσω ακτινοβολίας από την επιφάνεια της ανόδου και της καθόδου προς την επιφάνεια του συλλέκτη της ανόδου και της καθόδου αντίστοιχα, καθώς και η μετάδοση θερμότητας μέσω ακτινοβολίας από/προς το ρεύμα αερίων. Αρχικά υπενθυμίζεται ότι η μετάδοση θερμότητας μέσω ακτινοβολίας ανάμεσα σε στερεά σώματα εξαρτάται από τη διαφορά θερμοκρασίας τους [57]. Τα αποτελέσματα τις παρούσας προσομοίωσης αγνοώντας την συνεισφορά της ακτινοβολίας δείχνουν ότι η διαφορά θερμοκρασίας ανάμεσα στα ηλεκτρόδια και τους συλλέκτες είναι σχεδόν η ίδια και κυμαίνεται μεταξύ 6-10 Κ. Συνεπώς, στις συγκεκριμένες προσομοιώσεις η συνεισφορά που αναμένεται να υπάρξει λόγω της ακτινοβολίας ανάμεσα σε στερεά σώματα είναι πολύ μικρή και για το λόγο αυτό αγνοήθηκε.

Επιπλέον, αναφορικά με τις διεπιφάνειες στερεού ρευστού στα πορώδη μέσα, έγινε η θεώρηση ότι η θερμοκρασία του ρευστού είναι ίση με τη θερμοκρασία του στερεού τμήματος του πορώδους υλικού για να εξασφαλιστεί η συνέχεια της θερμοκρασίας στη διεπιφάνεια ($T_F=T_S$).

Μεταφορά μάζας

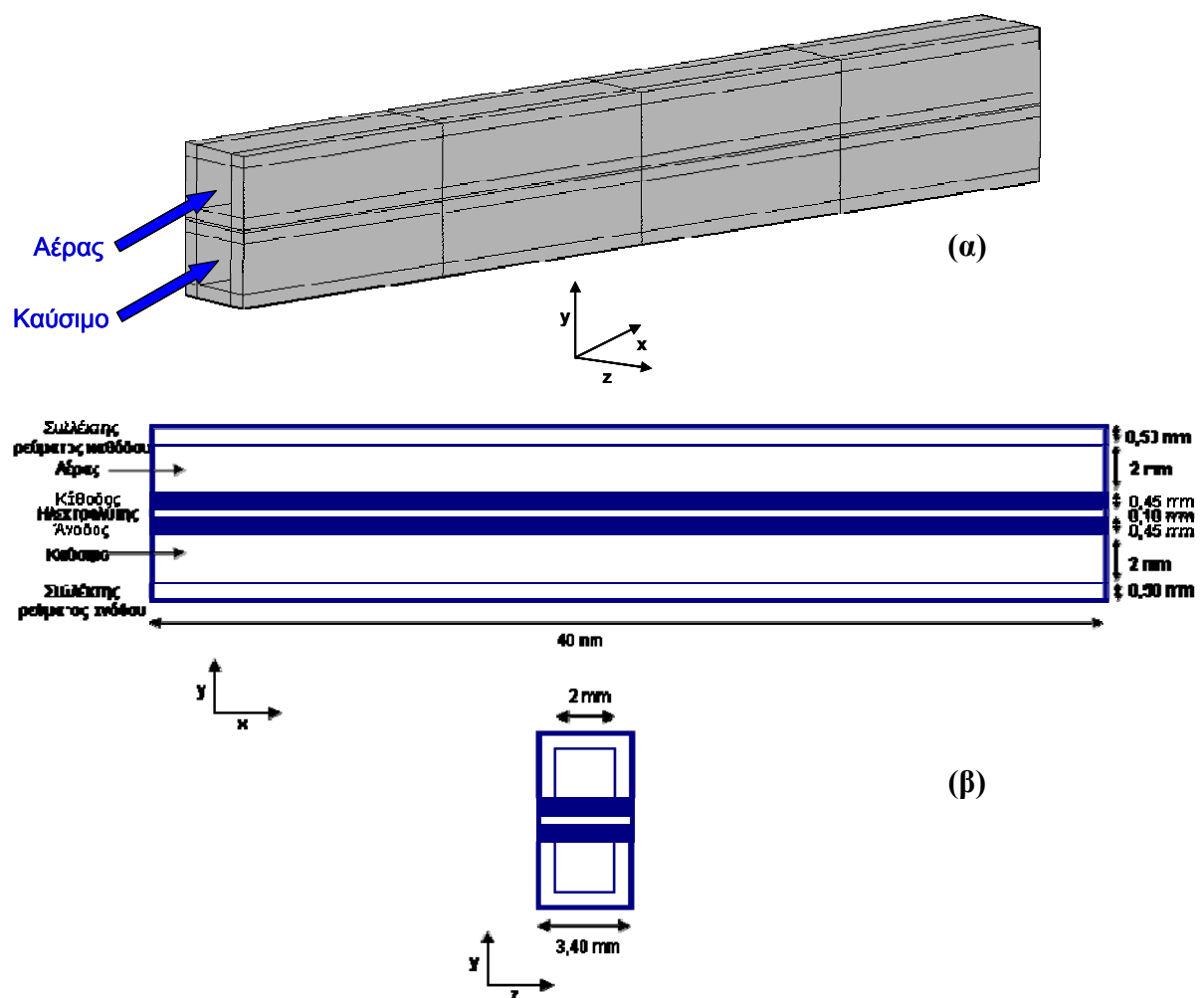
Θεωρήθηκε ότι τα ρευστά είναι ιδανικά αέρια που ακολουθούν το νόμο του Dalton. Επίσης, έγινε η παραδοχή ότι δεν υπάρχει συσσώρευση μάζας και ότι τα αέρια που εισέρχονται στις εισόδους είναι ομογενή.

Μεταφορά φορτίου

Ακολουθήθηκε ο νόμος του Ohm, ενώ για τον υπολογισμό του ρεύματος μεταφοράς χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση Butler-Volmer (εξ. 3.50).

3.5 Γεωμετρία

Από τα δύο κυρίαρχα είδη γεωμετριών για τις κυψελών καυσίμου SOFC, την επίπεδη και την κυλινδρική, στην παρούσα διδακτορική διατριβή επιλέχτηκε να προσομοιωθεί και να μελετηθεί η επίπεδη γεωμετρία, η οποία είναι πιο απλή και εύκολη στην κατασκευή, ενώ θεωρείται αρκετά υποσχόμενη τεχνολογία καθώς εμφανίζει μεγαλύτερες πυκνότητες ισχύος, λόγω των άμεσων και πιο σύντομων διαδρομών για το ρεύμα στην περίπτωση συστοιχιών των κυψελών [58-60].



Σχήμα 3.6. (α) Τρισδιάστατη αναπαράσταση κυψέλης καυσίμου SOFC και (β) γεωμετρικά χαρακτηριστικά κυψέλης καυσίμου.

Η επίπεδη κυψέλη καυσίμου SOFC, η οποία επιλέχθηκε για τη μελέτη των φαινομένων μεταφοράς, απεικονίζεται στο Σχήμα 3.6 [61]. Αποτελείται από το στερεό ηλεκτρολύτη, ο οποίος συνδέεται με δύο πορώδη ηλεκτρόδια, την άνοδο και την κάθοδο, και περιβάλλεται περιφερειακά από τους συλλέκτες ρεύματος. Στο θάλαμο (αγωγό) της ανόδου εισέρχεται το καύσιμο το οποίο και ηλεκτρο-οξειδώνεται στο ηλεκτρόδιο της ανόδου από τα ιόντα οξυγόνου (O^{2-}) που προέρχονται από την ηλεκτροχημική αναγωγή του O_2 στο ηλεκτρόδιο της καθόδου και διέσχισαν τον ηλεκτρολύτη. Τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται μεταφέρονται προς τους συλλέκτες ρεύματος. Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της κυψέλης καυσίμου φαίνονται στο Σχήμα 3.6β, όπου απεικονίζεται μια δισδιάστατη τομή στο κέντρο της κυψέλης καυσίμου ως προς τον άξονα των z .

3.6 Συνοριακές συνθήκες

Στη συνέχεια αναλύονται οι συνοριακές συνθήκες που επιβλήθηκαν στον υπολογιστικό όγκο.

Ροή

Στις εισόδους (καυσίμου και αέρα) τέθηκε σταθερή μαζική παροχή, ενώ στις εξόδους ορίστηκε σταθερή πίεση (1 atm). Στις διεπιφάνειες καθώς και στα τοιχώματα εφαρμόστηκε η συνθήκη μη ολίσθησης (no-slip boundary condition).

Θερμοκρασία

Στην είσοδο τόσο για το μείγμα καυσίμου όσο και για τον αέρα τέθηκε σταθερή θερμοκρασία (συνθήκη Dirichlet). Στις εξόδους επιβλήθηκε μηδενική κλίση για το πεδίο των θερμοκρασιών ($\underline{n} \cdot \nabla T = 0$). Ομοίως, σε όλα τα υπόλοιπα σύνορα εφαρμόστηκε η συνθήκη Von Newman (μηδενική κλίση της θερμοκρασίας, $\underline{n} \cdot \nabla T = 0$) θεωρώντας συνεπώς αδιαβατικά εξωτερικά όρια. Η υπόθεση αυτή θεωρήθηκε επαρκής για τις παρούσες προσομοιώσεις παρόλο που συνήθως υπάρχει μια μικρή απώλεια θερμότητας προς το περιβάλλον. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση των προσομοιώσεων για τη γεωμετρία button cell στα εξωτερικά

πλευρικά τοιχώματα χρησιμοποιήθηκε συνθήκη σταθερής θερμοκρασίας, έτσι ώστε να ληφθεί υπόψη η ύπαρξη κλιβάνου που περιβάλλει την κυψέλη καυσίμου.

Μάζα

Αναφορικά με τη μάζα, στις εισόδους (ανόδου και καθόδου) τα κλάσματα μάζας των

χημικών ειδών εισάχθηκαν έτσι ώστε $\sum_{i=1}^{N_g} Y_i = 1$ (αρχή διατήρησης της μάζας). Επίσης,

σε όλα τα εξωτερικά όρια τέθηκε συνθήκη μηδενικής κλίσης για τις συγκεντρώσεις ($\underline{n} \cdot \nabla C_i = 0$), δηλαδή τα όρια είναι χημικώς ουδέτερα.

Φορτία

Στο συλλέκτη ρεύματος της ανόδου τέθηκε σταθερό δυναμικό (ϕ_S) 0 V, ενώ η τιμή του δυναμικού (ϕ_S) για το συλλέκτη ρεύματος της καθόδου κυμάνθηκε μεταξύ -0,1 έως -0,6 V. Για το ϕ_F εφαρμόστηκε συνθήκη μηδενική κλίσης σε όλα τα όρια. Επιπρόσθετα, σε όλα τα εξωτερικά όρια τέθηκε συνθήκη μηδενικής κλίσης για το ρεύμα ($\underline{n} \cdot \nabla i = 0$) θεωρώντας τα ηλεκτρικά μονωμένα.

3.7 Υλικά

Ο στερεός ηλεκτρολύτης αποτελείται από το σταθεροποιημένο οξειδίο του Ζιρκονίου με οξειδίο του Υτρίου (YSZ) και διαχωρίζει τα δύο ηλεκτρόδια και αποτρέπει την ανάμειξη των αέριων ρευμάτων, του καυσίμου μείγματος που εισέρχεται στο θάλαμο της ανόδου και του αέρα που εισέρχεται στο θάλαμο της καθόδου. Τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου συνίστανται από κεραμο-μεταλλικό μείγμα Ni/YSZ (cermet) και από μεικτό οξειδίο τύπου περοβσκίτη (LaMnO_3), αντίστοιχα. Τέλος, οι συλλέκτες ρεύματος περιέχουν Νικέλιο (Ni) για να εξασφαλιστεί υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των πορωδών υλικών της ανόδου, της καθόδου και του ηλεκτρολύτη και τα αντίστοιχα των συλλεκτών ρεύματος (ανόδου και καθόδου) που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται στους επόμενους Πίνακες 3.1 και 3.2, αντίστοιχα.

Πίνακας 3.1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά πορώδων υλικών [61,62].

	Άνοδος (Ni/YSZ)	Ηλεκτρολύτης (YSZ)	Κάθοδος (LSM/YSZ)
Πορώδες, ε [-]	0,40	0,01	0,50
Διαπερατότητα, κ [m^2]	1e^{-12}	1e^{-18}	1e^{-12}
Θερμική αγωγιμότητα, k_s [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$]	6,23	2,7	9,6
Διάμετρος πόρων, d_p [m]	10^{-6}	10^{-6}	10^{-6}
Ηλεκτρική αγωγιμότητα στερεού, σ_F [$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$]	100000	1e^{-20}	7700
Ηλεκτρική αγωγιμότητα πόρων, σ_S [$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$]	10	10	10

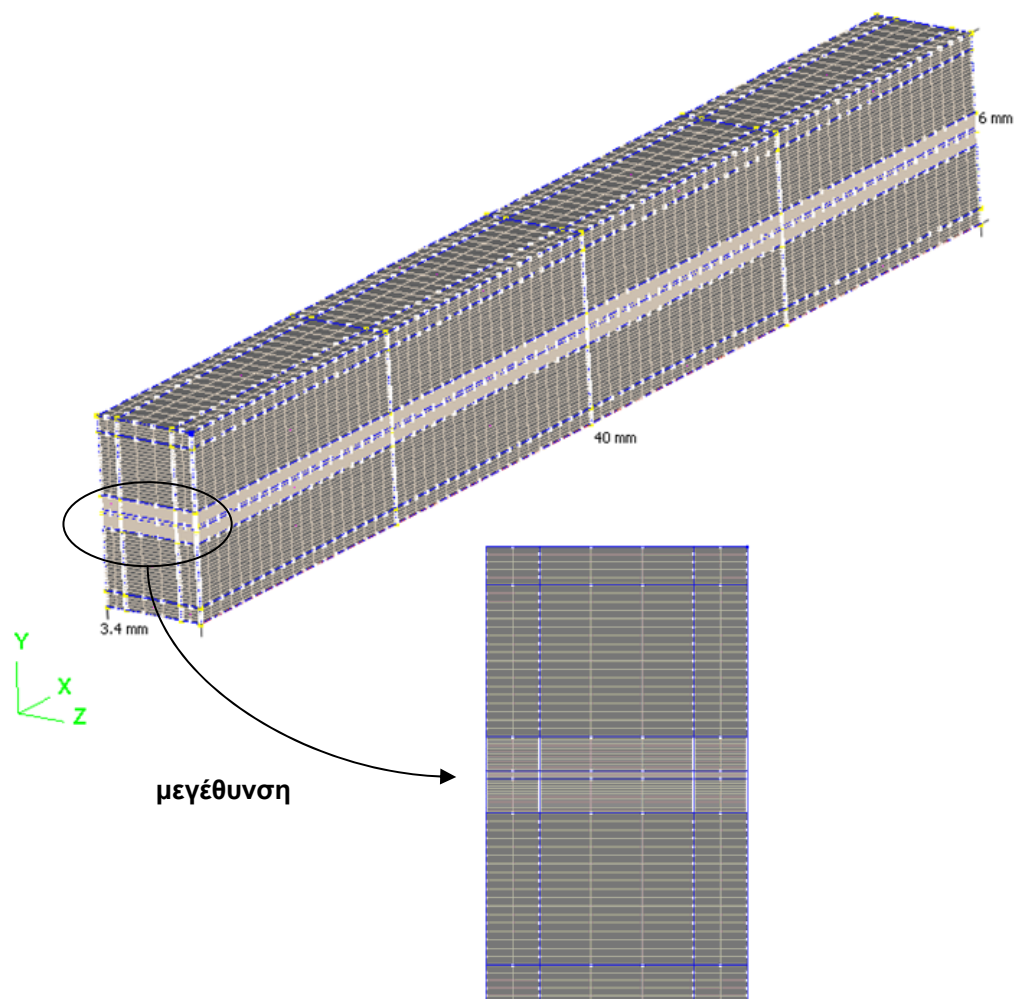
Πίνακας 3.2. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά πορώδων συλλεκτών ρεύματος.

	Συλλέκτης ρεύματος
Πορώδες, ε [-]	0,5
Διαπερατότητα, κ [m^2]	1e^{-12}
Θερμική αγωγιμότητα, k_s [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$]	60,7
Διάμετρος πόρων, d_p [m]	10^{-6}
Ηλεκτρική αγωγιμότητα στερεού, σ_F [$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$]	$1,56\text{e}^7$
Ηλεκτρική αγωγιμότητα πόρων, σ_S [$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$]	e^{-20}

Με βάση τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν, στη συνέχεια αναφέρονται τα ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά που αφορούν στην εξίσωση Butler–Volmer (εξ. 3.50). Αρχικά, η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής πολλαπλασιασμένη με την αναλογία A/V (που αποτελεί την αναλογία μεταξύ της ενεργής επιφάνειας προς το συνολικό όγκο του πορώδους μέσου στην οποία λαμβάνουν χώρα οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις) για την ανοδική αντίδραση είναι $j_o^{\text{anodic}} = 10^{11} \text{ Am}^{-3}$, ενώ για την καθοδική είναι $j_o^{\text{cathodic}} = 10^{10} \text{ Am}^{-3}$ [63]. Ο ανοδικός και ο καθοδικός συντελεστής μεταφοράς μάζας είναι $\alpha_a = \alpha_c = 0,7$, αντίστοιχα και ο εκθέτης των συγκεντρώσεων είναι $a_i = 1$ [63].

3.8 Χωρική διακριτοποίηση

Η τρισδιάστατη κυψέλη καυσίμου διακριτοποιήθηκε στο χώρο από δομημένο πλέγμα, το οποίο όμως δεν είναι ομοιόμορφο καθώς αποτελείται από διαφόρων διαστάσεων πεπερασμένους όγκους (κελιά) που σχηματίζουν ορθογώνια παραλληλεπίπεδα. Στις περιοχές άμεσου ενδιαφέροντος, δηλαδή στα ηλεκτρόδια και στον ηλεκτρολύτη η χωρική διακριτοποίηση που πραγματοποιήθηκε ήταν πιο λεπτομερής όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.7, λόγω αφενός της πορώδους δομής τους και αφετέρου διότι εκεί λαμβάνει χώρα η πλειοψηφία των φαινομένων (π.χ. ηλεκτροχημικές αντιδράσεις) που συμβάλλουν στην παραγωγή ρεύματος. Πιο συγκεκριμένα, ο υπολογιστικός όγκος αριθμεί 80 σημεία στον άξονα των x , 86 σημεία στον άξονα των y και 10 σημεία στον άξονα των z , τα οποία καταλήγουν στη δημιουργία 42028 κελιών.



Σχήμα 3.7. Χωρική διακριτοποίηση.

Ανεξαρτησία από το πλέγμα

Είναι φανερό ότι η δημιουργία πυκνών πλεγμάτων, μέχρις ενός σημείου, αυξάνει την ακρίβεια των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης και βελτιώνει την αξιοπιστία περιορίζοντας τα σφάλματα. Βέβαια η αύξηση της διακριτοποίησης (πέρα από ένα όριο) αυξάνει τους απαιτούμενους υπολογισμούς και κατά συνέπεια τα σφάλματα που εισάχθηκαν αρχικά υπερ-πολλαπλασιάζονται οδηγώντας συνήθως σε απόκλιση των μαθηματικού κώδικα (truncation error). Για το λόγο αυτό, παρακάτω παρουσιάζεται μια σύντομη ανάλυση της χωρικής διακριτοποίησης και της προσπάθειας που έγινε έτσι ώστε να εντοπιστεί το κατάλληλο πλέγμα για τις προσομοιώσεις, το οποίο δεν επηρεάζει την τελική λύση. Επιλέχθηκε να εξεταστούν μεταβλητές οι οποίες είναι δείκτες της κατανάλωσης του καυσίμου και του οξειδωτικού καθώς και μεταβλητές οι οποίες παίζουν σημαντικό ρόλο στην ασφαλή λειτουργία της κυψέλης και στην απόδοση της. Πιο συγκεκριμένα, ελέγχθηκε (α) η μέση ταχύτητα, \tilde{U} , που αναπτύχθηκε στο κέντρο του θάλαμο της ανόδου ($y=0,0015$ m), (β) η μέγιστη μεταβολή της θερμοκρασίας, ΔT , κατά μήκος της κυψέλης καυσίμου στο κέντρο του ηλεκτροδίου της ανόδου ($y=0,0002725$ m), μια παράμετρος που συμβάλλει στον εντοπισμό των θερμικών τάσεων και θα μελετηθεί στα επόμενα κεφάλαια, (γ) ο συντελεστής χρησιμοποίησης, Uf_{H_2} , του καυσίμου, (δ) ο συντελεστής χρησιμοποίησης, Uf_{O_2} , του οξειδωτικού και (ε) το παραγόμενο ρεύμα, I . Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον επόμενο πίνακα (Πίνακας 3.3).

Πίνακας 3.3. Ανεξαρτησία από το πλέγμα.

Αριθμός κελιών	t [h]	\tilde{U} [m/s]	ΔT [-]	I [A]	Uf_{H_2} [%]	Uf_{O_2} [%]
33515	5	0,30	76	1,25	91,09	45,49
35644	5	0,30	78	1,27	91,18	46,26
42028	6	0,31	79	1,29	91,24	46,28
80040	12	0,33	81	1,30	91,40	46,78
107640	18	0,33	82	1,30	91,57	47,21

Αξίζει να αναφερθεί ότι αν και μελετήθηκε η ανεξαρτησία από το πλέγμα για τις διάφορες περιπτώσεις που εξετάζονται στα επόμενα κεφάλαια, για λόγους

απλότητας και συντομίας παρουσιάζονται εδώ τα αποτελέσματα που αφορούν μόνο στην πιο απλή περίπτωση τροφοδοσίας της κυψέλης καυσίμου με 99% κ.ό. H_2 και 1% κ.ό. H_2O . Η θερμοκρασία εισόδου του καυσίμου και του οξειδωτικού ήταν 1073 K και το δυναμικό λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου ορίστηκε στα 0,75 V. Αναφορικά με τα αποτελέσματα, όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.3, αύξηση του αριθμού των κελιών του πλέγματος από 42028 σε 80040 προκαλεί μεταβολή της ΔT και του παραγόμενου ρεύματος κατά περίπου 0,7% και 2,5% αντίστοιχα και για 107640 κελιά υπολογίζεται 0,7% αλλαγή της ΔT και 3,65% του ρεύματος, ενώ αντίστοιχα οι υπολογιστικοί χρόνοι, t , που απαιτούνται για τη σύγκλιση αυξάνονται κατά 50% στην περίπτωση των 80040 κελιών και 67% περίπου για τα 107640 κελιά. Ταυτόχρονα, η μέση ταχύτητα στο θάλαμο της ανόδου μεταβάλλεται κατά 6,01% για διπλασιασμό περίπου τόσο του αριθμού των κελιών όσο και του υπολογιστικού χρόνου. Επιπλέον, για 2,5 φορές αύξηση του αριθμού των κελιών (από 42028 σε 107640) υπολογίστηκε μεταβολή του συντελεστή χρησιμοποίησης του καυσίμου, που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι το H_2 (Uf_{H_2}) κατά 0,36% την ίδια στιγμή που η αντίστοιχη αύξηση του συντελεστή χρησιμοποίησης του οξειδωτικού, δηλαδή του O_2 (Uf_{O_2}) ήταν 1,9%. Συνεπώς, με βάση όσα αναπτύχθηκαν προηγουμένως, η χρήση του πλέγματος που αποτελείται από 42028 κελιά θεωρείται ότι δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα καθώς η αύξηση των υπολογιστικών όγκων του πλέγματος δεν επιδρά σημαντικά στη λύση, ενώ υπερδιπλασιάζει το χρόνο σύγκλισης.

3.9 Βιβλιογραφία

- [1] E. Achenbach and E. Reinsche, Methane/Steam reforming kinetics for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 52 (1994) 238-299.
- [2] F.A. Coutelieres, S. Douvartzides, P. Tsiakaras, The importance of the fuel choice on the efficiency of a solid oxide fuel cell system, *Journal of Power Sources* 123 (2003) 200–205.
- [3] S. Singhal and K. Kendall, *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, Elsevier Ltd. Oxford, UK (2003) ISBN: 1856173879.
- [4] M. Goula, S. Kontou, P. Tsiakaras, Hydrogen production by ethanol steam reforming over a commercial Pd/- Al_2O_3 catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental* 49 (2004) 135–144.

-
- [5] D. Liguras, D. Kondarides, X. Verykios, Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 43 (2003) 345-354.
- [6] J. Breen and J. Ross, Methanol reforming for fuel-cell applications: development of zirconia-containing Cu-Zn-Al catalysts, *Catalysis Today* 51 (1999) 521-533.
- [7] V.M. Janardhanan and O. Deutschmann, CFD analysis of a solid oxide fuel cell with internal reforming: Coupled interactions of transport, heterogeneous catalysis and electrochemical processes, *Journal of Power Sources* 162 (2006) 1192–1202.
- [8] J. Xu and G.F. Froment, Methane steam reforming and water-gas shift: I Intrinsic Kinetics, *AIChE Journal* 35 (1989) 88-96.
- [9] K. Ahmed and K. Foger, Kinetics of internal steam reforming of ethane on Ni/YSZ based anodes for solid oxide fuel cells, *Catalysis Today* 63 (2000) 479-487.
- [10] H. He and J.M. Hill, Carbon deposition on Ni/YSZ composites exposed to humidified methane, *Applied Catalysis A: General* 317 (2007) 284-292.
- [11] Y.B. Lin, Z.L. Zhan, J. Liu, S.A. Barnett, Direct operation of solid oxide fuel cells with methane fuel, *Solid State Ionics* 176 (2005) 1827-1835.
- [12] K.M. Walters, A.M. Dean, H.Y. Zhu, R.J. Kee, Homogeneous kinetics and equilibrium predictions of coking propensity in the anode channels of direct oxidation solid-oxide fuel cells using dry natural gas, *Journal of Power Sources* 123 (2003) 182-189.
- [13] H. Yakabe, T. Ogiwara, M. Hishinuma, I. Yasuda, 3-D model calculation for planar SOFC, *Journal of Power Sources* 102 (2001) 144-154.
- [14] O. Costa-Nunes, R.J. Gorte, J.M. Vohs, Comparison of the performance of Cu–CeO₂–YSZ and Ni–YSZ composite SOFC anodes with H₂, CO, and syngas, *Journal of Power Sources* 141 (2005) 241–249.
- [15] G. Pekridis, K. Kalimeri, N. Kaklidis, E. Vakouftsi, E.F. Iliopoulou, C. Athanasiou, G.E. Marnellos, Study of the reverse water gas shift (RWGS) reaction over Pt in a solid oxide fuel cell (SOFC) operating under open and closed-circuit conditions, *Catalysis Today* 127 (2007) 337–346.
- [16] M.A. Pena, J.P. Gomez, J.L.G. Fierro, New catalytic routes for syngas and hydrogen production, *Applied Catalysis A: General* 144 (1996) 7–57.

-
- [17] Y. Matsuzaki and I. Yasuda, Electrochemical Oxidation of H₂ and CO in a H₂-H₂O-CO-CO₂ System at the Interface of a Ni-YSZ Cermet Electrode and YSZ Electrolyte, *Journal of the Electrochemical Society*, 147 (2000) 1630-1635.
- [18] A.M. Suresh, B. Habibzadeh, B.P. Becker, C.A. Stoltz, B.W. Eichhorn, G.S. Jackson, Electrochemical oxidation of H₂, CO and CO/H₂ mixtures on patterned Ni anodes on YSZ electrolytes, *Journal of the Electrochemical Society* 153 (2006) A705-A715.
- [19] Y. Matsuzaki, Y. Baba, T. Sakurai, High electric conversion efficiency and electrochemical properties of anode-supported SOFCs, *Solid State Ionics* 174 (2004) 81–86.
- [20] O. Costa-Nunes, R.J. Gorte, J.M. Vohs, Comparison of the performance of Cu-CeO₂-YSZ and Ni-YSZ composite SOFC anodes with H₂, CO and syngas, *Journal of Power Sources* 141 (2005) 241-249.
- [21] S. Park, R. Craciun, J.M. Vohs, R.J. Gorte, Direct oxidation of hydrocarbons in a solid oxide fuel cell I. Methane oxidation, *Journal of the Electrochemical Society* 146 (1999) 3603-3605.
- [22] H. Zhu, R.J. Kee, M.R. Pillai, S.A. Barnett, Modeling electrochemical partial oxidation of methane for cogeneration of electricity and syngas in solid – oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 183 (2008) 143-150.
- [23] J.T.S. Irvine and A. Sauvet, Improved oxidation of hydrocarbons with new electrodes in high temperature fuel cells, *Fuel Cells* 1 (2001) 205-210.
- [24] A. Atkins and J. de Paula, *Physical Chemistry*, 8th ed. Physical Chemistry Oxford, UK (2006) ISBN: 0198700725.
- [25] R.B. Bird, W. Stewart, E.N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, 2nd Ed., John Wiley & Sons Inc., New York, USA (1960) ISBN: 0-471-41077-2.
- [26] S. Campanari, and P. Iora, Definition and sensitivity analysis of a finite volume SOFC model for a tubular cell geometry, *Journal of Power Sources* 132 (2004) 113–126.
- [27] J.R. Ferguson, J.M. Fiard, R. Herbin, Three-dimensional numerical simulation for various geometries of solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 58, (1996) 109–122.
- [28] S.B. Beale, Calculation procedure for mass transfer in fuel cells, *Journal of Power Sources* 128 (2004) 185–192.

-
- [29] J.W. Kim, A.V. Virkar, K.Z. Fung, K. Metha, S.C. Singhal, Polarization effects in intermediate temperature, anode-supported Solid Oxide Fuel Cells, *Journal of the Electrochemical Society* 146 (1999) 69–78.
- [30] K. Tseronis, I.K. Kookos, C. Theodoropoulos, Modelling mass transport in solid oxide fuel cells anodes: a case for multicomponent dusty gas model, *Chemical Engineering Science* 63 (2008) 5626-5638.
- [31] N.P. Brandon and D.J. Brett, Engineering porous materials for fuel cell applications, *Philosophical Transactions of the Royal Society* 364 (2006) 147-159.
- [32] F.A. Dullien, *Porous Media: Fluid Transport and Pore Structure*. Academic Press, California, US (1979) ISBN: 0122236550.
- [33] D.A. Nield and A. Bejan, *Convection in Porous Media*, 3rd Ed., Springer Science and Business Media, Inc., New York, USA (2006) ISBN: 0-387-29096-6.
- [34] R. Bove and S. Ubertini, Modeling solid oxide fuel cell operation: Approaches, techniques and results, *Journal of Power Sources* 159 (2006) 543–559.
- [35] H. Yakabe, M. Hishinuma, M. Uratani, Y. Matsuzaki, I. Yasuda, Evaluation and modeling of performance of anode-supported solid oxide fuel cell, *Journal of Power Sources* 86 (2000) 423–431.
- [36] I. Zinovik and D. Poulikakos, Modeling the temperature field in the reforming anode of a button-shaped solid oxide fuel cell, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 6234–6243.
- [37] S. Mazumder and J.V. Cole, Rigorous 3-D Mathematical Modeling of PEM Fuel Cells I. Model Predictions without Liquid Water Transport, *Journal of The Electrochemical Society* 150 (2003) A1503-A1509.
- [38] N. Autissier, D. Larrain, J. Van herle, D. Favrat, CFD simulation tool for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 131 (2004) 313–319.
- [39] V. Gurau, H. Liu, S. Kakac, Two-Dimensional Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *AiChE Journal* 44 (1998) 2410-2422.
- [40] G. Dagan, *Flow and transport in porous formations*, Springer-Verlag, Berlin (1989) ISBN: 3540516026.
- [41] W.W. Pulkrabek, *Engineering fundamentals of the internal combustion engine*, 2nd ed., Pearson Prentice Hall, USA (2003) ISBN: 0131405705.

-
- [42] S. Mazumder and D. Sengupta, Sub-grid scale modeling of heterogeneous chemical reactions and transport in full-scale catalytic converters, *Combustion and Flame* 131 (2002) 85-97.
- [43] F. Jaouen, G. Lindbergh, G. Sundholm. Investigation of mass-transport limitations in the solid polymer fuel cell cathode, *Journal of the Electrochemical Society* 149 (2002) A437-A447.
- [44] V.S. Bagotshy, *Fundamentals of electrochemistry*, 2nd ed., John Wiley & Sons Inc., New Jersey, USA, Ch. 6 (2006) ISBN: 10 0-471-70058-4.
- [45] J.S. Newman and C.W. Tobias, Theoretical analysis of current distribution in porous electrodes, *Journal of the Electrochemical Society* 109 (1962) 1183-1191.
- [46] CFD-ACE+, Version 2008.2, ESI-Group. Huntsville, AL, 35806.
- [47] S.V. Patankar, *Numerical heat transfer and fluid flow*, Hemisphere Publishing Corporation, USA (1980) ISBN: 0-89116-522-3.
- [48] H.K. Versteeg and W. Malalasekera, *An introduction to computational fluid dynamics. The finite volume method*, Longman Group Ltd., England (1995) ISBN: 0-582-21884-5.
- [49] J.P. Van doormaal and G.D. Raithby, Enhancements of the SIMPLE Method for Predicting Incompressible Fluid Flows, *Numer. Heat Transfer* 7 (1984) 147-163.
- [50] S.V. Patankar and D.B. Spalding, A calculation procedure for heat, mass and momentum transfer in three-dimensional parabolic flows, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 15 (1972) 1787-1806.
- [51] Y. Saad, *Iterative Methods for sparse linear systems*, 2nd Ed., Society for Industrial and Applied Mathematics, USA (2003) ISBN: 0-89871-534-2.
- [52] M.M.A. Khaleel, Z. Lin, P. Singh, W. Surdoval and D. Collin, A finite element analysis modeling tool for solid oxide fuel cell development: coupled electrochemistry, thermal and flow analysis in MARC, *Journal of Power Sources* 130 (2004) 136–148.
- [53] K.J. Daun, S.B. Beale, F. Liu, G.J. Smallwood, Radiation heat transfer in planar SOFC electrolytes, *Journal of Power Sources* 157 (2006) 302–310.
- [54] D.L. Damm and A.G. Fedorov, Radiation heat transfer in SOFC materials and components, *Journal of Power Sources* 143 (2005) 158–165.
- [55] S. Murthy and A.G. Fedorov, Radiation heat transfer analysis of the monolith type solid oxide fuel cell, *Journal of Power Sources* 124 (2003) 453–458.

-
- [56] R. Suwanwarangkul, E. Croiset, M.D. Pritzker, M.W. Fowler, P.L. Douglas, E. Entchev, Mechanistic modelling of a cathode-supported tubular solid oxide fuel cell, *Journal of Power Sources* 154 (2006) 74–85.
- [57] J.H. Lienhard IV and J.H. Lienhard V, *A heat transfer textbook*, 3rd ed., Phlogiston Press, Massachusetts, USA (2004).
- [58] R. Bove and S. Ubertini, *Modeling Solid Oxide Fuel Cells: Methods, Procedures and Techniques*, Springer USA (2008) ISBN: 978-1-4020-6994-9.
- [59] M.M. Mench, *Fuel Cell Engines*, John Wiley & Sons, Inc., USA (2008) ISBN: 978-0-471-68958-4.
- [60] G. Hoogers, *Fuel Cell Technology Handbook*, CRC Press, USA (2003) ISBN: 0-8493-0877-1.
- [61] P.A. Ramakrishna, Shi Yang, C.H. Sohn, Innovative design to improve the power density of a solid oxide fuel cell, *Journal of Power Sources* 158 (2006) 378-384.
- [62] J. Klein, Y. Bultel, M. Pons, P. Ozil, Modeling of a Solid Oxide Fuel Cell fueled by methane: Analysis of carbon deposition, *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 7 (2007) 425-434.
- [63] J. Klein, Y. Bultel, S. Georges, M. Pons, Modeling of a SOFC fuelled by methane: From direct internal reforming to gradual internal reforming, *Chemical Engineering Science* 62 (2007) 1636-1649.

4 Σύγκριση με πειραματικά δεδομένα

4.1 Εισαγωγή

Οι μοναδιαίες κυψέλες καυσίμου τύπου SOFC σε μορφή δισκίου (ή κυψέλες καυσίμου SOFC γεωμετρίας button cell) χρησιμοποιούνται κατά κόρον στις πειραματικές μελέτες έως σήμερα [1-3]. Το ηλεκτροχημικό κελί αποτελούμενο από τη διάταξη ανόδου-ηλεκτρολύτη-καθόδου (Membrane-Electrode Assembly – MEA) μπορεί να είναι είτε κυλινδρικό είτε ορθογωνικό, έχοντας διάμετρο περίπου 1-3 εκατοστά. Η πλειοψηφία των πειραμάτων που αναφέρονται στη διεθνή βιβλιογραφία πραγματοποιείται μέσα σε κλιβάνους ώστε να ελέγχονται οι θερμοκρασιακές διακυμάνσεις που ευθύνονται για την αστοχία των υλικών. Τα πειραματικά αποτελέσματα συνήθως αφορούν στις καμπύλες δυναμικού-ρεύματος-ισχύος και λόγω της ευρείας διαθεσιμότητας τους χρησιμοποιούνται συχνά για την πιστοποίηση των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από τις μαθηματικές προσομοιώσεις [4-6].

Στις μελέτες αυτές, το κύριο ενδιαφέρον των ερευνητών αφορά στην καλύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς και των φαινομένων που πραγματοποιούνται στις κυψέλες καυσίμου SOFC μελετώντας διάφορες παραμέτρους συμπεριλαμβανομένων τόσο της επίδρασης του επιβαλλόμενου δυναμικού και της σύστασης της τροφοδοσίας όσο και της ροής μάζας στην είσοδο [7,8]. Αξίζει να σημειωθεί ότι αν και στην πλειοψηφία των μοντέλων που εφαρμόζονται σε κυψέλες καυσίμου SOFC γεωμετρίας button cell (λεπτομερής περιγραφή της γεωμετρίας θα γίνει σε επόμενη παράγραφο) συνήθως γίνεται η θεώρηση ότι επικρατούν ισοθερμοκρασιακές συνθήκες [9], λόγω του μικρού μεγέθους τους, τα τελευταία χρόνια

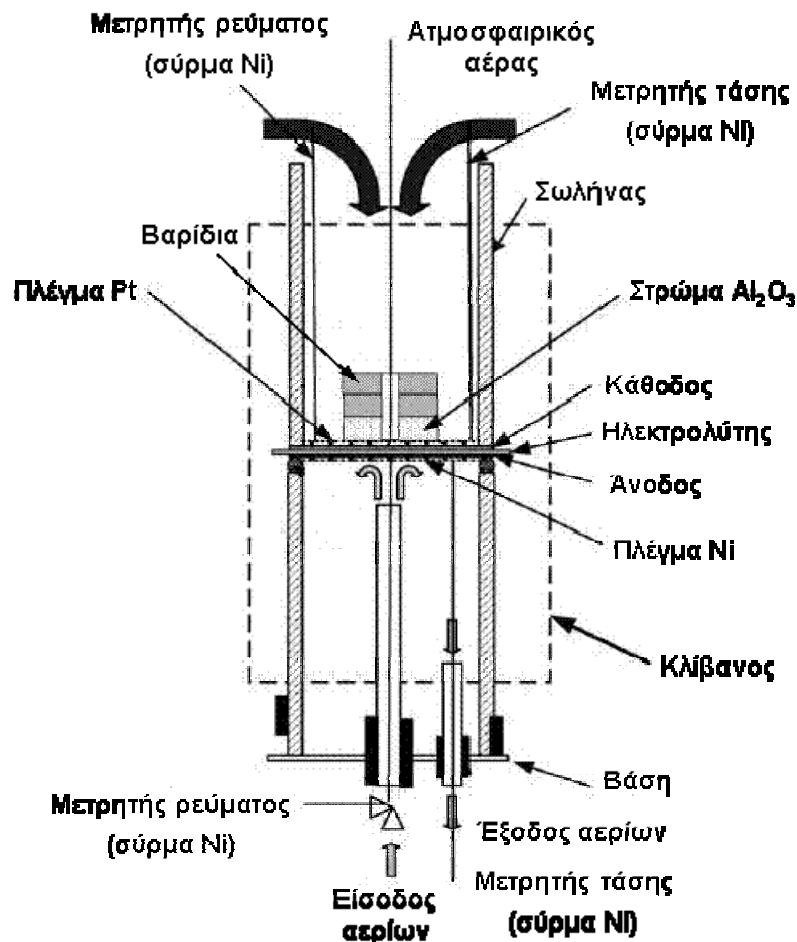
γίνεται προσπάθεια να ληφθούν υπόψη οι επιδράσεις της μετάδοσης θερμότητας, οι οποίες τελικά αποδεικνύονται ιδιαίτερα σημαντικές [7].

Λόγω της συνεχιζόμενης ανόδου της τιμής των συμβατικών καυσίμων τα τελευταία χρόνια επιχειρείται η χρήση διατάξεων υψηλότερων αποδόσεων συγκριτικά με τις υπάρχουσες τεχνολογίες παραγωγής ενέργειας, όπως είναι οι κυψέλες καυσίμου SOFC. Παράλληλα, προς την κατεύθυνση αυτή, για την ορθότερη αξιοποίηση των συμβατικών καυσίμων γίνεται προσπάθεια τροφοδοσίας τους στα SOFC όπου εκτός από υδρογόνο, μπορούν να χρησιμοποιηθούν καύσιμα βασισμένα στους υδρογονάνθρακες, όπως το φυσικό αέριο, η βιομάζα και ο στερεός άνθρακας. Παρόλα αυτά, εξαιτίας των προβλημάτων που συσχετίζονται με την εναπόθεση άνθρακα στα ηλεκτρόδια, συχνά προτιμάται η λειτουργία των κυψελών καυσίμου υπό την τροφοδοσία αερίου σύνθεσης, το οποίο αποτελεί το προϊόν της αναμόρφωσης υδρογονανθράκων καθώς και διεργασιών αεριοποίησης άνθρακα ή ακόμη και βιομάζας [10]. Η σύσταση του αερίου σύνθεσης ποικίλει ανάλογα με την πρώτη ύλη και το είδος της διεργασίας, επηρεάζοντας σημαντικά την απόδοση της κυψέλης καυσίμου [11-14]. Αποτελείται από H_2 , CO , CO_2 , H_2O , N_2 και μικρό ποσοστό H_2S το οποίο πρέπει να απομακρυνθεί πριν την τροφοδοσία στην κυψέλη καυσίμου [15].

Στο κεφάλαιο αυτό επιχειρείται η σύγκριση του μοντέλου που δημιουργήθηκε και περιγράφηκε αναλυτικά στο προηγούμενο Κεφάλαιο 3 με πειραματικά δεδομένα που διατίθενται στη διεθνή βιβλιογραφία. Συγκεκριμένα, συγκρίνονται οι καμπύλες δυναμικού-πυκνότητας ρεύματος ($V-I$) που προέκυψαν από τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων με τις αντίστοιχες πειραματικές, στις ίδιες συνθήκες λειτουργίας. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα των Suwanwarangkul et al. [6] και η γεωμετρία button cell όπως περιγράφεται από τους ίδιους συγγραφείς. Η περιγραφή της προτεινόμενης από τους Suwanwarangkul et al. διάταξης θα συζητηθεί στη συνέχεια του κεφαλαίου. Με βάση τα μείγματα εισόδου που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα της Αναφοράς [6], για την πιστοποίηση του μοντέλου εξετάστηκαν τρεις τροφοδοσίες, η τροφοδοσία υδρογόνου, η τροφοδοσία μονοξειδίου του άνθρακα και η τροφοδοσία αερίου σύνθεσης. Στο μοντέλο θεωρήθηκε ότι πραγματοποιούνται τόσο ετερογενείς όσο και ομογενείς αντιδράσεις. Μελετήθηκαν επίσης τα κυριότερα φαινόμενα μεταφοράς που πραγματοποιούνται στην κυψέλη καυσίμου SOFC όπως περιγράφηκαν αναλυτικά προηγουμένως (Κεφάλαιο 3) και σε αντίθεση με την πλειοψηφία των διαθέσιμων προσομοιώσεων στη βιβλιογραφία, λαμβάνεται υπόψη η

διακύμανση της θερμοκρασίας στο εσωτερικό της κυψέλης. Επιπρόσθετα, λόγω μεγαλύτερης πολυπλοκότητας και για σαφέστερη ερμηνεία της συμπεριφοράς της πειραματικής κυψέλης καυσίμου, για την τροφοδοσία του αερίου σύνθεσης δίνονται τα μεσοσκοπικά χαρακτηριστικά της, όπως η χωρική αποτύπωση του προφίλ των ταχυτήτων και της θερμοκρασίας αλλά και των κλασμάτων μάζας των χημικών ειδών, ώστε να αποκτηθεί μια λεπτομερής εικόνα των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στη συγκεκριμένη κυψέλη καυσίμου.

Για την πιστοποίηση των αποτελεσμάτων της μεθοδολογίας προσομοίωσης του Κεφαλαίου 3, επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί η γεωμετρία button cell των Suwanwarangkul et al. [6] και αφορά σε μια κυψέλη καυσίμου τύπου SOFC με ηλεκτρολύτη πάχους 150 μm (electrolyte supported fuel cell), που αποτελείται από μια διάταξη ανόδου – καθόδου – ηλεκτρολύτη (Membrane-Electrode Assembly, MEA), τοποθετημένη μέσα σε έναν κλίβανο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.1. Το ηλεκτρόδιο της ανόδου ήταν τοποθετημένο πάνω σε πλέγμα νικελίου, το οποίο αποτελούσε το συλλέκτη της ανόδου, ενώ η κάθοδος ήταν σε επαφή με πλέγμα λευκόχρυσου (Pt), που συνιστούσε το συλλέκτη της καθόδου. Στις άκρες των δύο πλεγμάτων ήταν προσαρμοσμένα σύρματα νικελίου (Ni) για τη μέτρηση του ρεύματος και της τάσης. Για την καλύτερη συγκράτηση της διάταξης τοποθετήθηκαν βαρίδια πάνω στο πλέγμα της πλατίνας και όπου αυτά ερχόταν σε επαφή με το πλέγμα Pt παρεμβαλλόταν ένα στρώμα οξειδίου του αλουμινίου (Al_2O_3) υψηλού πορώδους ώστε να διασφαλίζεται η τροφοδοσία του οξυγόνου στο ηλεκτρόδιο της καθόδου. Η τροφοδοσία του καυσίμου πραγματοποιούνταν κάθετα στο ηλεκτρόδιο της ανόδου μέσω ενός αγωγού διαμέτρου 6 mm, η άκρη του οποίου ήταν τοποθετημένη σε απόσταση περίπου 4mm από τη διάταξη MEA, ώστε να επιτυγχάνεται ομοιόμορφη κατανομή των αερίων στην ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια. Τα αέρια απομακρύνονταν από τον αγωγό της ανόδου και οδηγούνταν σε αέριο χρωματογράφο προς περεταίρω ανάλυση. Παράλληλα, η πλευρά της καθόδου ήταν εκτεθειμένη στον ατμοσφαιρικό αέρα, αλλά παρέμενε μέσα στον κλίβανο. Σημειώνεται ότι τα εσωτερικά τοιχώματα του κλιβάνου διατηρούνταν σε σταθερή θερμοκρασία. Περισσότερες πληροφορίες και η αναλυτική περιγραφή της πειραματικής διάταξης μπορούν να βρεθούν στην Αναφορά [6].



Σχήμα 4.1. Πειραματική διάταξη κυψέλης καυσίμου SOFC γεωμετρίας button cell που μελετήθηκε στην αναφορά [6] και χρησιμοποιήθηκε στις προσομοιώσεις του παρόντος κεφαλαίου.

4.2 Περιγραφή μαθηματικού μοντέλου

Στη συνέχεια του κεφαλαίου περιγράφεται εν συντομία το μαθηματικό μοντέλο όπως εφαρμόστηκε στη γεωμετρία button cell, προσδιορίζοντας αφενός τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της διάταξης και τις φυσικοχημικές ιδιότητες των υλικών και αφετέρου ορίζοντας τις παραδοχές και τις συνοριακές συνθήκες που επιβλήθηκαν. Παράλληλα, παρουσιάζεται η χωρική διακριτοποίηση της διδιάστατης κυψέλης καυσίμου που προσομοιώθηκε και πραγματοποιείται μελέτη για την ανεξαρτησία των αποτελεσμάτων από το πλέγμα.

Στην κυψέλη καυσίμου λαμβάνουν χώρα τόσο τα κυριότερα φαινόμενα μεταφοράς όπως η ροή, η μετάδοση θερμότητας, η μεταφορά μάζας και φορτίου όσο και οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στα ηλεκτρόδια αλλά και

οι αντιδράσεις που εξελίσσονται στην αέρια φάση. Για τον υπολογισμό της ταχύτητας, της θερμοκρασίας και των κλασμάτων μάζας των χημικών ειδών πραγματοποιείται η συζυγής επίλυση των εξισώσεων για την ορμή, τη διατήρηση ενέργειας και τη διατήρηση μάζας των χημικών ειδών. Επίσης, εφαρμόζεται η εξίσωση διατήρησης του ηλεκτρικού φορτίου και ο νόμος του Ohm, ο οποίος συσχετίζει το ρεύμα με το ηλεκτρικό δυναμικό. Η αναλυτική περιγραφή των εξισώσεων αυτών έχει ήδη παραταθεί στο Κεφάλαιο 3.

Σε συμφωνία με τις τροφοδοσίες που εξετάστηκαν στο πείραμα της Αναφοράς [6], για την πιστοποίηση του μοντέλου η θεωρητική κυψέλη καυσίμου τροφοδοτήθηκε με τρία διαφορετικά αέρια και συγκεκριμένα με i) H₂, ii) CO και iii) μείγμα αερίου σύνθεσης, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.1. Οι συστάσεις των τροφοδοσιών αυτών ταυτίζονται με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική μελέτη της Αναφοράς [6]. Σημειώνεται ότι το αέριο σύνθεσης έχει τυπική σύσταση και προερχόμενη από αεριοποιητή αέρα ή οξυγόνου [16].

Πίνακας 4.1. Σύσταση τροφοδοσίας [6,16].

	Σύσταση (% κ.ό.)
Τροφοδοσία 1	100% H ₂
Τροφοδοσία 2	100% CO
Τροφοδοσία 3	20 % H ₂
	3% H ₂ O
	20% CO
	14% CO ₂
	43% N ₂

4.2.1 Χημικές και ηλεκτροχημικές αντιδράσεις

Στις προσομοιώσεις θεωρήθηκε ότι τόσο το υδρογόνο όσο και το μονοξείδιο του άνθρακα οξειδώνονται ηλεκτροχημικά προς σχηματισμό υδρατμών και διοξειδίου του άνθρακα σύμφωνα με τις αντιδράσεις 3.6α και 3.6β, αντίστοιχα. Τα ιόντα οξυγόνου (O²⁻) παράγονται στην κάθοδο μέσω της ηλεκτροχημικής αναγωγής του οξυγόνου του ατμοσφαιρικού αέρα σύμφωνα με την αντίδραση 3.8.

Στο σημείο αυτό σημειώνεται ότι ο ρυθμός της ηλεκτροχημικής οξείδωσης του H_2 είναι περίπου 2-3 φορές μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο του CO , όπως έχει διαπιστωθεί από πειραματικές μετρήσεις [6,17] και τα αντίστοιχα κινητικά δεδομένα που αφορούν στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις δίνονται στον Πίνακα 4.2. Στην περίπτωση τροφοδοσίας με αέριο σύνθεσης στην αέρια φάση και όπου είναι παρόντα τα εμπλεκόμενα χημικά είδη, πραγματοποιείται επιπλέον η αντίδραση μετατόπισης της ισορροπίας του υδραερίου (WGS) (αντίδραση 3.5). Η κινητική της αντίδρασης αυτής εκφρασμένη σε $kmol/m^3s$ υπολογίζεται από τη σχέση [18]:

$$r_{WGS} = 1199T^2 \exp\left(-\frac{12500}{T}\right)[H_2O][CO] - 1119T^2 \exp\left(-\frac{12500}{T}\right)[H_2][CO_2] \quad (4.1)$$

Πίνακας 4.2. Κινητικά δεδομένα για τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις [6,19].

	Άνοδος	Κάθοδος
Για την αντίδραση: $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$		
$j_0 [Am^{-3}]$	10^{11}	10^{10}
$a_a [-]$	0,7	-
$a_c [-]$	-	0,7
Για την αντίδραση: $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$		
$j_0 [Am^{-3}]$	-	4×10^{10}
$a_a [-]$	0,7	-
$a_c [-]$	-	0,7

4.2.2 Γεωμετρία κυψέλης καυσίμου

Με βάση την πειραματική διάταξη της Αναφοράς [6], η κυψέλη καυσίμου γεωμετρίας button cell που προσομοιώθηκε αποτελείται από τον αγωγό τροφοδοσίας της ανόδου, το θάλαμο του καυσίμου, το θάλαμο του αέρα και το ηλεκτροχημικό κελί που περιλαμβάνει το ηλεκτρόδιο της ανόδου και της καθόδου και το στρώμα του ηλεκτρολύτη. Η σχηματική αναπαράσταση της δυδιάστατης κυψέλης καυσίμου αποτυπώνοντας τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.2.

- Μεταφορά θερμότητας: απουσία ακτινοβολίας
- Μεταφορά μάζας: μη συσσώρευση μάζας
- Μεταφορά φορτίου: νόμος του Ohm, εξίσωση Butler-Volmer για το ρεύμα μεταφοράς
- Σύσταση οξειδωτικού μέσου: ατμοσφαιρικός αέρας τυπικής σύστασης (21% κ.ό. O₂ και 79% κ.ό. N₂).

Οι παραπάνω παραδοχές περιγράφονται αναλυτικότερα στην Παράγραφο 3.4 του Κεφαλαίου 3.

4.2.4 Συνοριακές συνθήκες

Ακολουθεί η περιγραφή των συνοριακών συνθηκών που εφαρμόστηκαν για να προσομοιωθούν κατά το δυνατό οι πραγματικές συνθήκες λειτουργίας της πειραματικής κυψέλης καυσίμου. Πρώτα απ' όλα, αναφορικά με τη ροή μάζας του καυσίμου θεωρήθηκε ότι η άνοδος τροφοδοτείται με 180 ml/min καύσιμου (σταθερή μαζική παροχή), η οποία συνάδει με τις συνθήκες λειτουργίας του πειράματος [6], μέσω του αγωγού τροφοδοσίας της ανόδου, ενώ η κάθοδος είναι εκτεθειμένη στον ατμοσφαιρικό αέρα (πάνω σύνορο του Σχήματος 4.2). Στην έξοδο του θαλάμου της ανόδου εφαρμόστηκε σταθερή πίεση μιας ατμόσφαιρας. Δεδομένου ότι δεν υπάρχει συσσώρευση μάζας τέθηκε μηδενική κλίση στη ροή μάζας στα τοιχώματα της κυψέλης (δεξί σύνορο όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 4.2) και στην έξοδο. Στο αριστερό σύνορο του Σχήματος 4.2 εφαρμόστηκε συμμετρική συνοριακή συνθήκη, δηλαδή συνθήκη μηδενικής κλίσης για όλες τις ποσότητες (ροή, θερμότητα, δυναμικό, ρεύμα).

Επιπρόσθετα, τα μείγματα καυσίμου προθερμάνθηκαν στους 1073 K πριν εισέλθουν στην κυψέλη καυσίμου, ενώ ισοθερμοκρασιακή συνθήκη στους 1073 K ορίστηκε στα εξωτερικά όρια, ώστε να ληφθεί υπόψη η παρουσία του κλιβάνου. Το δυναμικό λειτουργίας στην άνοδο τέθηκε στα 0 V, ενώ το δυναμικό στην κάθοδο κυμάνθηκε από -0,1 έως -0,5 V .

4.2.5 Υλικά

Στη συνέχεια περιγράφονται τα υλικά που συνιστούν την ηλεκτροχημική κυψέλη καυσίμου SOFC γεωμετρίας button cell που προσομοιώθηκε και τα οποία

χρησιμοποιήθηκαν και στην πειραματική μελέτη της αναφοράς [6]. Ο ηλεκτρολύτης αποτελείται από σταθεροποιημένο οξείδιο του Ζιρκονίου με οξείδιο του Υτρίου (3 mol% yttria-stabilized zirconia), η άνοδος από κεραμο-μεταλλικό μείγμα Ni/YSZ (Ni–CeO₂-YSZ) και η κάθοδος από μεικτό οξείδιο τύπου περοβσκίτη, LSM, (La_{0.7}Sr_{0.2}MnO_{3-δ}), αντίστοιχα.]. Τα υλικά αυτά είναι πορώδη και έχουν προσομοιωθεί ως ισότροπα μέσα, τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των οποίων παρατίθενται στον παρακάτω Πίνακα 4.3.

Πίνακας 4.3. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά πορωδών υλικών [6,18,20].

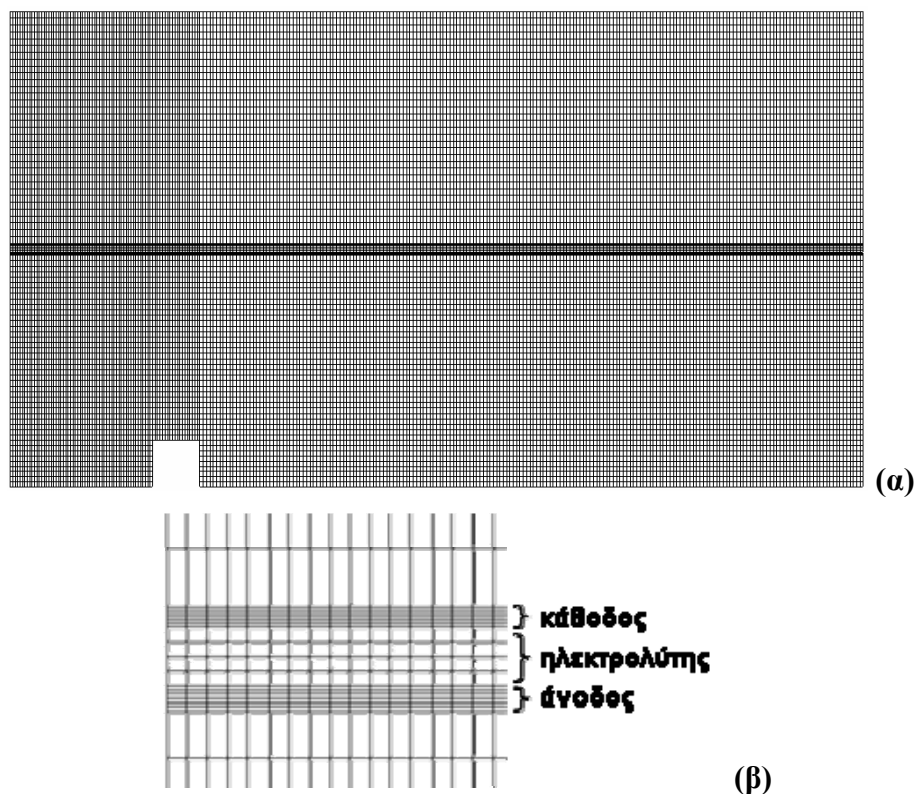
	Άνοδος	Ηλεκτρολύτη	Κάθοδος
Πορώδες, ε [-]	0,40	0,01	0,50
Διαπερατότητα, κ [m ²]	10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁸	10 ⁻¹²
Θερμική αγωγιμότητα, k_s [Wm ⁻¹ K ⁻¹]	6,23	2,7	9,6
Διάμετρος πόρων, d_p [m]	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶
Ηλεκτρική αγωγιμότητα στερεού, σ_F [Ω^{-1} m ⁻¹]	10 ⁶	10 ⁻²⁰	7700
Ηλεκτρική αγωγιμότητα πόρων, σ_S [Ω^{-1} m ⁻¹]	10	2,26	10

Όπως επισημάνθηκε και στο Κεφάλαιο 3, ο ηλεκτρολύτης στην πράξη είναι πλήρως συμπαγής και με μηδενικό πορώδες. Όμως η μεθοδολογία προσομοίωσης του λογισμικού που χρησιμοποιήθηκε, θεωρεί τον ηλεκτρολύτη ως εικονικά πορώδη και την ηλεκτροχημική διέλευση των ιόντων O²⁻ μέσω των οπών του συμπαγούς πλέγματος του ηλεκτρολύτη, ως εικονική διάχυση οξυγόνου μέσω ενός εικονικά πορώδους ηλεκτρολύτη. Τα κινητικά, όμως χαρακτηριστικά της εικονικής διάχυσης και η εξάρτησή τους από το δυναμικό μεταξύ της ανόδου και της καθόδου, θεωρείται ότι ταυτίζονται με αυτά της πραγματικής ηλεκτροχημικής μεταφοράς ιόντων και με τον τρόπο αυτό το συγκεκριμένο λογισμικό υπολογίζει τη μεταφορά μάζας μέσω του ηλεκτρολύτη.

4.2.6 Χωρική διακριτοποίηση

Η δυδιάστατη κυψέλη καυσίμου γεωμετρίας button cell διακριτοποιήθηκε στο χώρο από δομημένο, μη ομοιόμορφο πλέγμα, του οποίου οι πεπερασμένοι “όγκοι” (κελιά) σχηματίζουν ορθογώνια παραλληλεπίπεδα. Το πλέγμα είναι πιο πυκνό στην περιοχή

της ανόδου-ηλεκτρολύτη-καθόδου (MEA), ώστε να προσομοιωθούν με μεγαλύτερη ακρίβεια τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στα πορώδη υλικά που βρίσκονται εκεί και ουσιαστικά ευθύνονται για την απόδοση του συστήματος. Αναλυτικότερα, το πλέγμα της κυψέλης καυσίμου αποτελείται από 25590 κελιά τοποθετώντας 280 σημεία στον άξονα των x και 99 σημεία στον άξονα των y , όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.3α. Η μεγέθυνση της περιοχής των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη απεικονίζεται στο Σχήμα 4.3β.



Σχήμα 4.3. (α) Χωρική διακριτοποίηση δισδιάστατου υπολογιστικού “όγκου” και (β) μεγέθυνση της περιοχής ενδιαφέροντος.

Ανεξαρτησία από το πλέγμα

Στη συνέχεια και σε αντιστοιχία με το προηγούμενο κεφάλαιο (Παράγραφος 3.8) εξετάστηκε η ανεξαρτησία των αποτελεσμάτων από το πλέγμα, όπου και σε αυτή την περίπτωση ελέγχθηκαν οι ίδιες παράμετροι για τους λόγους που προαναφέρθηκαν.

Πίνακας 4.4. Ανεξαρτησία από το πλέγμα.

Αριθμός κελιών	t [h]	\tilde{U} [m/s]	ΔT [-]	I [A]	Uf_{H_2} [%]	Uf_{O_2} [%]
12660	0,6	0,086	5,90	0,17227	17,65	3,93
25590	0,9	0,086	5,89	0,17229	17,65	3,93
51450	6	0,086	5,87	0,17229	17,66	3,93
77310	11	0,086	5,74	0,17230	17,49	3,92
157072	20,5	0,086	5,65	0,17251	17,23	3,94

Στον Πίνακα 4.4 παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα που αφορούν σε μία από τις τροφοδοσίες που αναγράφονται στον Πίνακα 4.1 και συγκεκριμένα στην τροφοδοσία 100% κ.ό. H_2 . Σημειώνεται ότι η θερμοκρασία τροφοδοσίας του καυσίμου και του οξειδωτικού ήταν 1073 K και το δυναμικό λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου ορίστηκε στα 0,40 V. Αρχικά διαπιστώνεται ότι η μέση ταχύτητα στον αγωγό της ανόδου (\tilde{U}) παραμένει αμετάβλητη ανεξαρτήτως του αριθμού των κελιών του πλέγματος. Επιπλέον, παρατηρείται ότι ο διπλασιασμός του αριθμού των κελιών από 12660 σε 25590 διατηρεί σταθερό τόσο το συντελεστή χρησιμοποίησης του καυσίμου, που στην εξεταζόμενη περίπτωση είναι το υδρογόνο (Uf_{H_2}) όσο και του οξειδωτικού (Uf_{O_2}). Επίσης, παραμένει σχεδόν αμετάβλητο το παραγόμενο ρεύμα και η μέγιστη μεταβολή της θερμοκρασίας (ΔT) εφόσον προκαλείται αύξηση στο πρώτο της τάξης του 0,007% και μείωση του δευτέρου κατά 0,20%, αντίστοιχα. Επισημαίνεται ότι οι χρόνοι που απαιτούνται για τη σύγκλιση αυξάνονται ελαφρώς. Επιπρόσθετα, υπογραμμίζεται ότι ακόμα και ο εξαπλασιασμός του αριθμού των υπολογιστικών “όγκων”, από 25590 σε 157072, δεν επηρεάζει σημαντικά τη λύση. Φαίνεται ότι προκαλείται αύξηση στο ρεύμα κατά 0,13% και μείωση της μέγιστης μεταβολής της θερμοκρασίας κατά 4,12%, ενώ ο συντελεστής χρησιμοποίησης του υδρογόνου μειώνεται κατά 2,39% και ο συντελεστής χρησιμοποίησης του οξειδωτικού αυξάνεται κατά 0,36%. Αντίθετα, ο χρόνος που απαιτείται πλέον για σύγκλιση υπερ-εικοσαπλασιάζεται και από μια ώρα που ήταν στην περίπτωση των 25590 κελιών ξεπέρα τις είκοσι ώρες. Συμπερασματικά, σύμφωνα με την παραπάνω ανάλυση διακριτοποιώντας τον υπολογιστικό όγκο σε 25590 κελιά θεωρούμε ότι επιτυγχάνεται ικανοποιητική ανεξαρτησία της τελικής λύσης από το πλέγμα που επιβάλλεται και ταυτόχρονα ο χρόνος σύγκλισης είναι ικανοποιητικός.

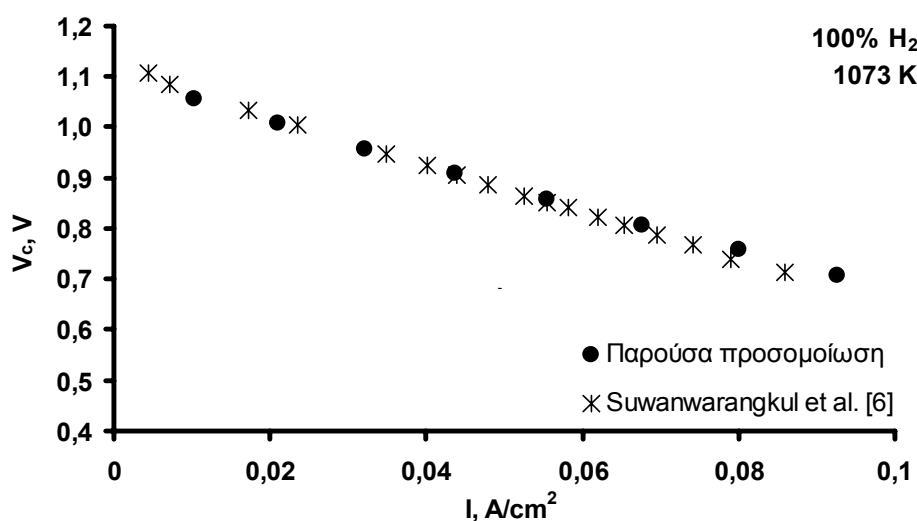
4.3 Αποτελέσματα

Στη συνέχεια του κεφαλαίου για την πιστοποίηση του μοντέλου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τη σύγκριση των πειραματικών καμπυλών δυναμικού λειτουργίας - πυκνότητας ρεύματος (V-I) της Αναφοράς [6] με τις αντίστοιχες που αποκτήθηκαν από τις προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν. Επίσης, δίνονται τα μεσοσκοπικά χαρακτηριστικά για την τροφοδοσία του αερίου σύνθεσης όπως προέκυψαν από την προσομοίωση.

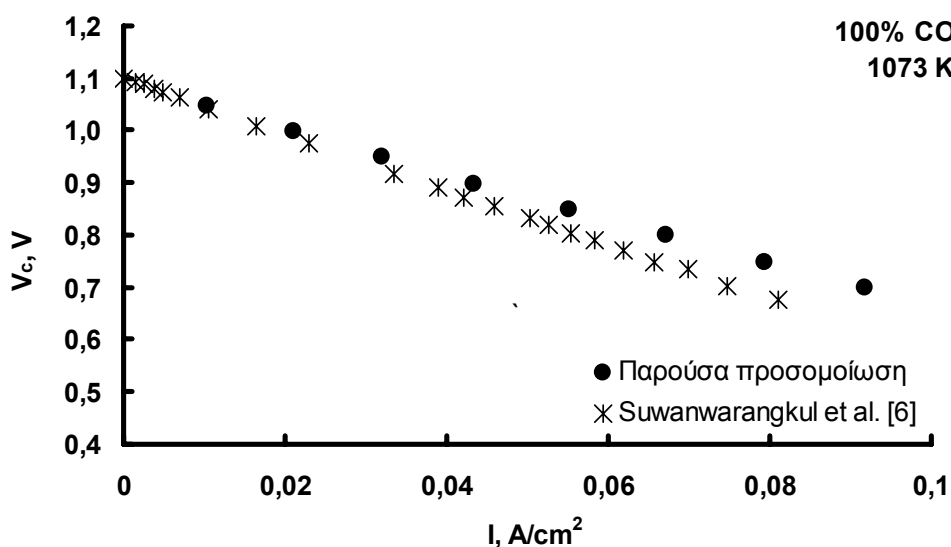
4.3.1 Σύγκριση με πειραματικά δεδομένα

Στη συνέχεια πραγματοποιείται η σύγκριση του μοντέλου της παρούσας διατριβής με τις πειραματικές μετρήσεις της Αναφοράς [6], που αφορά στη σύγκριση της συμπεριφοράς ρεύματος - τάσης, μεταξύ της πειραματικής λειτουργίας της κυψέλης της παραπάνω αναφοράς και της προσομοίωσης με τη μεθοδολογία που αναπτύχθηκε στο παρόν κεφάλαιο. Στα σχήματα που ακολουθούν παρουσιάζονται οι καμπύλες δυναμικού – ρεύματος για τις διάφορες τροφοδοσίες, όπως αναγράφονται στον Πίνακα 4.1 και συγκεκριμένα αφορούν στις τροφοδοσίες: 100% H₂ (Σχήμα 4.4), 100% CO (Σχήμα 4.5) και αερίου σύνθεσης 20 % H₂ / 3% H₂O / 20% CO / 14% CO₂ / 43% N₂, (Σχήμα 4.6). Διαπιστώθηκε ότι οι καμπύλες για την τροφοδοσία του υδρογόνου και του αερίου σύνθεσης έχουν μέγιστη απόκλιση περίπου της τάξης του 6,5%, όσον αφορά στις τιμές της πυκνότητας ρεύματος που υπολογίστηκαν από τις προσομοιώσεις συγκριτικά με τις πειραματικές μετρήσεις και ως εκ τούτου θεωρήθηκε ότι πιστοποιούν σε ικανοποιητικό βαθμό τα πειραματικά αποτελέσματα σε όλα τα δυναμικά λειτουργίας. Οι καμπύλες όμως για την τροφοδοσία του μονοξειδίου του άνθρακα φαίνεται ότι αποκλίνουν καθώς οι υπερτάσεις αυξάνονται και το μοντέλο υπερεκτιμά την παραγόμενη πυκνότητα ρεύματος, στις υπερτάσεις αυτές. Έτσι, παρατηρούνται αποκλίσεις που κυμαίνονται μεταξύ 10% - 21%, με μέση απόκλιση 17%. Η αιτία αφορά στην κινητική της ηλεκτρο-οξειδωσης του CO (Πίνακας 4.2), για την οποία οι σχετικές βιβλιογραφικές εκτιμήσεις είναι λίγες και αρχικές [6,17], ενώ πιθανώς να οφείλεται και στην εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια της ανόδου της πειραματικής κυψέλης [6], κάτι που δεν λήφθηκε υπόψη κατά την προσομοίωση. Στην πειραματική μελέτη αναφέρθηκε η ύπαρξη εναπόθεσης άνθρακα για την τροφοδοσία του αερίου σύνθεσης, αλλά δεν δίνονται πληροφορίες

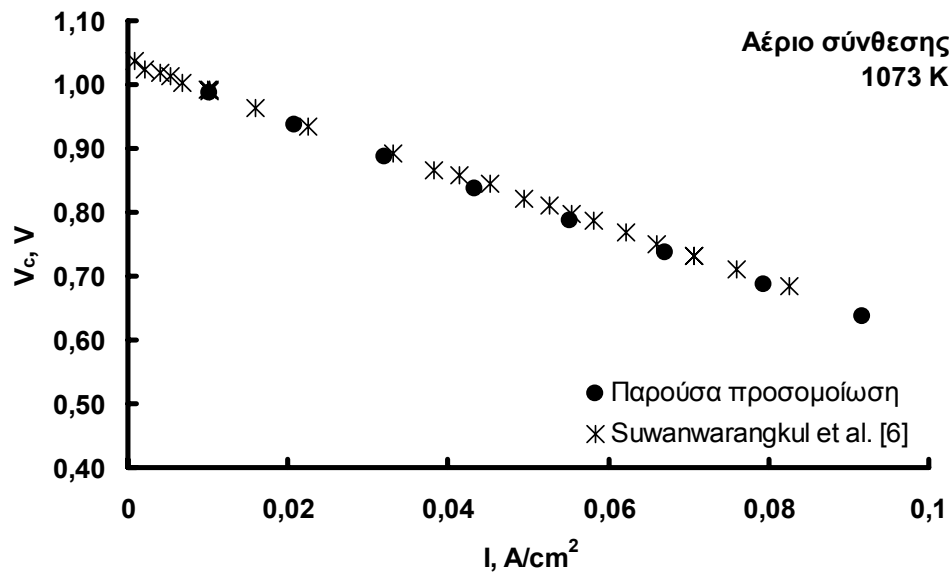
για την τροφοδοσία του CO, παρότι είναι γενικά απίθανο να μην συνέβαινε ιδίως για το μείγμα καθαρού CO, στο οποίο και η απόκλιση προσομοίωσης-πειραματικών είναι η μέγιστη. Παρόλα αυτά, συνεκτιμώντας τα σφάλματα που προέκυψαν κατά την προσπάθεια απόκτησης των ακριβών πειραματικών τιμών από τα αντίστοιχα σχήματα των Suwanwarangkul et al. [6] και λαμβάνοντας υπόψη πιθανά πειραματικά σφάλματα, θεωρείται ότι τα αποτελέσματα της προσομοίωσης μπορούν να προβλέψουν σε ικανοποιητικό βαθμό τα αντίστοιχα πειραματικά.



Σχήμα 4.4. Τροφοδοσία 100% H₂.



Σχήμα 4.5. Τροφοδοσία 100% CO.

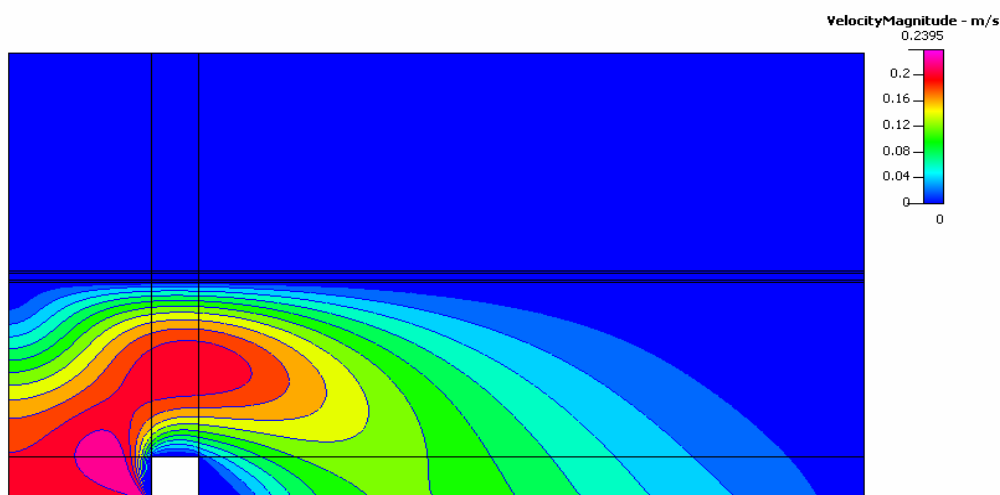


Σχήμα 4.6. Τροφοδοσία αερίου σύνθεσης.

4.3.2 Τροφοδοσία αερίου σύνθεσης

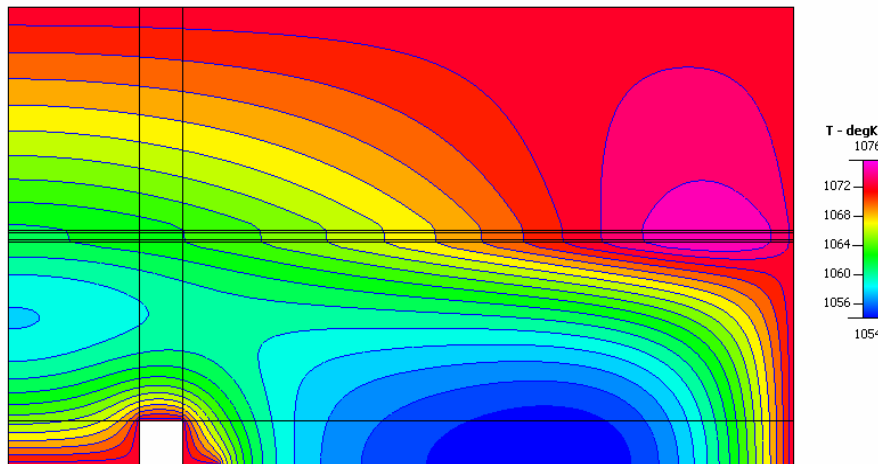
Για την καλύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς της κυψέλης καυσίμου στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης που αφορούν στην τροφοδοσία του αερίου σύνθεσης, με σύσταση όπως αναγράφεται στον Πίνακα 4.1. Το δυναμικό λειτουργίας ορίστηκε στα 0,65 V που αντιστοιχεί σε λειτουργία στα 9/10 της μέγιστης παραγόμενης ισχύος. Για όλες τις υπόλοιπες συνοριακές συνθήκες (παροχή, θερμοκρασία εισόδου κτλ.) ισχύουν όσα διατυπώθηκαν στην Παράγραφο 4.3.4 του ίδιου κεφαλαίου.

Στο Σχήμα 4.7 απεικονίζεται η χωρική κατανομή της ταχύτητας, όπου όπως είναι αναμενόμενο, εξαιτίας της συνοριακής συνθήκης που τέθηκε, φαίνεται ότι η συνθήκη μη ολίσθησης ικανοποιείται στα τοιχώματα. Είναι εμφανές ότι η ταχύτητα στην είσοδο έχει τις υψηλότερες τιμές, οι οποίες μειώνονται καθώς προσεγγίζεται η έξοδος, δεδομένου ότι η διάμετρος του αγωγού τροφοδοσίας είναι μικρότερη από την αντίστοιχη της εξόδου. Καθώς το καύσιμο προσεγγίζει την άνοδο αρχίζει σταδιακά να αλλάζει κατεύθυνση και να κινείται προς την έξοδο. Παρατηρείται ότι στην περιοχή που βρίσκεται πλησίον του δεξιού άκρου της κυψέλης καυσίμου, κυριαρχούν φαινόμενα διάχυσης, εφόσον η ταχύτητα είναι σχεδόν μηδενική, κάτι το οποίο είναι επίσης εμφανές στο θάλαμο του οξειδωτικού.



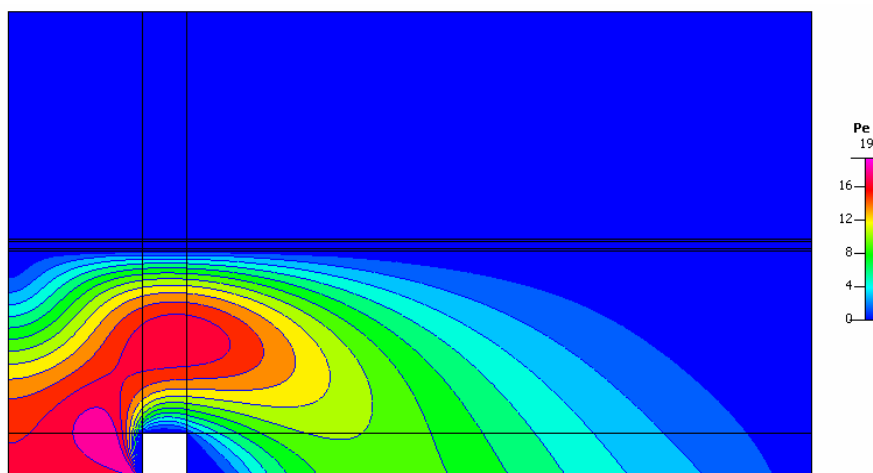
Σχήμα 4.7. Χωρική κατανομή του μέτρου της ταχύτητας.

Συνεπώς, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.8 η θερμοκρασία αυξάνεται τοπικά (στην περιοχή των ηλεκτροδίων) λόγω της συνεπίδρασης των εξώθερμων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων και της περιορισμένης συναγωγής. Παρόλα αυτά, θα περίμενε κανείς οι υψηλές θερμοκρασίες να διατηρούνται και να επεκτείνονται στο θάλαμο του καυσίμου, κάτι το οποίο όμως δεν προκύπτει από τα αποτελέσματα της προσομοίωσης. Η κυψέλη ουσιαστικά ψύχεται με την εισαγωγή του καυσίμου στην είσοδο της και εκτός από μια μικρή περιοχή που φαίνεται να θερμαίνεται κοντά στο ηλεκτρόδιο της ανόδου προς την έξοδο των καυσίμων, οι τιμές της θερμοκρασίας στο θάλαμο του καυσίμου είναι χαμηλότερες από τη θερμοκρασία εισόδου του καυσίμου. Η ερμηνεία στο παραπάνω φαινόμενο βρίσκεται στην συνεργιστική επίδραση φαινομένων συναγωγής και της αντίδρασης μετατόπισης της ισορροπίας του υδραερίου (WGS). Η ισορροπία της αντίδρασης αυτής όντας πολύ γρήγορη μετατοπίζεται προς τα αριστερά ευνοώντας την ενδόθερμη αντίστροφη αντίδραση (reverse water gas shift, RWGS) να εξελιχθεί. Παράλληλα, η θερμότητα που παράγεται από τις εξώθερμες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις δεν φαίνεται να υπερνικά τη συνέργεια της συναγωγής και της επίδρασης της RWGS ώστε να αυξηθεί η θερμοκρασία.

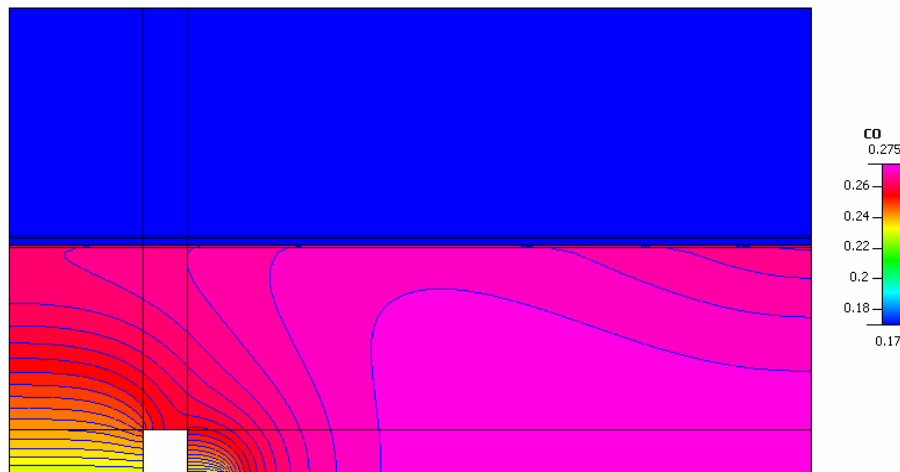


Σχήμα 4.8. Χωρική κατανομή θερμοκρασιών.

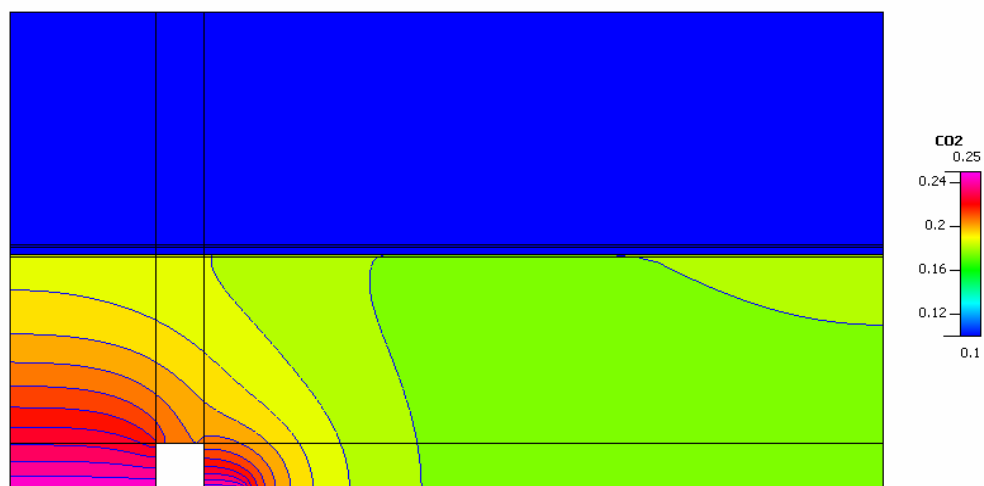
Ορίζοντας τον τοπικό αριθμό Peclet (Pe) με χαρακτηριστικό μήκος το μήκος της κυψέλης καυσίμου στη διεύθυνση x ($x = 0,018$ m), μπορούν να ερμηνευτούν περεταίρω τα παραπάνω αποτελέσματα. Στην περιοχή όπου επικρατούν οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις αυξάνοντας τη θερμοκρασία, φαίνεται ότι ο αριθμός Pe είναι πάρα πολύ μικρός (σχεδόν μηδενικός), οπότε η παραγόμενη θερμότητα απάγεται σχεδόν αποκλειστικά μέσω διάχυσης, με αποτέλεσμα η θερμοκρασία να αυξάνεται (Σχήμα 4.9). Επιπλέον, όπως διαπιστώνεται από το ίδιο σχήμα, κοντά στην είσοδο υπολογίζονται οι υψηλότεροι αριθμοί Pe με αποτέλεσμα την επικράτηση φαινομένων συναγωγής και τελικά την ψύξη της συγκεκριμένης περιοχής της κυψέλης καυσίμου



Σχήμα 4.9. Αριθμός Peclet (Pe).

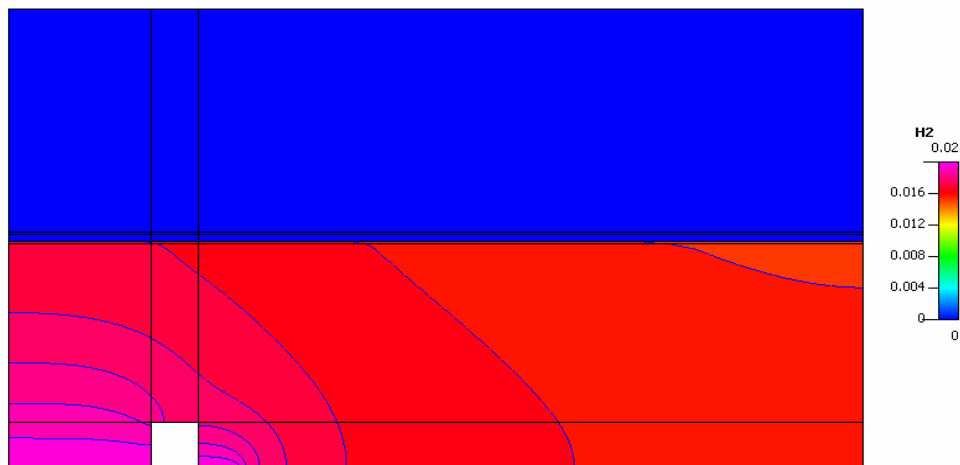


Σχήμα 4.10. Χωρική κατανομή κλάσματος μάζας μονοξειδίου του άνθρακα (CO).

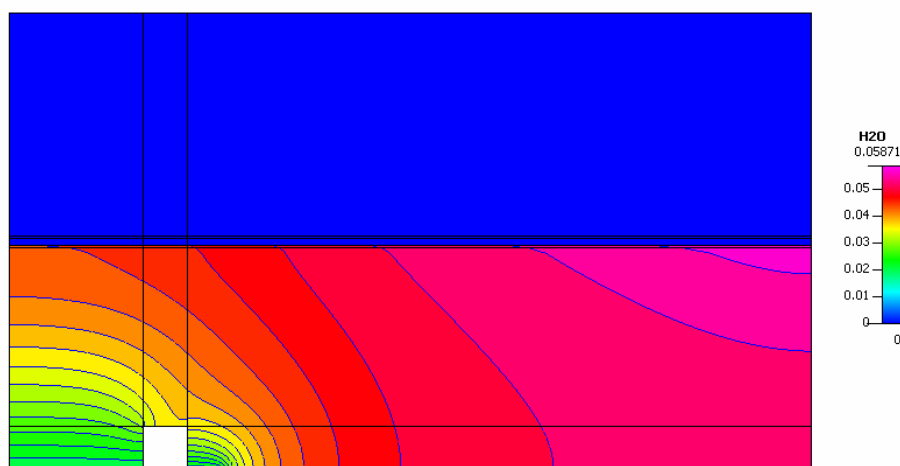


Σχήμα 4.11. Χωρική κατανομή κλάσματος μάζας διοξειδίου του άνθρακα (CO₂).

Κοντά στην είσοδο της κυψέλης καυσίμου το ενεργά χημικό είδος του μονοξειδίου του άνθρακα φαίνεται να παράγεται καθώς η ισορροπία της αντίδρασης WGS στρέφεται προς τα αριστερά, αλλά καθώς η ηλεκτροχημική οξείδωση του CO στο ηλεκτρόδιο της ανόδου εξελίσσεται και τελικά υπερισχύει, η συγκέντρωση του μειώνεται, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 4.10. Αντίθετη συμπεριφορά παρουσιάζει το CO₂ (Σχήμα 4.11), όπου αρχικά μειώνεται το κλάσμα μάζας του (λόγω της RWGS) και στη συνέχεια λόγω της αντίδραση 3.6β αυξάνεται.



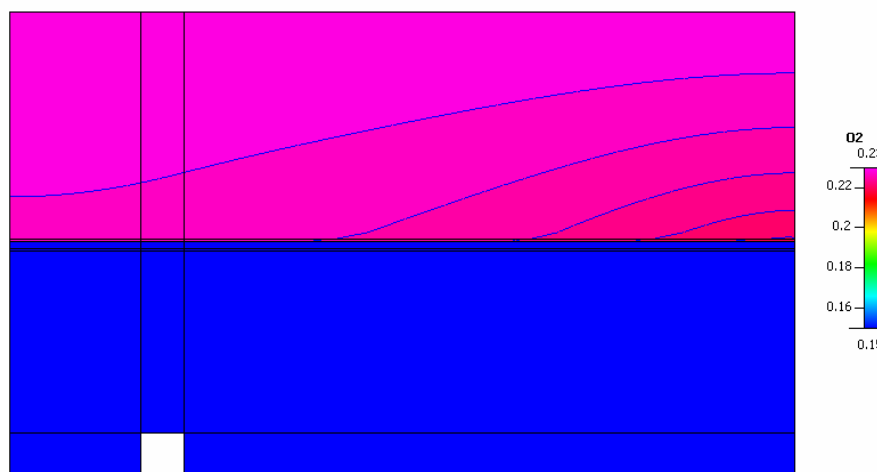
Σχήμα 4.12. Χωρική κατανομή κλάσματος μάζας υδρογόνου (H_2).



Σχήμα 4.13. Χωρική κατανομή κλάσματος μάζας υδρατμών (H_2O).

Αναφορικά με το υδρογόνο (Σχήμα 4.12), παρατηρείται ότι το τελευταίο καταναλώνεται συμμετέχοντας τόσο στην ηλεκτροχημική αντίδραση 3.6α κατά μήκος του ηλεκτροδίου της ανόδου όσο και στην αντίδραση RWGS παράγοντας ταυτόχρονα υδρατμούς. Η χωρική κατανομή του κλάσματος μάζας των υδρατμών αποδεικνύει τη συνεχή αύξηση της συγκέντρωσης τους σε όλο το μήκος της κυψέλης καυσίμου (Σχήμα 4.13). Παράλληλα, η χωρική κατανομή του κλάσματος μάζας του οξυγόνου απεικονίζεται στο Σχήμα 4.14 όπου είναι εμφανής η κατανάλωση του στην περιοχή όπου υπερισχύουν οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις (δεξί τμήμα της κυψέλης

καυσίμου). Η μικρή σχετικά κατανάλωση του δηλώνει την επάρκεια του οξειδωτικού μέσου για την πραγματοποίηση των αναγωγικών και οξειδωτικών αντιδράσεων.



Σχήμα 4.14. Χωρική κατανομή κλάσματος μάζας οξυγόνου (O_2).

4.4 Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται προσπάθεια να ελεγχθεί η ακρίβεια της μεθόδου προσομοίωσης που αναπτύχθηκε και παρουσιάστηκε λεπτομερώς στο προηγούμενο κεφάλαιο με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα που διατίθενται στη διεθνή βιβλιογραφία. Για το σκοπό αυτό, μελετήθηκε η κυψέλη καυσίμου γεωμετρίας button cell, η οποία χρησιμοποιείται στη μελέτη των Suwanwarangkul et al. [6]. Εξετάζοντας τις καμπύλες δυναμικού – ρεύματος, τόσο της προσομοίωσης της παρούσας διατριβής όσο και των πειραματικών αποτελεσμάτων της Αναφοράς [6], διαπιστώθηκε ότι τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων για όλες τις τροφοδοσίες που εξετάστηκαν και ειδικά για τις χαμηλές πυκνότητες ρεύματος πιστοποιούνται από τα αντίστοιχα πειραματικά αποτελέσματα. Για υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος οι καμπύλες των προσομοιώσεων, ενώ είναι σχεδόν ταυτόσημες με τα πειραματικά αποτελέσματα για την τροφοδοσία του υδρογόνου και του αερίου σύνθεσης φαίνεται να υπερβαίνουν ελαφρώς τις πειραματικές μετρήσεις ρεύματος-δυναμικού για την τροφοδοσία του CO.

Επιπρόσθετα, στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα θερμοκρασιακής κατανομής και των κατανομών των συγκεντρώσεων των διαφόρων χημικών ειδών, με βάση την προσομοίωση της παρούσας διατριβής, που αφορούν

στην τροφοδοσία του αερίου σύνθεσης (και που ταυτίζονται ως προς τις συνθήκες λειτουργίας με τα αποτελέσματα της Αναφοράς [6]). Στο πλαίσιο αυτό, η συμπεριφορά της πειραματικής κυψέλης των Suwanwarangkul et al. [6] γίνεται ευκολότερα κατανοητή ερμηνεύοντας το προφίλ της ταχύτητας, των θερμοκρασιακών διακυμάνσεων και των κλασμάτων μάζας, τα οποία επηρεάζονται τόσο από τα φαινόμενα μεταφοράς όσο και από τις αντιδράσεις (ομογενείς και ετερογενείς) που λαμβάνουν χώρα. Διαπιστώθηκε τέλος ότι η αντίδραση μετατόπισης της ισορροπίας του υδραερίου (WGS) διαδραματίζει σημαντικό ρόλο τόσο το θερμοκρασιακό προφίλ όσο και στην κατανομή των χημικών ειδών και δεν πρέπει να αγνοείται.

4.5 Βιβλιογραφία

- [1] S.C. Singhal, Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications, *Solid State Ionics* 152–153 (2002) 405–410.
- [2] Z. Shao and S.M. Haile, A high performance cathode for next generation solid oxide fuel cells, *Nature* 431 (2004) 170–173.
- [3] F. Zhao and A.V. Virkar, Dependence of polarization in anode supported solid oxide fuel cells on various cell parameters, *Journal of Power Sources* 141 (2005) 79–95.
- [4] S.H. Chan, K. Khor, Z. Xia, A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness, *Journal of Power Sources* 93 (2000) 130–140.
- [5] H. Zhu and R.J. Kee, A general mathematical model for analyzing the performance of fuel-cell membrane electrode assemblies, *Journal of Power Sources* 117 (2003) 61–74.
- [6] R. Suwanwarangkul, E. Croiset, E. Entchev, S. Charojrochkul, M.D. Pritzker, M.W. Fowler, P.L. Douglas, S. Chewathanakup and H. Mahaudom, Experimental and modelling study of solid oxide fuel cell operating with syngas fuel, *Journal of Power Sources* 37 (1994) 3323–3341.
- [7] I. Zinovic and D. Poulidakos, Modeling the temperature field in the reforming anode of a button-shaped solid oxide fuel cell, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 6234–6243.

-
- [8] G.M. Goldin, H. Zhu, R.J. Kee, D. Bierschenk, S.A. Barnett, Multidimensional flow, thermal, and chemical behaviour in solid-oxide fuel cell button cells, *Journal of Power Sources* 187 (2009) 123–135.
- [9] Y. Shi, N. Cai, C. Li, Numerical modeling of an anode-supported SOFC button cell considering anodic surface diffusion, *Journal of Power Sources* 164 (2007) 639–648.
- [10] S.C. Singhal and K. Kendall, *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, Elsevier Ltd. Oxford, UK (2003) ISBN: 1856173879.
- [11] K. Sasaki, Y. Hori, R. Kikuchi, K. Eguchi, A. Ueno, H. Takeuchi, M. Aizawa, K. Tsujimoto, H. Tajiri, H. Nishikawa, Y. Uchida, Current-Voltage Characteristics and Impedance Analysis of Solid Oxide Fuel Cells for Mixed H₂ and CO Gases, *Journal of The Electrochemical Society* 149 (2002) A227–A233.
- [12] S. Baron, N. Brandon, A. Atkinson, B. Steele, R. Rudkin, The impact of wood-derived gasification gases on Ni-CGO anodes in intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 126 (2004) 58–66.
- [13] S. Onuma, A. Kaimai, K. Kawamura, Y. Nigara, T. Kawada, J. Mizusaki, H. Tagawa, Influence of the coexisting gases on the electrochemical reaction rates between 873 and 1173 K in a CH₄-H₂O/Pt/YSZ system, *Solid State Ionics* 132 (2000) 309–331.
- [14] A. Weber, B. Sauer, A.C. Muller, D. Herbstritt, E. Ivers-Tiffe, Oxidation of H₂, CO and methane in SOFCs with Ni/YSZ-cermet anodes, *Solid State Ionics* 152–153 (2002) 543–550.
- [15] US DOE, *Fuel Cell Handbook*, 7th Ed., EG&G Services Inc., West Virginia, USA (2004).
- [16] G. Sridhar, P.J. Paul, H.S. Mukunda, Biomass derived producer gas as a reciprocating engine fuel - an experimental analysis, *Biomass and Bioenergy* 21 (2001) 61–72.
- [17] Y. Matsuzaki and I. Yasuda, Electrochemical Oxidation of H₂ and CO in a H₂-H₂O-CO-CO₂ System at the interface of a Ni-YSZ cermet electrode and YSZ electrolyte, *Journal of the Electrochemical Society*, 147 (2000) 1630-1635.
- [18] J. Klein, Y. Bultel, M. Pons, P. Ozil, Modeling of a Solid Oxide Fuel Cell fueled by methane: Analysis of carbon deposition, *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 7 (2007) 425-434.

- [19] J. Klein, Y. Bultel, S. Georges, M. Pons, Modeling of a SOFC fuelled by methane: From direct internal reforming to gradual internal reforming, *Chemical Engineering Science* 62 (2007) 1636-1649.
- [20] A. Ramakrishna, S. Yang, C.H. Sohn, Innovative design to improve the power density of a solid oxide fuel cell, *Journal of Power Sources* 158 (2006) 378-384.

5 Προσομοίωση λειτουργίας κυψέλης καυσίμου τροφοδοτούμενης με μείγματα H_2 , CO και αερίου σύνθεσης

5.1 Εισαγωγή

Η καθαρή και εναλλακτική παραγωγή ενέργειας, που θα οδηγήσει στη βιώσιμη ενεργειακή τροφοδοσία των χωρών παγκοσμίως, έχει γίνει ένα από τα κυριότερα πεδία έρευνας τα τελευταία χρόνια. Προς την κατεύθυνση αυτή, ιδιαίτερη προσοχή και ενδιαφέρον επιδεικνύεται σε καθαρότερα καύσιμα, όπως το υδρογόνο και το αέριο σύνθεσης, τα οποία αναμένεται ότι θα ανταποκριθούν στη συνεχόμενη αύξηση της ενεργειακής ζήτησης. Η ανάπτυξη και περαιτέρω εξέλιξη των τεχνολογιών επεξεργασίας των καυσίμων αυτών, μέσω των κυψελών καυσίμου, αναμένεται ότι θα απαντήσει σε πολύ βασικά ζητήματα αναφορικά με την ενέργεια, καθώς υπάρχει η δυνατότητα αύξησης της απόδοσης των συστημάτων αυτών και συνεπώς του συντελεστή χρήσης ενέργειας, οδηγώντας σε πιο ορθολογική και αποτελεσματική χρήση των ήδη υπαρχόντων συμβατικών καυσίμων (μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας). Παράλληλα, μπορεί να επιτευχθεί μείωση των εκπεμπόμενων ρύπων και ανεξάρτηση των τελικών συστημάτων χρήσης ενέργειας από τα αέρια του θερμοκηπίου.

Αναφορικά με το υδρογόνο, αν και είναι το πιο άφθονο στοιχείο στον πλανήτη, είναι πολύ δύσκολο να βρεθεί ελεύθερο στη φύση παρά είναι συνήθως

χημικά δεσμευμένο με οξυγόνο στη μορφή νερού ή με άνθρακα σχηματίζοντας υδρογονάνθρακες, ή γενικότερα βρίσκεται σε φυτά, ζώα και σε άλλες μορφές ζωής. Όταν πλέον απομονωθεί, μπορεί να βρει ποικίλες εφαρμογές στη βιομηχανία και αποτελεί ένα καύσιμο το οποίο δύναται να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες πλευρές της κοινωνικής ζωής, από την παροχή ηλεκτρισμού στα νοικοκυριά, τις επιχειρήσεις και τη βιομηχανία έως τις μεταφορές. Σύμφωνα με το Υπουργείο Ενέργειας των ΗΠΑ (US Department of Energy, DOE) η ετήσια παραγωγή υδρογόνου αγγίζει τα 400 δισεκατομμύρια m^3 παγκοσμίως, ή ισοδύναμα τους 360 εκατομμύρια τόνους πετρελαίου [1]. Το μεγαλύτερο ποσό του υδρογόνου παράγεται και καταναλώνεται στην πετρελαιοχημική βιομηχανία και με τη χρήση ατμού χρησιμοποιείται συνήθως για τον ανασχηματισμό του φυσικού αερίου. Γενικά, χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη στον εξευγενισμό πετρελαίου, σε λιπάσματα βασισμένα στην αμμωνία, στα πλαστικά, σε διαλύτες κ.ά. Πιο σπάνια πωλείται στην αγορά (και μόνο το 5%) σε υγρή ή αέρια μορφή για άλλες χρήσεις [1].

Το υδρογόνο δεν είναι πηγή ενέργειας αλλά δευτερογενής μεταφορέας ενέργειας και συνεπώς πρέπει να παραχθεί από άλλες πηγές, γεγονός το οποίο εισάγει προκλήσεις και πολυπλοκότητα. Παρόλα αυτά, έχει τη δυναμική να εξασφαλίσει την ενεργειακή ανεξαρτησία των χωρών με τη μείωση των εισαγωγών πετρελαίου και να συμβάλλει στην ελάττωση των καυσαερίων παρέχοντας μια αξιόπιστη και ασφαλή λύση για ένα βιώσιμο ενεργειακό σύστημα. Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από ποικίλες διαθέσιμες πηγές, όπως τα ορυκτά καύσιμα (αναμόρφωση φυσικού αερίου, αεριοποίηση άνθρακα), τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (διεργασίες επεξεργασίας βιομάζας, φωτο-ηλεκτρόλυση, βιολογική παραγωγή, διαχωρισμός υψηλής θερμοκρασίας του νερού) και το νερό (ηλεκτρόλυση νερού) χρησιμοποιώντας διαφορετικές διεργασίες και τεχνολογίες για την κάθε περίπτωση [2]. Η κάθε τεχνολογία βρίσκεται σε διαφορετικό επίπεδο εξέλιξης και κάθε μια προσφέρει μοναδικές δυνατότητες και προκλήσεις. Η τοπική διαθεσιμότητα της πρώτης ύλης, η ωριμότητα της τεχνολογίας, η ζήτηση στην αγορά, η εφαρμοζόμενη πολιτική καθώς και το κόστος, επηρεάζουν την εκάστοτε επιλογή για την τεχνολογία παραγωγής υδρογόνου [3].

Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 3, το μονοξειδίο του άνθρακα μπορεί να αποτελέσει καύσιμο για τις κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC). Θερμοδυναμικά, θεωρείται αποδοτικότερο καύσιμο σε σχέση με το υδρογόνο καθώς

η ενθαλπία καύσης του είναι $\Delta H_{CO} = 283 \text{ kJ/mol}$, ενώ η αντίστοιχη του υδρογόνου είναι $\Delta H_{H_2} = 241,8 \text{ kJ/mol}$ [4]. Βέβαια, η ηλεκτροχημική καύση του CO στο ηλεκτρόδιο της ανόδου είναι βραδύτερη συγκριτικά με αυτή του υδρογόνου, αλλά στα SOFCs δύναται να συνεισφέρει στην παραγωγή ισχύος.

Παράλληλα, λόγω δυσκολιών που εμφανίζονται στην απομόνωση του υδρογόνου, από πλευράς τεχνοοικονομικών παραγόντων, και της μειωμένης σχετικά απόδοσης του μονοξειδίου του άνθρακα, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το μείγμα υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα, γνωστό και ως “αέριο σύνθεσης” το οποίο περιγράφεται παρακάτω. Τα κύρια συστατικά του αερίου σύνθεσης είναι το υδρογόνο και το μονοξείδιο του άνθρακα, αλλά συνήθως περιέχει και άλλα αέρια όπως υδρατμούς, διοξείδιο του άνθρακα και άζωτο. Γενικά, το αέριο σύνθεσης μπορεί να παραχθεί από διάφορες διεργασίες και από ποικίλες τροφοδοσίες. Η πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στην αναλογία H_2/CO , η οποία ποικίλει σημαντικά. Το αέριο σύνθεσης που παράγεται από την ατμο-αναμόρφωση των υδρογονανθράκων συνήθως περιέχει σημαντικές ποσότητες ατμού. Παρόλο που ο ατμός μπορεί να συμπυκνωθεί και να απομακρυνθεί πριν την είσοδο στην κυψέλη καυσίμου, απαιτείται επιπλέον ενέργεια για την προθέρμανση του ξηρού αερίου σύνθεσης στις θερμοκρασίες λειτουργίας των κυψελών καυσίμου. Ανάλογα με τη θερμοκρασία του αναμορφωτή, το αέριο σύνθεσης μπορεί να περιέχει σημαντικά ποσά μεθανίου. Εάν παράγεται από καταλυτική μερική οξείδωση των υδρογονανθράκων χρησιμοποιώντας αέρα, τότε περιέχει υψηλά επίπεδα αζώτου. Ο αεριοποιημένος άνθρακας συνήθως ευθύνεται για την υψηλή περιεκτικότητα του αερίου σύνθεσης σε CO. Τέλος, κατά την αεριοποίηση της βιομάζας τα επίπεδα του παραγόμενου N_2 είναι υψηλά [5].

Αξίζει να επισημανθεί ότι η ύπαρξη ακόμα και πολύ μικρού ποσοστού ακαθαρσιών μπορεί να επηρεάσει αρνητικά τη λειτουργία και την απόδοση των κυψελών καυσίμων τύπου SOFC. Είναι γνωστό ότι το φυσικό αέριο και τα υγρά καύσιμα είναι πιθανό να περιέχουν σημαντικά ποσοστά θειούχων ενώσεων (100-1000 ppm). Συνεπώς, το αέριο σύνθεσης που προέρχεται από αυτά τα καύσιμα είναι πιθανό να περιέχει σημαντικά ποσά H_2S ή και ίχνη άλλων ουσιών. Επίσης, ο στερεός άνθρακας και η βιομάζα μπορεί να περιέχουν ακαθαρσίες όπως τέφρα, αιθάλη, πίσσες, H_2S και ατμούς βαρέων οργανικών ενώσεων, κ.ά., οι οποίες εφόσον δεν

απομακρυνθούν επαρκώς από το μείγμα τροφοδοσίας, μπορούν να προκαλέσουν ανεπανόρθωτες καταστροφές στις ανόδους των κυψελών καυσίμου [6,7].

Στην τρέχουσα βιβλιογραφία υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός μοντέλων προσομοίωσης τα οποία μελετούν κυψέλες καυσίμου SOFC. Οι πλειοψηφία τους είναι μοντέλα ρευστοδυναμικής (computational fluid dynamics - CFD) και επιχειρούν την περιγραφή φαινομένων, όπως η μεταφοράς μάζας και φορτίου καθώς και η μετάδοση θερμότητας στο σύνολο ή στα διάφορα τμήματα της διάταξης SOFC. Παρόλα αυτά, γίνεται προσπάθεια να απλοποιηθεί η περιγραφή των φαινομένων αυτών ώστε να μειωθεί το υπολογιστικό κόστος. Ως κυρίαρχη τροφοδοσία θεωρείται το καθαρό υδρογόνο ή το αραιωμένο μείγμα του με υδρατμούς [8]. Έχουν επίσης εξεταστεί και μείγματα που περιέχουν H_2 και CO στα οποία όμως η αντίδραση μετατόπισης της ισορροπίας του υδραερίου (WGS) εισάγεται ως συνοριακή συνθήκη σε μια επιφάνεια [9], γεγονός το οποίο δεν αντιπροσωπεύει την πραγματικότητα. Ομοίως, οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις θεωρείται ότι πραγματοποιούνται στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ αέριας φάσης, υποθέτοντας συνήθως την ύπαρξη σταθερής υπέρτασης [10-12]. Τέλος, μια συνήθης παραδοχή είναι να αγνοείται η ηλεκτροχημική οξείδωση του CO , η οποία στην πραγματικότητα δύναται να συμβάλλει στην παραγωγή ρεύματος στις κυψέλες καυσίμου SOFC [10,11,13].

Στο παρόν κεφάλαιο, μελετήθηκε το H_2 , το CO και το αέριο σύνθεσης ως καύσιμα για τις κυψέλες καυσίμου SOFC και έγινε προσπάθεια να αντιμετωπιστούν οι ελλείψεις που παρουσιάστηκαν στη διεθνή βιβλιογραφία, (i) εισάγοντας την WGS στο μοντέλο με την παραδοχή ότι πραγματοποιείται όπου τα εμπλεκόμενα χημικά είδη είναι παρόντα, (ii) θεωρώντας ότι οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται στην τριεπιφάνεια καταλύτη/ηλεκτρολύτη/αέριας φάσης και (iii) λαμβάνοντας υπόψη την ηλεκτροχημική καύση του CO . Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκαν τα φαινόμενα μεταφοράς (μεταφορά ορμής, μάζας, θερμότητας και φορτίου) που λαμβάνουν χώρα σε μια μοναδιαία κυψέλη καυσίμου SOFC επίπεδης γεωμετρίας στην οποία λήφθηκαν υπόψη ετερογενείς καταλυτικές (ηλεκτροχημικές) και ομογενείς (WGS) αντιδράσεις. Η συμπεριφορά της κυψέλης καυσίμου ερμηνεύτηκε μέσω των χωρικών κατανομών της ταχύτητας, της θερμοκρασίας, των χημικών ειδών αλλά και των καμπυλών δυναμικού - ρεύματος - ισχύος, υπό την τροφοδοσία διαφόρων μειγμάτων. Επιπλέον, εξετάστηκε η επίδραση της αναλογίας H_2/CO στη θερμοκρασιακή κατανομή και στην πυκνότητα ισχύος της κυψέλης

καυσίμου. Διαπιστώθηκε ότι η απόδοση της κυψέλης καυσίμου είναι καλύτερη στην περίπτωση τροφοδοσίας με υψηλής καθαρότητας υδρογόνο (όπως ήταν και αναμενόμενο), ενώ για την τροφοδοσία του αερίου σύνθεσης η παρουσία του μονοξειδίου του άνθρακα στο μείγμα εισόδου δεν μειώνει σημαντικά την παραγόμενη πυκνότητα ισχύος.

5.2 Προσομοίωση

Αναλυτικότερα, στο κεφάλαιο αυτό μελετάται μια κυψέλη καυσίμου SOFC επίπεδης γεωμετρίας, η οποία τροφοδοτήθηκε με μείγματα H_2/H_2O , CO/CO_2 , αλλά και με τρεις διαφορετικές τροφοδοσίες αερίου σύνθεσης, όπως αναγράφονται στον Πίνακα 5.1. Αξίζει να σημειωθεί ότι εκτός του υδρογόνου που είναι το σύννηθες καύσιμο τροφοδοσίας των κυψελών καυσίμου, το μονοξείδιο του άνθρακα, το οποίο είτε είναι παρόν στις διάφορες τροφοδοσίες είτε προκύπτει ως προϊόν, στα SOFC όχι μόνο δεν αποτελεί δηλητήριο, αλλά συμβάλλει στην περαιτέρω αύξηση της παραγωγής ισχύος μέσω της ηλεκτροχημικής του καύσης. Αναφορικά με το αέριο σύνθεσης, η σύσταση του στην τροφοδοσία 4 του Πίνακα 5.1 αποτελεί τυπική σύσταση αερίου σύνθεσης προερχόμενη από αεριοποιητή αέρα ή οξυγόνου [5], ενώ οι άλλες δύο τροφοδοσίες (τροφοδοσία 3 και 5) διαφέρουν από την αρχική (τροφοδοσία 4) ως προς την αναλογία H_2/CO , η επίδραση της οποίας θα μελετηθεί στη συνέχεια του κεφαλαίου. Επισημαίνεται ότι για τις ανάγκες της παρούσας διδακτορικής διατριβής, το αέριο σύνθεσης θεωρήθηκε “καθαρό”, δηλαδή ότι είναι απαλλαγμένο από υδρογονάνθρακες, πίσσα (tar) και άλλες υπολειμματικές ενώσεις.

Για τις προσομοιώσεις, χρησιμοποιήθηκε η τρισδιάστατη κυψέλη καυσίμου, μήκους 4 cm, που περιγράφηκε αναλυτικά στο Κεφάλαιο 3. Αποτελείται από τις πλάκες των ηλεκτροδίων της ανόδου και της καθόδου, οι οποίες διαχωρίζονται μεταξύ τους από τον ηλεκτρολύτη, από τους αγωγούς προσαγωγής των αερίων (θάλαμος της ανόδου και της καθόδου για την τροφοδοσία του καυσίμου και του οξειδωτικού αντίστοιχα) και τέλος από τους συλλέκτες ρεύματος. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στις προσομοιώσεις που ακολουθούν καταγράφονται στους Πίνακες 3.2 και 3.3.

Αναφορικά με τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην κυψέλη καυσίμου θεωρήθηκε ότι το υδρογόνο οξειδώνεται ηλεκτροχημικά προς σχηματισμό

υδρατμών σύμφωνα με την αντίδραση 3.6α, και το μονοξείδιο του άνθρακα καίγεται καταλυτικά προς σχηματισμό διοξειδίου του άνθρακα σύμφωνα με την αντίδραση 3.6β. Η ηλεκτροχημική οξείδωση των καυσίμων πραγματοποιείται μέσω των ιόντων οξυγόνου (O^{2-}) που παράχθηκαν από την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου (αντίδραση 3.8) στο ηλεκτρόδιο της καθόδου.

Πίνακας 5.1. Σύσταση τροφοδοσίας στην άνοδο [5,14].

	Σύσταση (% κ.ό.)
Τροφοδοσία 1	99% H ₂ και 1% H ₂ O
Τροφοδοσία 2	99% CO και 1% CO ₂
Τροφοδοσία 3	10 % H ₂ 3% H ₂ O 30% CO 14% CO ₂ 43% N ₂
Τροφοδοσία 4 (Βασική τροφοδοσία)	20 % H ₂ 3% H ₂ O 20% CO 14% CO ₂ 43% N ₂
Τροφοδοσία 5	30 % H ₂ 3% H ₂ O 10% CO 14% CO ₂ 43% N ₂

Σε αντιστοιχία με το προηγούμενο κεφάλαιο, ο ρυθμός ηλεκτροξείδωσης του υδρογόνου σύμφωνα με τη βιβλιογραφία θεωρήθηκε ότι είναι κατά προσέγγιση 2,5 φορές υψηλότερος από τον αντίστοιχο ρυθμό του μονοξειδίου του άνθρακα. [14,15]. Τα κινητικά δεδομένα των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων παρατίθενται στον Πίνακα 4.2. Κατά την τροφοδοσία των μειγμάτων αερίου σύνθεσης, εκτός από τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που προαναφέρθηκαν και πραγματοποιούνται στα

πορώδη ηλεκτρόδια, λαμβάνει χώρα ταυτόχρονα και η αντίδραση μετατόπισης της ισορροπίας του υδραερίου (αντίδραση 3.5), στην αέρια φάση. Η κινητική της αντίδρασης αυτής δίνεται από τη σχέση 4.1.

Η παροχή του μείγματος καυσίμου στην είσοδο, για όλες τις τροφοδοσίες του Πίνακα 5.1, ορίστηκε στα 2×10^{-5} mol/s. Αντίστοιχα, η παροχή του ατμοσφαιρικού αέρα (οξειδωτικό μέσο), με τυπική σύσταση 23% κ.β. O_2 και 73% κ.β. N_2 , τέθηκε στα 4×10^{-5} mol/s. Τα μείγματα καυσίμου και αέρα προσομοιώθηκαν ως ιδανικά αέρια και θεωρήθηκε ότι πριν εισέλθουν στην κυψέλη καυσίμου προθερμάνθηκαν στους 1073 K. Επιπλέον, στο συλλέκτη ρεύματος της ανόδου τέθηκε μηδενικό δυναμικό, ενώ στο συλλέκτη ρεύματος της καθόδου το δυναμικό κυμάνθηκε μεταξύ -0,1 και -0,6 V. Αναλυτικότερη περιγραφή των παραδοχών για τη ροή, τη μεταφορά ενέργειας, μάζας και φορτίου που λήφθηκαν υπόψη καθώς και των συνοριακών συνθηκών που επιβλήθηκαν βρίσκεται στις Παραγράφους 3.4 και 3.6, αντίστοιχα. Τέλος, το μαθηματικό υπόβαθρο στο οποίο βασίστηκαν οι παρούσες προσομοιώσεις περιγράφεται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 3, όπως επίσης και η διακριτοποίηση της επίπεδης κυψέλης καυσίμου στο χώρο.

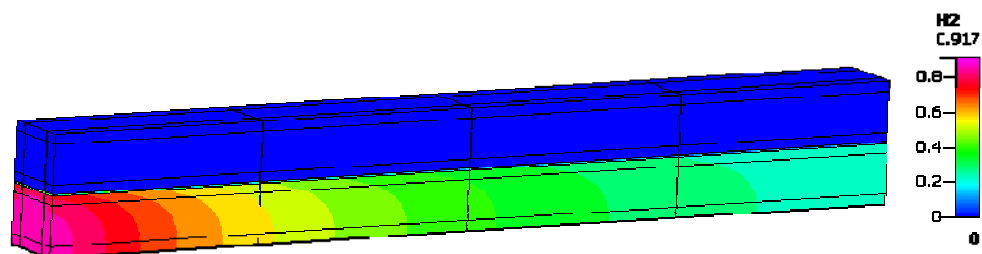
5.3 Αποτελέσματα

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τις τρεις βασικές τροφοδοσίες του Πίνακα 5.1, οι οποίες εκφρασμένες σε κλάσματα μάζας είναι: 0,917 H_2 / 0,083 H_2O (τροφοδοσία 1), 0,984 CO / 0,016 CO_2 (τροφοδοσία 2) και 0,016 H_2 / 0,022 H_2O / 0,226 CO / 0,249 CO_2 / 0,487 N_2 (τροφοδοσία 4). Οι χωρικές απεικονίσεις που παρατίθενται παρακάτω αναφέρονται σε επιβαλλόμενο δυναμικό που αντιστοιχεί σε λειτουργία στα 9/10 της μέγιστης ισχύος της κυψέλης καυσίμου και σε θερμοκρασία εισόδου 1073 K.

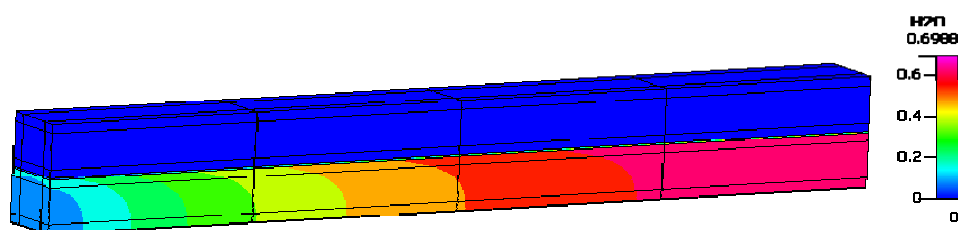
5.3.1 Αποτελέσματα για τις τροφοδοσίες του H_2 και του CO

Αρχικά, για δυναμικό λειτουργίας 0,85 V, παρουσιάζονται οι χωρικές τρισδιάστατες απεικονίσεις των κλασμάτων μάζας που αφορούν στην τροφοδοσία με υψηλής καθαρότητας υδρογόνο (τροφοδοσία 1). Πιο συγκεκριμένα τα Σχήματα 5.1 και 5.2 απεικονίζουν τη χωρική κατανομή του κλάσματος μάζας του υδρογόνου και των υδρατμών, αντίστοιχα. Όπως είναι αναμενόμενο, λόγω της ηλεκτροχημικής

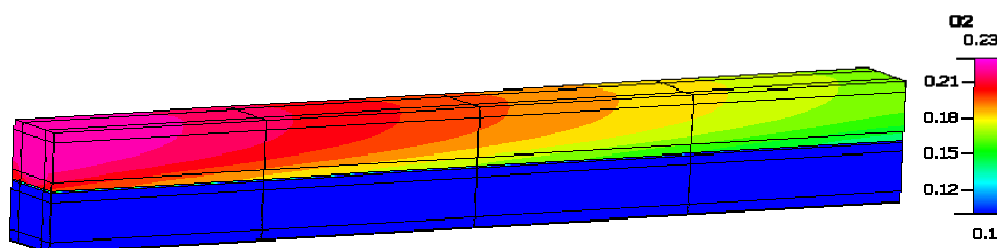
οξειδωσης του υδρογόνου στο ανοδικό ηλεκτρόδιο, το κλάσμα μάζας του με τιμή στην είσοδο 0,917 σταδιακά μειώνεται και προσεγγίζει περίπου την τιμή 0,25 στα 4 cm. Ο συντελεστής χρησιμοποίησης του καυσίμου (H_2) υπολογίστηκε στο 72% περίπου. Ταυτόχρονα το κλάσμα μάζας των υδρατμών (Σχήμα 5.2) λόγω παραγωγής του μέσω της αντίδρασης 3.6α αυξάνεται και τελικά αγγίζει την τιμή 0,68. Παράλληλα, το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα καταναλώνεται στο ηλεκτρόδιο της καθόδου και τελικά το μειωμένο πλέον κλάσμα μάζας του στην έξοδο της κυψέλης καυσίμου είναι περίπου 0,17 (Σχήμα 5.3). Παρόμοια συμπεριφορά στην περίπτωση τροφοδοσίας με μείγματα υδρογόνου έχει παρατηρηθεί και από τους άλλους ερευνητές [16-18].



Σχήμα 5.1. Χωρική κατανομή κλάσματος μάζας υδρογόνου (H_2).

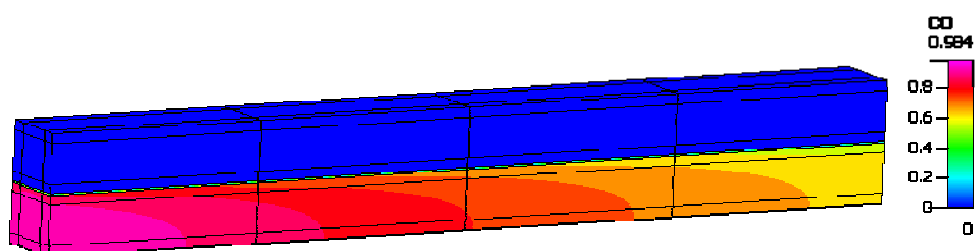


Σχήμα 5.2. Χωρική κατανομή κλάσματος μάζας υδρατμών (H_2O).

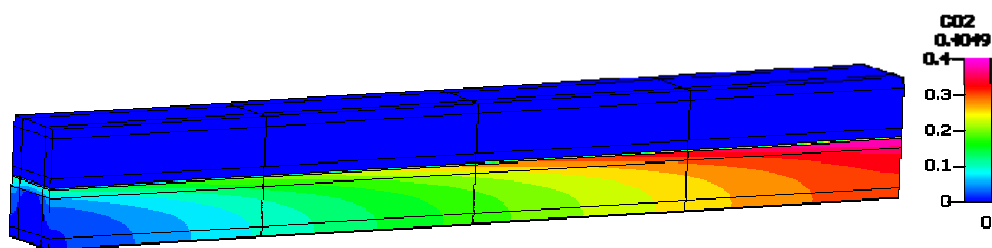


Σχήμα 5.3. Χωρική κατανομή κλάσματος μάζας οξυγόνου (O_2).

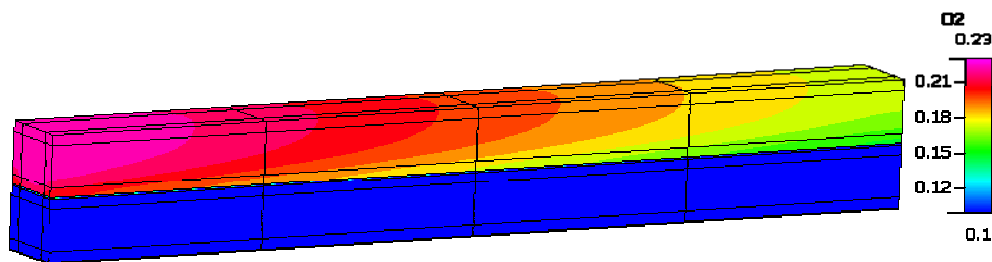
Αναφορικά με την τροφοδοσία του μονοξειδίου του άνθρακα (τροφοδοσία 2), για δυναμικό λειτουργίας 0,85 V, φαίνεται ότι το CO καθώς καταναλώνεται σταδιακά στο ηλεκτρόδιο της ανόδου το κλάσμα μάζας του τελικά αγγίζει την τιμή 0,65 στο τέλος των 4 cm (Σχήμα 5.4), με το συντελεστή χρησιμοποίησης του να υπολογίζεται στο 33%. Το CO₂ που παράγεται ταυτόχρονα στο ανοδικό ηλεκτρόδιο μέσω της αντίδρασης 3.6β απεικονίζεται στο Σχήμα 5.5 και η μέγιστη τιμή του σημειώνεται κοντά στην έξοδο της κυψέλης καυσίμου για τις συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας. Συγκριτικά για τις δύο τροφοδοσίες, παρατηρείται ότι το CO που τελικά καταναλώνεται είναι λιγότερο από το H₂ λόγω του υψηλότερου ρυθμού κατανάλωσης του δεύτερου πάνω στο ηλεκτρόδιο της ανόδου. Ο ισχυρισμός αυτός ενισχύεται αν παρατηρήσουμε το κλάσμα μάζας του οξυγόνου για τις δύο τροφοδοσίες. Στην περίπτωση του CO (Σχήμα 5.6) το κλάσμα μάζας του οξυγόνου έχει υψηλότερες τιμές (ιδιαίτερα κοντά στην έξοδο της κυψέλης καυσίμου) συγκριτικά με τις αντίστοιχες του H₂ (Σχήμα 5.3), λόγω των μικρότερων απαιτήσεων σε O²⁻ όπως ορίζονται μέσω της αναγωγικής αντίδρασης 3.8.



Σχήμα 5.4. Χωρική κατανομή κλάσματος μάζας μονοξειδίου του άνθρακα (CO).

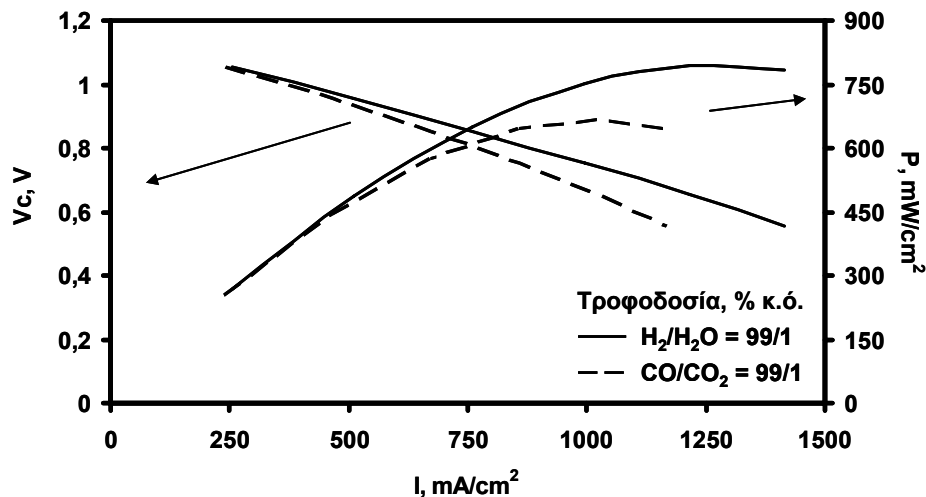


Σχήμα 5.5. Χωρική κατανομή κλάσματος μάζας διοξειδίου του άνθρακα (CO₂).



Σχήμα 5.6. Χωρική κατανομή κλάσματος μάζας οξυγόνου (O_2).

Στο παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 5.7) παρουσιάζονται συγκριτικά οι καμπύλες δυναμικού - πυκνότητας ρεύματος - πυκνότητας ισχύος ($V - I - P$) για τις τροφοδοσίες H_2/H_2O και CO/CO_2 και για παροχή καυσίμου $2 \times 10^5 \text{ mol/s}$ στην είσοδο του θαλάμου της ανόδου. Παρατηρείται ότι οι υπερτάσεις που αναπτύσσονται κατά την τροφοδοσία του μονοξειδίου του άνθρακα (για δυναμικό ανοικτού κυκλώματος – emf - περίπου 1,15 V, όπως υπολογίστηκε θερμοδυναμικά μέσω της εξίσωσης Nernst για τις δύο περιπτώσεις) είναι υψηλότερες από τις αντίστοιχες για την τροφοδοσία του υδρογόνου και αυξάνονται με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος. Υπενθυμίζεται ότι το δυναμικό λειτουργίας που απεικονίζεται στο Σχήμα 5.7 ισοδυναμεί με το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος μείον τις υπερτάσεις. Οι απώλειες αυτές μπορούν να δικαιολογηθούν από το χαμηλότερο ρυθμό κατανάλωσης του ηλεκτροχημικά ενεργού μονοξειδίου του άνθρακα στην άνοδο συγκριτικά με τον αντίστοιχο του υδρογόνου και εξαιτίας της χαμηλότερης διάχυσης των μορίων του CO στην τριεπιφάνεια (TPB). Για πυκνότητα ρεύματος 1000 mA/cm^2 , η πτώση τάσης για την τροφοδοσία 99% CO είναι 0,4 V και για 99% κ.ό. H_2 στην είσοδο της κυψέλης καυσίμου αντιστοιχεί στα 0,5 V περίπου. Κατά συνέπεια, εξαιτίας της υψηλότερης κατανάλωσης του υδρογόνου (όπως φαίνεται και από το κλάσμα μάζας του στο Σχήμα 5.1) η πυκνότητα ισχύος που επιτυγχάνεται για τροφοδοσία 99% H_2 είναι μεγαλύτερη, μετατοπίζοντας τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου σε υψηλότερα δυναμικά. Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος που επιτυγχάνεται για υψηλής καθαρότητας H_2 είναι περίπου 795 mW/cm^2 , και η αντίστοιχη για τροφοδοσία CO/CO_2 είναι 667 mW/cm^2 .

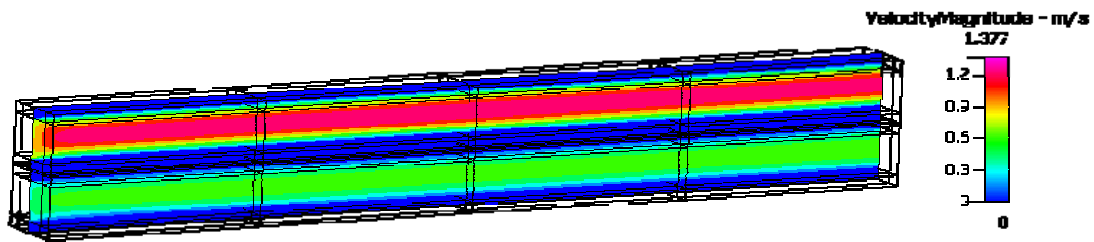


Σχήμα 5.7. Καμπύλες δυναμικού λειτουργίας - πυκνότητας ρεύματος - πυκνότητας ισχύος (V - I - P).

5.3.2 Αποτελέσματα για τις τροφοδοσίες του αερίου σύνθεσης

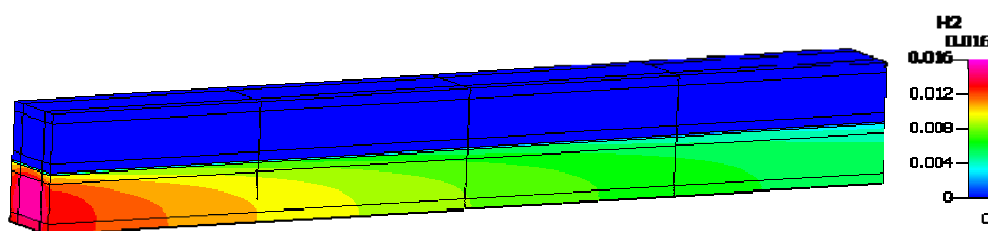
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που αφορούν στη βασική τροφοδοσία του αερίου σύνθεσης, (τροφοδοσία 4) του Πίνακα 5.1, η οποία θα αναλυθεί διεξοδικότερα λόγω μεγαλύτερης πολυπλοκότητας συγκριτικά με τις τροφοδοσίες του H_2 και του CO . Τα αποτελέσματα αφορούν σε θερμοκρασία εισόδου του καυσίμου μείγματος και του οξειδωτικού στους 1073 K και σε δυναμικό λειτουργίας 0,67 V το οποίο αντιστοιχεί σε λειτουργία στα 9/10 της μέγιστης ισχύος της κυψέλης καυσίμου.

Αρχικά παρουσιάζεται η χωρική κατανομή του μέτρου της ταχύτητας σε μια δισδιάστατη τομή στο κέντρο της τρισδιάστατης κυψέλης καυσίμου. Το καύσιμο και το οξειδωτικό εισέρχονται στην κυψέλη καυσίμου κατ' ομοροχή και το αποτέλεσμα αποτυπώνεται στο Σχήμα 5.8. Τα αναπτυσσόμενα προφίλ της ταχύτητας στο θάλαμο της ανόδου και της καθόδου είναι παραβολικά και οι ταχύτητες που υπολογίστηκαν είναι αρκετά χαμηλές οπότε ικανοποιείται η αρχική υπόθεση για στρωτή ροή. Όπως είναι αναμενόμενο, η ταχύτητα στα πορώδη μέσα, στη διάταξη ανόδου/ηλεκτρολύτη/καθόδου καθώς και στους συλλέκτες ρεύματος είναι μηδενική.

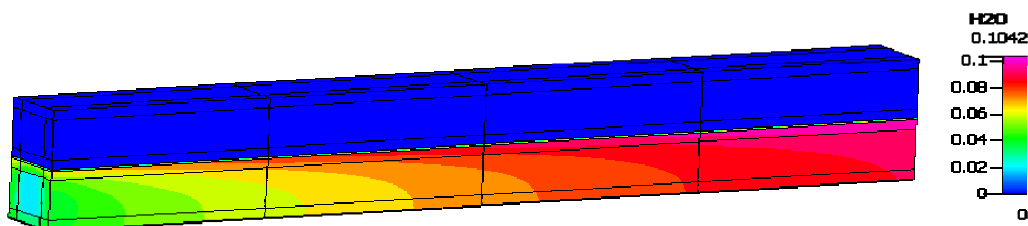


Σχήμα 5.8. Χωρική κατανομή του μέτρου της ταχύτητας (2D τομή).

Η χωρική κατανομή του κλάσματος μάζας του υδρογόνου απεικονίζεται στο Σχήμα 5.9, όπου παρατηρείται σταδιακή μείωση της συγκέντρωσης του σε όλο το μήκος της κυψέλης καυσίμου στο ανοδικό ηλεκτρόδιο και στο θάλαμο της ανόδου. Βέβαια, στην περιοχή του θαλάμου της ανόδου κοντά στην είσοδο της κυψέλης καυσίμου (για $0 < x < 0,5$ cm) η κατανάλωση του H_2 φαίνεται ότι είναι πιο έντονη. Το φαινόμενο αυτό σε αντιστοιχία με τις παρατηρήσεις του προηγούμενου κεφαλαίου (§4.4.2), μπορεί να ερμηνευθεί λαμβάνοντας υπόψη τη συνεπίδραση της ηλεκτροχημικής καύσης του H_2 (αντίδραση 3.6α), με προϊόν της καύσης τους υδρατμούς και της αντίδρασης μετατόπισης της ισορροπίας του υδραερίου (WGS), η οποία μετατοπίζεται προς τα αριστερά (αντίδραση RWGS) καταναλώνοντας H_2 . Η συγκέντρωση του H_2O σύμφωνα με το Σχήμα 5.10 αυξάνεται καθώς παράγονται υδρατμοί μέσω των αντιδράσεων 3.6α και 3.5 (RWGS).

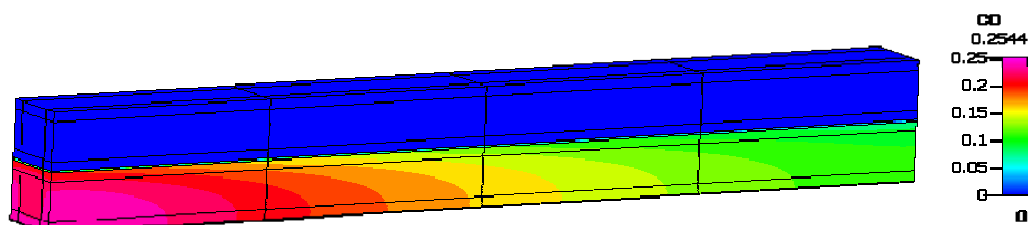


Σχήμα 5.9. Χωρική κατανομή κλάσματος μάζας υδρογόνου (H_2).

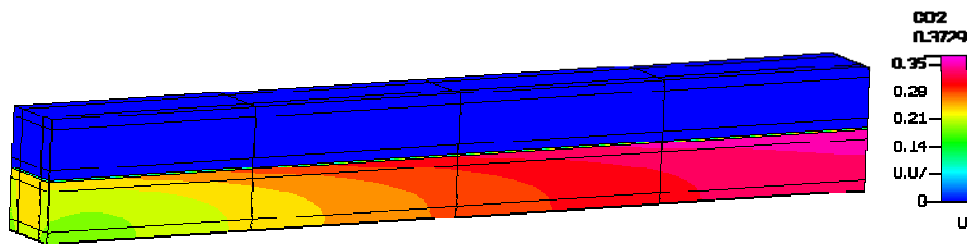


Σχήμα 5.10. Χωρική κατανομή κλάσματος μάζας υδρατμών (H_2O).

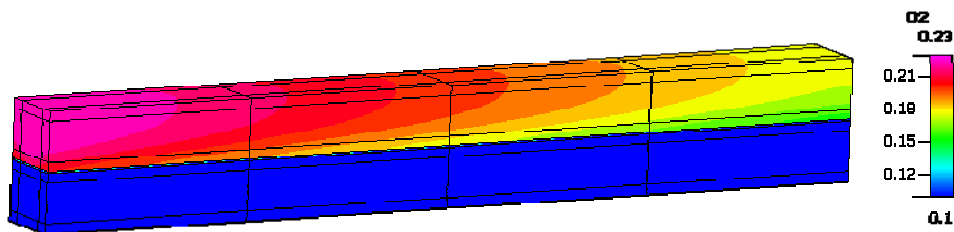
Επίσης, αναφορικά με το CO (Σχήμα 5.11), φαίνεται ότι για $x < 1$ cm το κλάσμα μάζας του μειώνεται εξαιτίας της RWGS και στη συνέχεια αυξάνεται λόγω της ηλεκτροχημικής καύσης του έως και το τέλος των 4 cm. Ακριβώς αντίθετη συμπεριφορά παρουσιάζει το CO_2 σύμφωνα με το Σχήμα 5.12, το οποίο καταναλώνεται αρχικά εξαιτίας της RWGS και στη συνέχεια παράγεται ηλεκτροχημικά στο ανοδικό ηλεκτρόδιο. Αξίζει να σημειωθεί ότι η κατανάλωση του H_2 στην κυψέλη καυσίμου είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του CO αφενός εξαιτίας του υψηλότερου ρυθμού ηλεκτροξειδωσης του H_2 και αφετέρου λόγω της RWGS, με συντελεστές χρησιμοποίησης οι οποίοι προσεγγίζουν το 64% και το 49% για την τροφοδοσία του H_2 και του CO , αντίστοιχα. Ταυτόχρονα, η κατανάλωση του οξυγόνου απεικονίζεται στο Σχήμα 5.13, όπου είναι εμφανής η ελάττωση του κλάσματος μάζας του στο θάλαμο της καθόδου και στο ηλεκτρόδιο της καθόδου, εξαιτίας της συμμετοχής του στην αναγωγική αντίδραση 3.8 για παραγωγή ιόντων οξυγόνου (O^{2-}).



Σχήμα 5.11. Χωρική κατανομή κλάσματος μάζας μονοξειδίου του άνθρακα (CO).



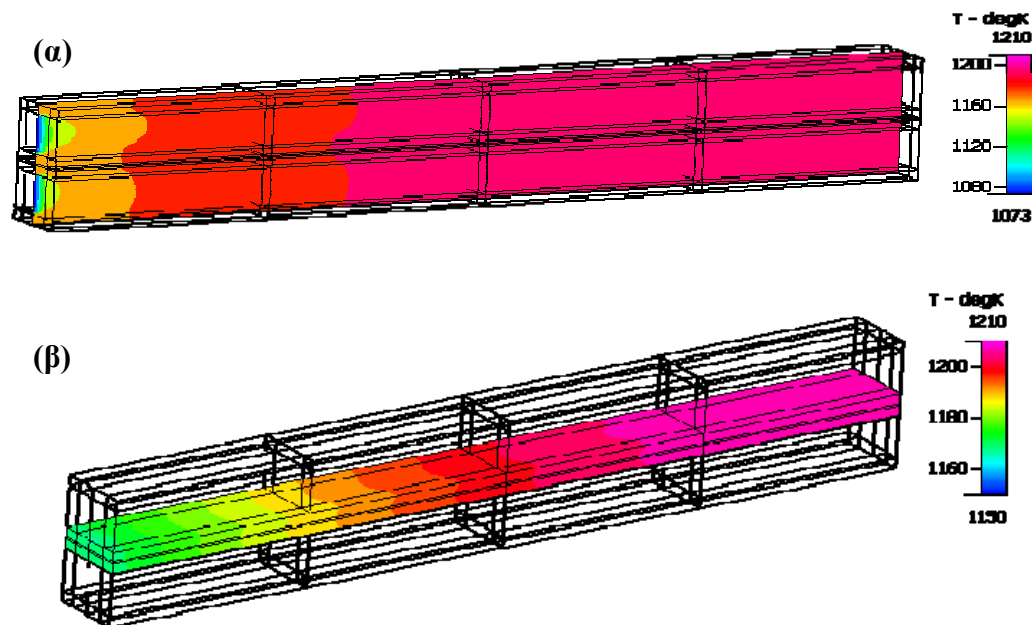
Σχήμα 5.12. Χωρική κατανομή κλάσματος μάζας διοξειδίου του άνθρακα (CO_2).



Σχήμα 5.13. Χωρική κατανομή κλάσματος μάζας οξυγόνου (O_2).

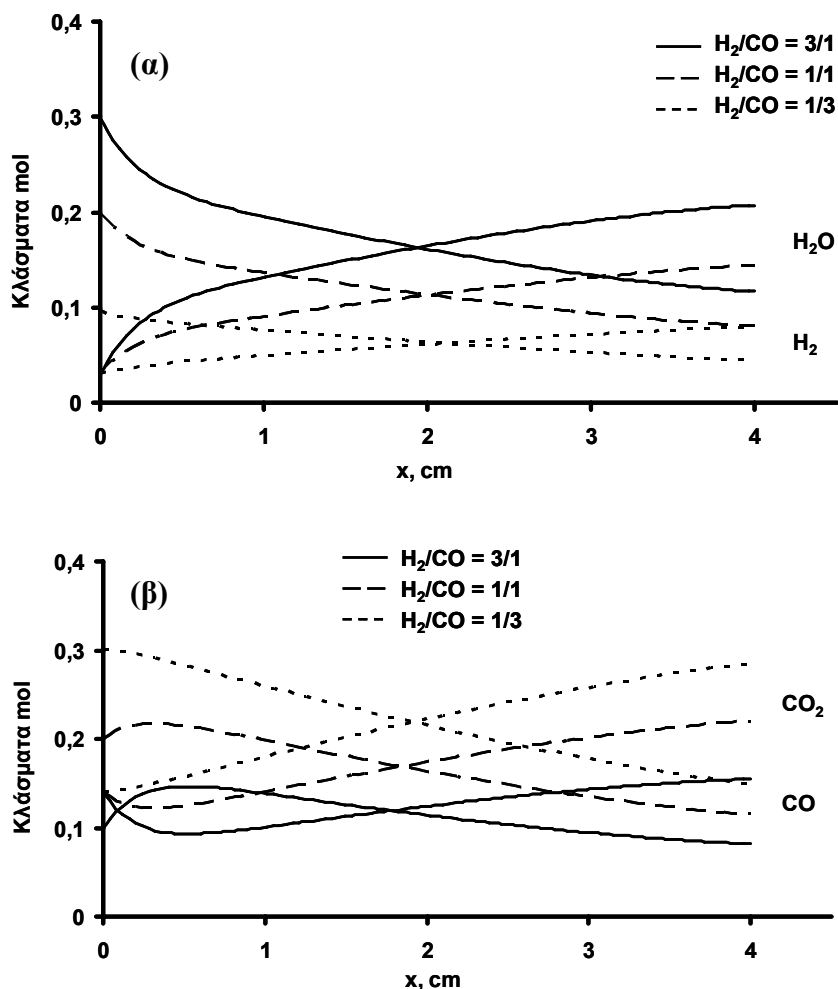
Η συμπεριφορά όλων των εμπλεκόμενων χημικών ειδών (H_2 , H_2O , CO , CO_2 , O_2) που είναι απόρροια της συνεργιστικής δράσης των φαινομένων μεταφοράς σε συνδυασμό με τις ετερογενείς (ηλεκτροχημικές) και ομογενείς αντιδράσεις (WGS) έχουν ως αποτέλεσμα τη θερμοκρασιακή κατανομή του Σχήματος 5.14α για την εξεταζόμενη κυψέλη καυσίμου. Στο σχήμα αυτό για να είναι δυνατή η απεικόνιση των θερμοκρασιακών μεταβολών στους θαλάμους του καυσίμου και του οξειδωτικού παρουσιάζεται μια δισδιάστατη τομή στο κέντρο της κυψέλης καυσίμου. Το καύσιμο και το οξειδωτικό εισέρχονται στην κυψέλη καυσίμου στους 1073 K και στη συνέχεια η κυψέλη καυσίμου σταδιακά θερμαίνεται. Η αύξηση αυτή της θερμοκρασίας αποδίδεται στην εξώθερμη ηλεκτροχημική καύση του H_2 και του CO που πραγματοποιείται στο ηλεκτρόδιο της ανόδου. Η θερμότητα μεταδίδεται μέσω αγωγής και συναγωγής στα διάφορα τμήματα της κυψέλης καυσίμου. Σύμφωνα με την ανάλυση για την επίδραση της ομογενούς αντίδρασης RWGS που προηγήθηκε στο Κεφάλαιο 4, θα ήταν αναμενόμενο η συγκεκριμένη αντίδραση να επηρεάζει το θερμοκρασιακό προφίλ. Αντίθετα, καθώς η αντίδραση RWGS είναι ελαφρώς ενδόθερμη ($\Delta H_{rxn}^o = 41,2 \text{ kJ/mol}$, βλ. §3.1) και δεδομένου ότι οι συντελεστές χρησιμοποίησης των ενεργών χημικών ειδών (H_2 και CO), σύμφωνα με τα Σχήματα

5.9 και 5.11, είναι σχετικά υψηλοί (64% και 49% για το H_2 και το CO , αντίστοιχα), η επίδραση της στη χωρική κατανομή της θερμοκρασίας δεν είναι εμφανής και επικαλύπτεται από τις εξώθερμες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.



Σχήμα 5.14. Χωρική κατανομή θερμοκρασιών (α) σε 2D τομή και (β) στη διάταξη ανόδου/ηλεκτρολύτη/καθόδου.

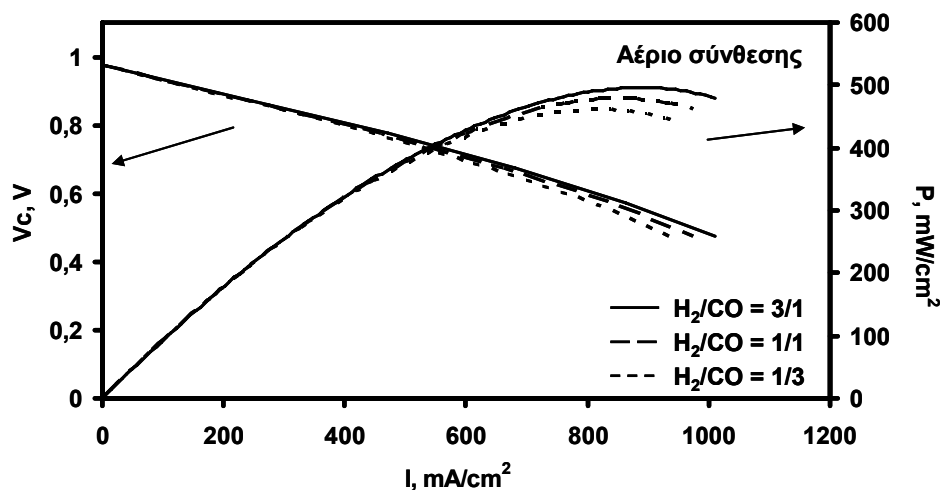
Παρατηρείται επίσης ότι οι αναπτυσσόμενες θερμοκρασίες στο θάλαμο της ανόδου και της καθόδου επηρεάζονται ελαφρώς από τα φαινόμενα συναγωγής στους αντίστοιχους θαλάμους. Επιπρόσθετα, σημειώνεται ότι η μέγιστη θερμοκρασιακή μεταβολή που υπολογίστηκε κατά μήκος της διάταξης ανόδου/ηλεκτρολύτη/ καθόδου σύμφωνα με το Σχήμα 5.14β είναι περίπου 40 K το οποίο βρίσκεται μέσα στο όριο ασφαλείας των 10 K/cm [19]. Για να ελεγχθεί η αύξηση της θερμοκρασίας και να επιτευχθεί ασφαλέστερη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου, ιδιαίτερα για λειτουργία σε χαμηλά δυναμικά (υψηλές πυκνότητες ρεύματος), προτείνεται η αύξηση της παροχής του οξειδωτικού μέσου στην είσοδο προκαλώντας φαινόμενα συναγωγής και τελικά την ψύξη της κυψέλης καυσίμου [7].



Σχήμα 5.15. Κατανομή κλασμάτων mol (α) H_2 και H_2O και (β) CO και CO_2 για διάφορες αναλογίες H_2/CO στην τροφοδοσία.

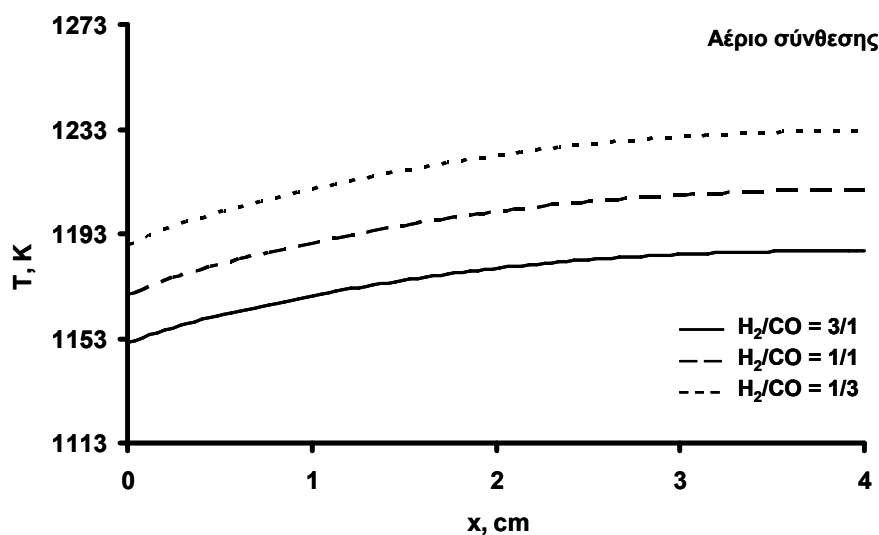
Αναφορικά με τις τροφοδοσίες αερίου σύνθεσης του Πίνακα 5.1, στα Σχήματα 5.15α και β φαίνεται η επίδραση της αναλογίας H_2/CO στην κατανομή των κλασμάτων mol κατά μήκος του θαλάμου της ανόδου (για $y = 1,5$ mm). Πιο συγκεκριμένα στο Σχήμα 5.15α απεικονίζεται η κατανομή του κλάσματος mol του H_2 και του H_2O και στο Σχήμα 5.15β φαίνεται η κατανομή του CO και του CO_2 , αντίστοιχα. Είναι προφανές ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του H_2 (ή η μείωση του CO) στο μείγμα εισόδου οδηγεί σε αυξημένη παραγωγή ατμών μέσω της αντίδρασης 3.6α (και ταυτόχρονα σε μείωση της συγκέντρωσης του CO_2 εξαιτίας της αντίδρασης 3.6β). Επίσης, καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα του μείγματος σε CO (με μείωση της αναλογίας H_2/CO), η επίδραση της RWGS περιορίζεται σταδιακά σε μικρότερη περιοχή κοντά στην είσοδο της κυψέλης καυσίμου, δεδομένου ότι για $x < 0,5$ cm

παράγεται λιγότερο CO μέσω της RWGS (όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.15β) και καταναλώνεται αντίστοιχα λιγότερο H₂ (Σχήμα 5.15α). Κατά συνέπεια περιορίζεται η μετατροπή του H₂ στο χαμηλότερα ηλεκτρενεργό χημικό είδους του CO.



Σχήμα 5.16. Καμπύλες δυναμικού λειτουργίας - πυκνότητας ρεύματος - πυκνότητας ισχύος (V - I - P).

Η δράση αυτή (συνεισφορά της RWGS) έχει αντίκτυπο και στην απόδοση της κυψέλης καυσίμου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.16, όπου απεικονίζονται οι καμπύλες δυναμικού λειτουργίας - πυκνότητας ρεύματος - πυκνότητας ισχύος (V - I - P), για τις τρεις τροφοδοσίες του αερίου σύνθεσης, σύμφωνα με τον Πίνακα 5.1. Η συσχέτιση του δυναμικού της κυψέλης καυσίμου με την πυκνότητα ρεύματος είναι σε κάθε περίπτωση γραμμική και μπορεί να αποδοθεί στις ωμικές απώλειες. Παρατηρείται ότι για πυκνότητα ρεύματος 900 mA/cm², η αντικατάσταση του H₂ από το CO (υποτριπλασιασμός της ποσότητας του H₂), προκαλεί μείωση στην πυκνότητα ισχύος κατά 40 mW/cm² (ή κατά 8,6%). Παρόλα αυτά, δεν ελαττώνεται σημαντικά η παραγόμενη ισχύς με μείωση της αναλογίας H₂/CO, γεγονός το οποίο δηλώνει τη δυνατότητα αξιοποίησης του αερίου σύνθεσης στις κυψέλες καυσίμου SOFC με ικανοποιητικές αποδόσεις, όπως έχει διαπιστωθεί και πειραματικά από τους Sasaki et al. [20].



Σχήμα 5.17. Επίδραση H_2/CO στη θερμοκρασιακή κατανομή της κυψέλης καυσίμου.

Τέλος, η επίδραση της αναλογίας H_2/CO στη θερμοκρασιακή κατανομή κατά μήκος της κυψέλης καυσίμου απεικονίζεται στο Σχήμα 5.17. Εστιάζοντας στις θερμοκρασιακές μεταβολές στη διάταξη MEA (membrane - electrode assembly), οι οποίες είναι καθοριστικές για την αποφυγή πιθανής αστοχίας των υλικών, οι καμπύλες του Σχήματος 5.17 αφορούν στη θερμοκρασία όπως υπολογίστηκε στο κέντρο του ηλεκτροδίου της ανόδου (για $y = 2,755$ mm). Σε κάθε περίπτωση η θερμοκρασία της κυψέλης καυσίμου αυξάνεται σταδιακά καθώς η θερμότητα που απελευθερώνεται από τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις υπερσχύει τόσο της θερμότητας που απαιτείται για την ενδόθερμη RWGS όσο και των φαινομένων συναγωγής στους θαλάμους των αερίων. Παρατηρείται επίσης ότι η αύξηση του CO στο μείγμα εισόδου έχει ως αποτέλεσμα τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Το γεγονός αυτό μπορεί να ερμηνευτεί αν λάβουμε υπόψη ότι η ενθαλπία καύσης του CO (283 kJ/mol) είναι υψηλότερη από την αντίστοιχη του H_2 (241,8 kJ/mol) σε κανονικές συνθήκες, όπως έχει κατά το παρελθόν επισημανθεί και από άλλους ερευνητές [21].

5.4 Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό προσομοιώθηκε μια τρισδιάστατη κυψέλη καυσίμου η οποία τροφοδοτήθηκε με μείγματα υδρογόνου, μονοξειδίου του άνθρακα και αερίου

σύνθεσης. Όπως είναι αναμενόμενο, για τη διαμόρφωση της χωρικής κατανομής των κλασμάτων μάζας στις τροφοδοσία του H_2/H_2O και του CO/CO_2 καθοριστικό ρόλο διαδραματίζουν οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, ενώ στην τροφοδοσία του αερίου σύνθεσης φαίνεται ότι είναι ιδιαίτερα σημαντική και η αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου η οποία και δεν πρέπει να αγνοείται. Βέβαια εξαιτίας των ισχυρά εξώθερμων ηλεκτροκαταλυτικών αντιδράσεων, η επίδραση της WGS στο θερμοκρασιακό προφίλ είναι αμελητέα. Παράλληλα, η αύξηση του μονοξειδίου του άνθρακα στο μείγμα τροφοδοσίας έχει ως αποτέλεσμα υψηλότερες θερμοκρασίες στη διάταξη ανόδου/ηλεκτρολύτη/καθόδου.

Διαπιστώθηκε επιπλέον ότι η απόδοση της κυψέλης καυσίμου κατά την τροφοδοσία της με σχεδόν καθαρό υδρογόνο (1% H_2O) παρουσιάζει τις καλύτερες αποδόσεις. Προφανώς λόγω του χαμηλότερου ρυθμού της καταλυτικής οξειδωσης του CO , συγκριτικά με τον αντίστοιχο του H_2 , η παραγόμενη πυκνότητα ρεύματος στην κυψέλη καυσίμου είναι μικρότερη. Για τα μείγματα του αερίου σύνθεσης, η αντικατάσταση του H_2 από το CO μείωσε αλλά όχι σημαντικά την απόδοση της κυψέλης καυσίμου, δηλώνοντας τη δυνατότητα αξιοποίησης των αναμορφωμένων καυσίμων (μειγμάτων H_2 , H_2O , CO , CO_2 και N_2) στις κυψέλες καυσίμου SOFC.

5.5 Βιβλιογραφία

- [1] S. Dunn, Hydrogen futures: Toward a sustainable energy system. *International Journal of Hydrogen Energy* 27 (2002) 235–264.
- [2] M. Momirlan and T.N. Veziroglu, Current status of hydrogen energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 6 (2002) 141–179.
- [3] G. Marnellos, C. Athanasiou, S. Makridis, E. Kikkinides, Integration of Hydrogen Energy Technologies in Autonomous Power Systems, In: *Hydrogen-based Autonomous Power Systems*, Springer London, E.I. Zoulias and N. Lymberopoulos (Ed.) (2008) ISBN: 978-1-84800-246-3.
- [4] R.H. Perry and D.W. Green, Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7th Ed., Chapter 2, McGraw-Hill Companies Inc., USA (1999) ISBN: 0-07-0498415.
- [5] G. Sridhar, P.J. Paul, H.S. Mukunda, Biomass derived producer gas as a reciprocating engine fuel - an experimental analysis, *Biomass and Bioenergy* 21 (2001) 61–72.

-
- [6] P. Aravind, J. Ouweltjes, J. deHeer, N. Woudstra, G. Rietveld, Impact of biosyngas and its components on soft anodes. In S. Singhal, and J. Mizusaki (Eds.) Solid Oxide Fuel Cells IX, Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, USA, pp. 1459–1467 (2005).
- [7] J. Larminie and A. Dicks, Fuel Cell Systems Explained, 2nd Ed., John Wiley & Sons Ltd., England (2003) ISBN: 0-470-84857-X.
- [8] P. Costamagna, P. Costa, V. Antonucci, Micro-modelling of solid oxide fuel cell electrodes, *Electrochimica Acta* 43 (1997) 375-394.
- [9] L. Pisani and G. Murgia, An analytical model for Solid Oxide Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society* 154 (2007) B793-B801.
- [10] A. 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.
- [11] B. Morel, J. Laurencin, Y. Bultel, F. Lefebvre-Joud, Anode-supported SOFC model centered on the direct internal reforming, *Journal of The Electrochemical Society* 152 (2005) A1382-A1389.
- [12] H. Yakabe, T. Ogiwara, M. Hishinuma, I. Yasuda, 3-D model calculation for planar SOFC, *Journal of Power Sources* 102 (2001) 144-154.
- [13] R. Bove and S. Ubertini, Modeling solid oxide fuel cell operation: Approaches, techniques and results, *Journal of Power Sources* 159 (2006) 543-559.
- [14] R. Suwanwarangkul, E. Croiset, E. Entchev, S. Charojrochkul, M.D. Pritzker, M.W. Fowler, P.L. Douglas, S. Chewathanakup and H. Mahaudom, Experimental and modelling study of solid oxide fuel cell operating with syngas fuel, *Journal of Power Sources* 37 (1994) 3323–3341.
- [15] Y. Matsuzaki and I. Yasuda, Electrochemical Oxidation of H₂ and CO in a H₂-H₂O-CO-CO₂ System at the Interface of a Ni-YSZ Cermet Electrode and YSZ Electrolyte, *Journal of the Electrochemical Society* 147 (5) (2000) 1630-1635.
- [16] G. Wang, Y. Yang, H. Zhang, W. Xia, 3-D model of thermo-fluid and electrochemical for planar SOFC, *Journal of Power Sources* 167 (2007) 398–405.
- [17] A. Mauro, F. Arpino, N. Massarotti, Three-dimensional simulation of heat and mass transport phenomena in planar SOFCs, *International Journal of Hydrogen Energy* (in press) (2010) 1-14.

-
- [18] H. Yakabe, M. Hishinuma, M. Uratani, Y. Matsuzaki, I. Yasuda, Evaluation and modeling of performance of anode-supported solid oxide fuel cell, *Journal of Power Sources* 86 (2000) 423–431.
- [19] L. Lim, D. Chadwick, L. Kershenbaum, Achieving autothermal operation in internally reformed solid oxide fuel cells: simulation studies, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 9609-9618.
- [20] K. Sasaki, Y. Hori, R. Kikuchi, K. Eguchi, A. Ueno, H. Takeuchi, M. Aizawa, K. Tsujimoto, H. Tajiri, H. Nishikawa, Y. Uchida, Current - Voltage Characteristics and Impedance Analysis of Solid Oxide Fuel Cells for Mixed H₂ and CO Gases, *Journal of The Electrochemical Society* 149 (2002) A227-A233.
- [21] Y. Inui, A. Urata, N. Ito, T. Nakajima, T. Tanaka, Performance simulation of planar SOFC using mixed hydrogen and carbon monoxide gases as fuel, *Energy Conversion and Management* 47 (2006) 1738–1747.

6 Προσομοίωση κυψέλης καυσίμου εσωτερικής αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό

6.1 Εισαγωγή

Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 2, υπενθυμίζεται ότι οι κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (Solid Oxide Fuel Cell - SOFC) παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των άλλων τύπων κυψελών καυσίμου, κυρίως λόγω της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας τους (800-1200 °C), η οποία επιτρέπει μεγαλύτερη ευελιξία στην επιλογή καυσίμου. Στην κατεύθυνση αυτή είναι δυνατή η τροφοδοσία καυσίμων πέραν του υδρογόνου όπως CO, ανώτεροι H/C, μεθανόλη ακόμα και αμμωνία [1-5]. Όμως, η πλειοψηφία των διαθέσιμων κυψελών καυσίμου χρησιμοποιεί ως καύσιμο το υδρογόνο, το οποίο δεν είναι εμπορικά διαθέσιμο (απαιτείται η παραγωγή του από άλλα καύσιμα), ενώ τόσο η μεταφορά όσο και η αποθήκευση του δεν είναι προς το παρόν επαρκώς ασφαλείς και οικονομικά συμφέρουσες. Θεωρείται λοιπόν ότι η χρήση εναλλακτικών επιλογών καυσίμου θα μπορούσε να λειτουργήσει θετικά στην εμπορική εκμετάλλευση των κυψελών καυσίμου και την εξάπλωση της παραγωγής και της χρήσης τους. Ως καταλληλότερη επιλογή θεωρείται το εμπορικά διαθέσιμο φυσικό αέριο (με περιεκτικότητα έως 95% σε CH₄). Τα SOFCs επιτρέπουν την εσωτερική αναμόρφωση του μεθανίου και συνεπώς την άμεση μετατροπή του σε υδρογόνο, μειώνοντας έτσι την πολυπλοκότητα της διεργασίας, αποφεύγοντας το επιπλέον κόστος προ-επεξεργασίας του καυσίμου

και γενικότερα συμβάλλοντας στη θερμική ολοκλήρωση και την αύξηση της απόδοσης της μονάδας [6-10].

Όμως παρόλα τα πλεονεκτήματα, η λειτουργία των κυψελών καυσίμου SOFC υπό τροφοδοσία μεθανίου και η εσωτερική ατμο-αναμόρφωση του εισάγει διάφορα προβλήματα στο σύστημα. Λόγω της ενδόθερμης αντίδρασης του μεθανίου, σημειώνεται ψύξη της κυψέλης και θερμική καταπόνηση της κεραμικής ανόδου, η οποία είναι πιθανό να οδηγήσει σε καταστροφή της συστοιχίας ανόδου-ηλεκτρολύτη-καθόδου. Επιπρόσθετα, στις κυψέλες εσωτερικής αναμόρφωσης η εναπόθεση άνθρακα στην άνοδο αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που οδηγεί σε απενεργοποίηση του καταλύτη τους και απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή και άμεση αντιμετώπιση. Εντούτοις, ο συνδυασμός της άμεσης αναμόρφωσης του φυσικού αερίου με τις κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου τύπου SOFC θεωρείται αρκετά υποσχόμενος για το μέλλον.

Για το λόγο αυτό, στην υπάρχουσα βιβλιογραφία υπάρχουν ποικίλες εργασίες αφιερωμένες στις κυψέλες καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών που επιτρέπουν την αντίδραση της εσωτερικής αναμόρφωσης του μεθανίου χωρίς τη χρήση εξωτερικού αναμορφωτή [11,12]. Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται στην επιφάνεια της ανόδου μέσω καταλύτη, συνήθως νικελίου, και επιτρέπει την παραγωγή υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα, που αποτελούν τα απαραίτητα ηλεκτρενεργά είδη για τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Έτσι, τα SOFC εσωτερικής αναμόρφωσης σχεδιάζονται ώστε να υποστηρίζουν τόσο την καταλυτική αντίδραση αναμόρφωσης όσο και τις αντιδράσεις ηλεκτρο-οξειδωσης στο ηλεκτρόδιο της ανόδου. Στην κατεύθυνση αυτή, οι Lehnert et al. πρότειναν ένα μονοδιάστατο μοντέλο που αναπτύχθηκε σε μια κυψέλη επίπεδης γεωμετρίας με ενισχυμένη άνοδο [13]. Χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο πόρων μέσης μεταφοράς (mean transport pore model, MTPM) για να περιγράψει την πολύ-συστατική μεταφορά μάζας και βασίστηκε σε τρεις παραμέτρους: το πορώδες, το δεδαλώδες και τη μέση διάμετρο των πόρων. Το μοντέλο αυτό αναπτύχθηκε περαιτέρω από τους Ackmann et al. [14] και πραγματοποιήθηκαν δυσδιάστατες προσομοιώσεις για τον υπολογισμό των θερμοκρασιακών διακυμάνσεων και των συγκεντρώσεων λαμβάνοντας υπόψη τις ηλεκτροχημικές και χημικές αντιδράσεις. Επίσης, προσπάθειες προσομοίωσης των κυψελών καυσίμου SOFC και της μετάδοσης θερμότητας στο εσωτερικό τους πραγματοποιήθηκαν βασιζόμενες στη ρευστοδυναμική και τη μέθοδο των

πεπερασμένων όγκων από τους Morel et al. [15], Larrain et al. [16] και Campanari και Iora [17].

Επιπρόσθετα, διάφορες εργασίες στοχεύουν τόσο στη μελέτη της μεταφοράς μάζας των ενεργών χημικών ειδών συμπεριλαμβάνοντας τις ηλεκτροχημικές διεργασίες όσο και στην κατανομή του ηλεκτρικού δυναμικού στα ηλεκτρόδια και τον ηλεκτρολύτη [18,19]. Στις παραπάνω εργασίες έγινε η παραδοχή ότι η αντίδραση ατμο-αναμόρφωσης και η αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου λαμβάνουν χώρα στην πορώδη άνοδο, ενώ η ηλεκτροχημική οξείδωση του υδρογόνου και του μονοξειδίου του άνθρακα πραγματοποιήθηκαν κοντά στη διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη/ανόδου.

Με βάση τα παραπάνω, στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκε μια κυψέλη καυσίμου εσωτερικής αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό. Λαμβάνοντας υπόψη τη συνεπίδραση των κυριότερων φαινομένων μεταφοράς αλλά και τις χημικές και ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται, επιχειρήθηκε η προσομοίωση της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς της κυψέλης καυσίμου. Θεωρήθηκε ότι τόσο το υδρογόνο όσο και το μονοξείδιο του άνθρακα, η δράση του οποίου συνήθως αγνοείται, ηλεκτρο-οξειδώνονται και συνεισφέρουν στην παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος. Στις προσομοιώσεις, η αντίδραση αυτή θεωρήθηκε ότι λαμβάνει χώρα στο ηλεκτρόδιο της ανόδου και όχι μόνο στη διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη/ανόδου όπως συνηθίζεται στη βιβλιογραφία. Εκτός από τις συγκεντρώσεις, υπολογίστηκαν οι μεταβολές της θερμοκρασίας στο εσωτερικό της κυψέλης, οι οποίες είναι σχετικά δύσκολο να μετρηθούν κατά τη διεξαγωγή πειραμάτων. Μελετήθηκε η επίδραση της σύστασης της τροφοδοσίας και το επιβαλλόμενο δυναμικό στην κατανομή των χημικών ειδών και στο παραγόμενο ρεύμα. Επίσης, διατηρώντας τη θερμοκρασία των μειγμάτων στην είσοδο σταθερή, εξετάστηκαν οι θερμοκρασιακές διακυμάνσεις κατά μήκος της κυψέλης για διάφορες τροφοδοσίες και δυναμικά λειτουργίας. Τέλος, πραγματοποιήθηκε θερμοδυναμική μελέτη για την πιθανότητα εναπόθεσης άνθρακα στο ηλεκτρόδιο της ανόδου για διάφορα δυναμικά λειτουργίας και τροφοδοσίες.

6.2 Προσομοίωση

Στο παρόν κεφάλαιο, μελετάται μια κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου τύπου SOFC επίπεδης γεωμετρίας, η οποία τροφοδοτείται με μείγματα μεθανίου και υδρατμών. Σε

κάθε περίπτωση στα μείγματα εισόδου η αναλογία άνθρακα / υδρογόνου επιλέχθηκε να είναι μεγαλύτερη από δύο ($C:H > 2$), έτσι ώστε να αποφεύγεται ο σχηματισμός στερεού άνθρακα [20,21]. Η επίπεδη και τρισδιάστατης γεωμετρίας κυψέλη καυσίμου καθώς και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάστηκαν στο Κεφάλαιο 3.

Το σύστημα των χημικών αντιδράσεων που μπορεί να περιγράψει την αναμόρφωση του μεθανίου αγνοώντας τις αντιδράσεις εναπόθεσης άνθρακα είναι δυνατό να περιγραφεί από δύο ανεξάρτητες χημικές αντιδράσεις. Πιο συγκεκριμένα, τα μείγματα που εισέρχονται στην κυψέλη καυσίμου αναμορφώνονται πλήρως μέσω της αναμόρφωσης του μεθανίου (αντίδραση 6.1), σύμφωνα με την αντίδραση 3.1 για $n=1$ και $m=4$, και της μετατόπισης της ισορροπίας του υδραερίου (αντίδραση 3.5). Αναλυτικότερα, το μεθάνιο αντιδρά μέσω της αντίδρασης αναμόρφωσης του με ατμό (steam reforming, StR) προς σχηματισμό υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα σύμφωνα με την αντίδραση:



η οποία πραγματοποιείται στην επιφάνεια του καταλύτη Ni της ανόδου και η κινητική της σε μορφή Arrhenius ($\text{kmol/m}^2\text{s}$) δίνεται ως [20]:

$$r_{StR} = 1,91 \times 10^8 T^2 \exp\left(-\frac{27063}{T}\right) [CH_4] [H_2O] - 1,1 \times 10^{-7} T^4 \exp\left(-\frac{232.78}{T}\right) [H_2]^3 [CO] \quad (6.2)$$

Επιπλέον, η ομογενής αντίδραση μετατόπισης της ισορροπίας του υδραερίου (water gas shift, WGS) φτάνει πολύ γρήγορα σε ισορροπία και δίνεται από την αντίδραση 3.5 [11]. Στην παρούσα προσομοίωση θεωρήθηκε ότι η παραπάνω αντίδραση πραγματοποιείται στην αέρια φάση και πιο συγκεκριμένα όπου υπάρχουν αέρια αντιδρώντα/προϊόντα, ενώ η κινητική της σε $\text{kmol/m}^3\text{s}$ δίνεται από την έκφραση [20]:

$$r_{wGS} = 1199T^2 \exp\left(-\frac{12500}{T}\right)[H_2O][CO] - 1119T^2 \exp\left(-\frac{12500}{T}\right)[H_2][CO_2] \quad (6.3)$$

Τόσο το H_2 όσο και το CO οξειδώνονται ηλεκτροχημικά στο ηλεκτρόδιο της ανόδου και συγκεκριμένα στην τριεπιφάνεια (στην επιφάνεια μεταξύ Ni-YSZ-αέρας φάσης) σύμφωνα με τις ημι-αντιδράσεις 3.6α και β [22]. Συνεπώς, η συνολική αντίδραση είναι:



Τα απαραίτητα ιόντα οξυγόνου, O^{2-} , παράγονται στο ηλεκτρόδιο της καθόδου σύμφωνα με την ημι-αντίδραση 3.8. Οι κινητικές των αντιδράσεων αυτών δίνονται από την εξίσωση Butler-Volmer (εξίσωση 3.50), όπως περιγράφηκε αναλυτικά στο Κεφάλαιο 3.

Στο σημείο αυτό σημειώνεται ότι στην περίπτωση απουσίας (ή ελάχιστου ποσοστού) υγρασίας στο ρεύμα τροφοδοσίας είναι πιθανό να πραγματοποιηθεί η απευθείας ηλεκτροχημική οξείδωση του μεθανίου, όχι όμως σε σημαντική έκταση και υψηλό ρυθμό, λόγω της αργής επιφανειακής διάχυσης του μορίου του μεθανίου προς την τριεπιφάνεια [23,24]. Παρόλα αυτά, στις προσομοιώσεις που έγιναν για τις ανάγκες τις παρούσας διδακτορικής διατριβής, θεωρήθηκε ότι η περιεκτικότητα του μείγματος τροφοδοσίας σε υδρατμούς είναι αρκετά υψηλή, οπότε η αναμόρφωση του μεθανίου υπερισχύει της ηλεκτροοξείδωσής του. Για το λόγο αυτό, η ηλεκτροχημική οξείδωση του μεθανίου αγνοήθηκε.

Για τις ανάγκες της προσομοίωσης, η παροχή του μείγματος ανόδου τέθηκε σταθερή και ίση με $1,0 \times 10^{-7}$ kg/s, ενώ στο θάλαμο της καθόδου ο αέρας τυπικής σύστασης (23% κ.β. O_2 και 73% κ.β. N_2) τροφοδοτούνταν με $2,12 \times 10^{-6}$ kg/s. Τα μείγματα της ανόδου και της καθόδου εισέρχονταν στους αντίστοιχους θαλάμους σε ομοροή (ροές με παράλληλη κατεύθυνση). Στην έξοδο του θαλάμου της ανόδου και της καθόδου εφαρμόστηκε πίεση 1 atm. Επιπλέον, θεωρήθηκε ότι το μείγμα αέρα και το μείγμα καυσίμου είναι ισοθερμοκρασιακά και προθερμαίνονται σε σταθερή

θερμοκρασία (1073 K) πριν εισέλθουν στην κυψέλη καυσίμου. Τα ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά τόσο για το ηλεκτρόδιο της ανόδου όσο και για το ηλεκτρόδιο της καθόδου καταγράφονται στον Πίνακα 6.1. Επιπρόσθετα, σημειώνεται ότι η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής, j_0 , αναφέρεται στην κοινή αντίδραση ηλεκτροοξειδωσης του H_2 και του CO (αντίδραση 6.4) [25]. Στο συλλέκτη ρεύματος της ανόδου τέθηκε μηδενικό δυναμικό, ενώ στο συλλέκτη ρεύματος της καθόδου το δυναμικό κυμάνθηκε μεταξύ -0,1 και -0,7 V. Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι η σύσταση της τροφοδοσίας στην είσοδο και το δυναμικό λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου αποτελούν παραμέτρους, η επίδραση των οποίων θα εξεταστεί στη συνέχεια του κεφαλαίου αυτού. Η τρισδιάστατη κυψέλη διακριτοποιήθηκε στο χώρο σε δομημένο πλέγμα που αποτελείται από 42028 κελιά. Οι διαφορικές εξισώσεις που περιγράφουν τα κυριότερα φαινόμενα μεταφοράς τα οποία λαμβάνουν χώρα στην κυψέλη καυσίμου, όπως περιγράφηκαν αναλυτικά στο Κεφάλαιο 3, μαζί με τις συνοριακές συνθήκες που προαναφέρθηκαν στο ίδιο κεφάλαιο, επιλύονται από το υπολογιστικό πακέτο CFD-ACE+ [26].

Πίνακας 6.1. Κινητικά δεδομένα για τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις [25].

	Ανοδος	Κάθοδος
j_0	10^{11}	10^{10}
α_a	0,7	-
α_c	-	0,7

6.3 Αποτελέσματα

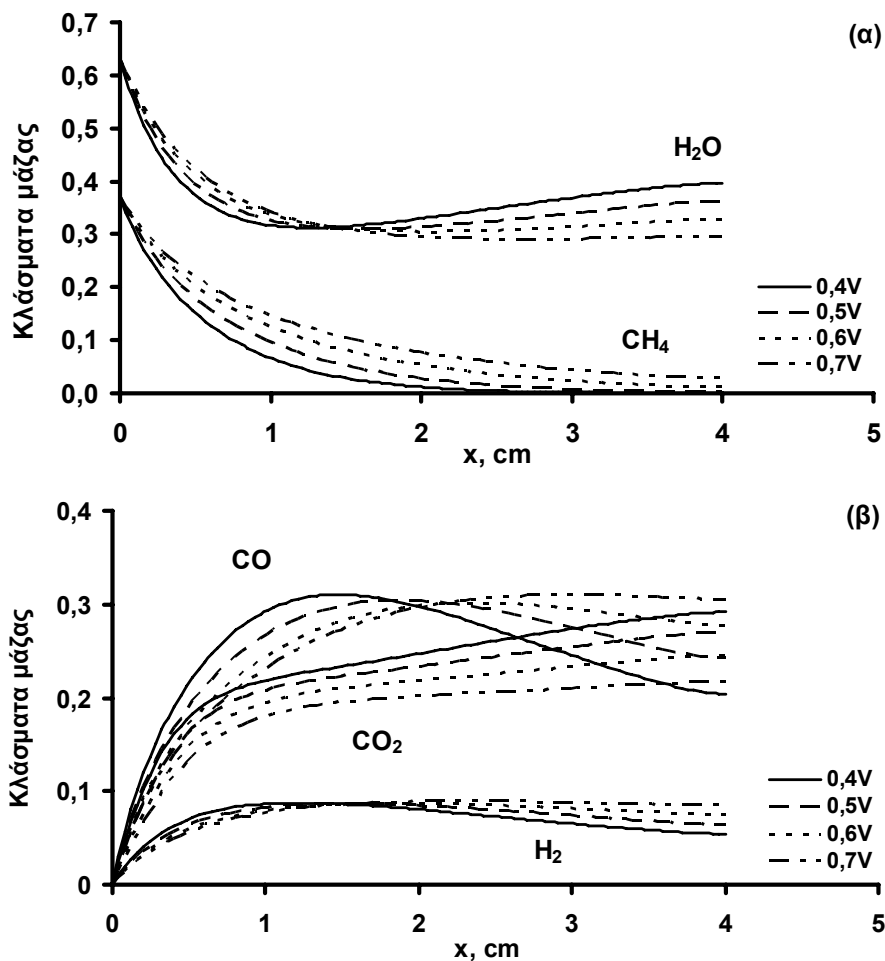
Για τη μελέτη της κυψέλης εσωτερικής αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό χρησιμοποιήθηκαν τρία μείγματα τροφοδοσίας με περιεκτικότητες σε μεθάνιο και ατμό, όπως αναγράφονται στον Πίνακα 6.2.

Πίνακας 6.2. Τροφοδοσίες στην άνοδο.

	CH₄ (% κ.β.)	H₂O (% κ.β.)
Τροφοδοσία 1	37	63
Τροφοδοσία 2	27	73
Τροφοδοσία 3	18	82

6.3.1 Επίδραση της σύστασης τροφοδοσίας

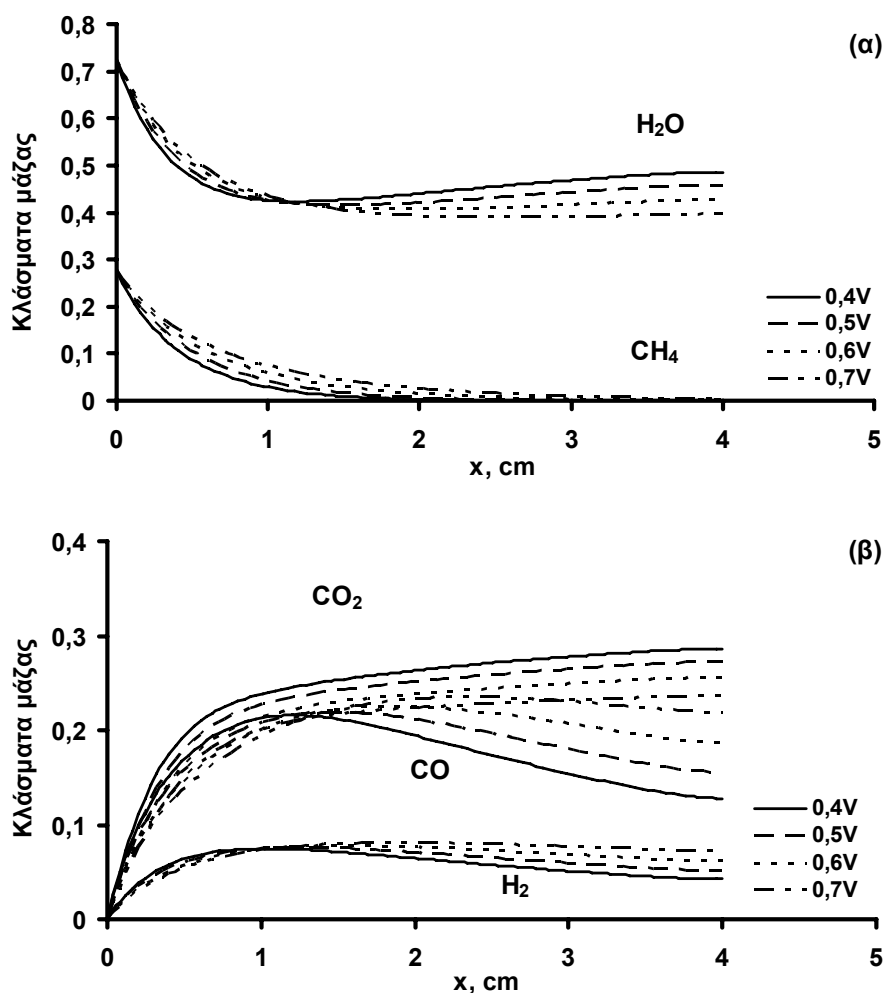
Αρχικά, εξετάστηκε η επίδραση της σύστασης του μείγματος τροφοδοσίας στο παραγόμενο ρεύμα και στην ισχύ της κυψέλης καυσίμου διατηρώντας τη θερμοκρασία εισόδου των αέριων ρευμάτων (καυσίμου και αέρα) σταθερή στους 1073 K. Η κατανομή των διαφόρων χημικών ειδών κατά μήκος μιας γραμμής στο κέντρο του αγωγού της ανόδου απεικονίζεται στα Σχήματα 6.1, 6.2 και 6.3.



Σχήμα 6.1. Κατανομή κλασμάτων μάζας (α) CH₄ και H₂O και (β) CO, CO₂ και H₂ για τροφοδοσία 37% κ.β. CH₄.

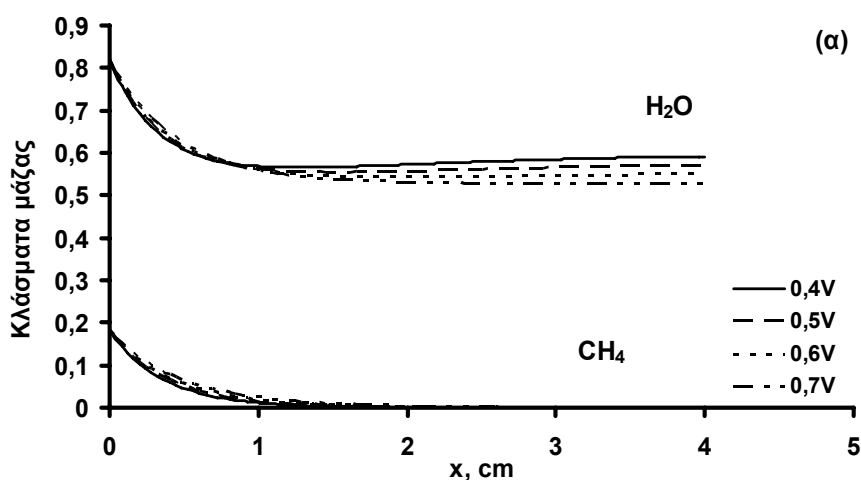
Αναφορικά με την πρώτη τροφοδοσία του Πίνακα 6.2, στο Σχήμα 6.1α παριστάνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του CH₄ και του H₂O εκφρασμένη ως κλάσμα μάζας για διάφορες τιμές του δυναμικού λειτουργίας. Παρατηρείται ότι κοντά στην είσοδο της κυψέλης καυσίμου το CH₄ και το H₂O καταναλώνονται με γρήγορο ρυθμό για κάθε τιμή του δυναμικού λειτουργίας, λόγω της αντίδρασης ατμο-

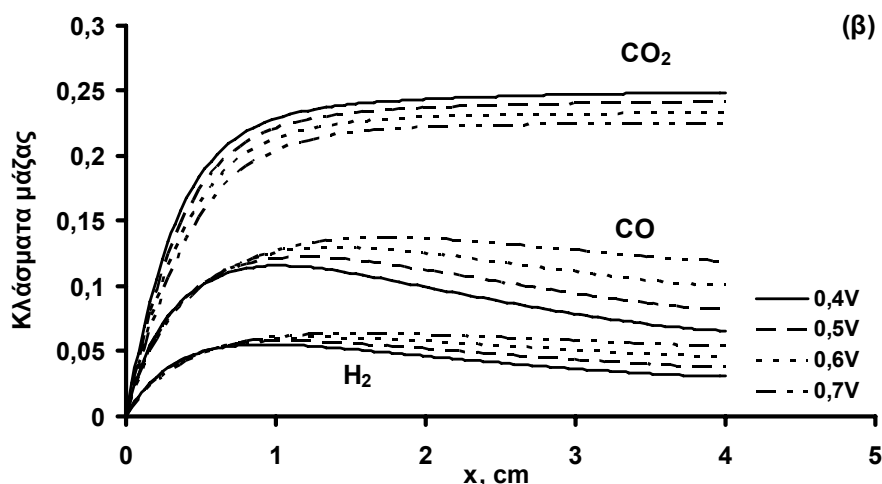
αναμόρφωσης του μεθανίου. Αντίστοιχη συμπεριφορά των χημικών ειδών έχει παρατηρηθεί και από τους Yakabe et al. [27]. Η ελάττωση του δυναμικού λειτουργίας οδηγεί σε αυξημένη κατανάλωση του CO και του H₂, το οποίο συνεπάγεται την μετατόπιση της ισορροπίας της αντίδρασης αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό προς τα δεξιά και αύξηση της κατανάλωσης του μεθανίου. Αντίθετα, κοντά στην έξοδο παρόλο που το CH₄ εξακολουθεί να ελαττώνεται, το H₂O αυξάνεται με τη μείωση του δυναμικού λειτουργίας, γεγονός το οποίο αποδίδεται στην επικράτηση της ηλεκτροχημικής οξείδωσης του υδρογόνου, της οποίας αποτελεί προϊόν. Η αύξηση αυτή είναι πιο έντονη σε χαμηλά δυναμικά λειτουργίας, όπου οι πυκνότητες ρεύματος είναι υψηλότερες.



Σχήμα 6.2. Κατανομή κλασμάτων μάζας (α) CH₄ και H₂O και (β) CO, CO₂ και H₂ για τροφοδοσία 27% κ.β. CH₄.

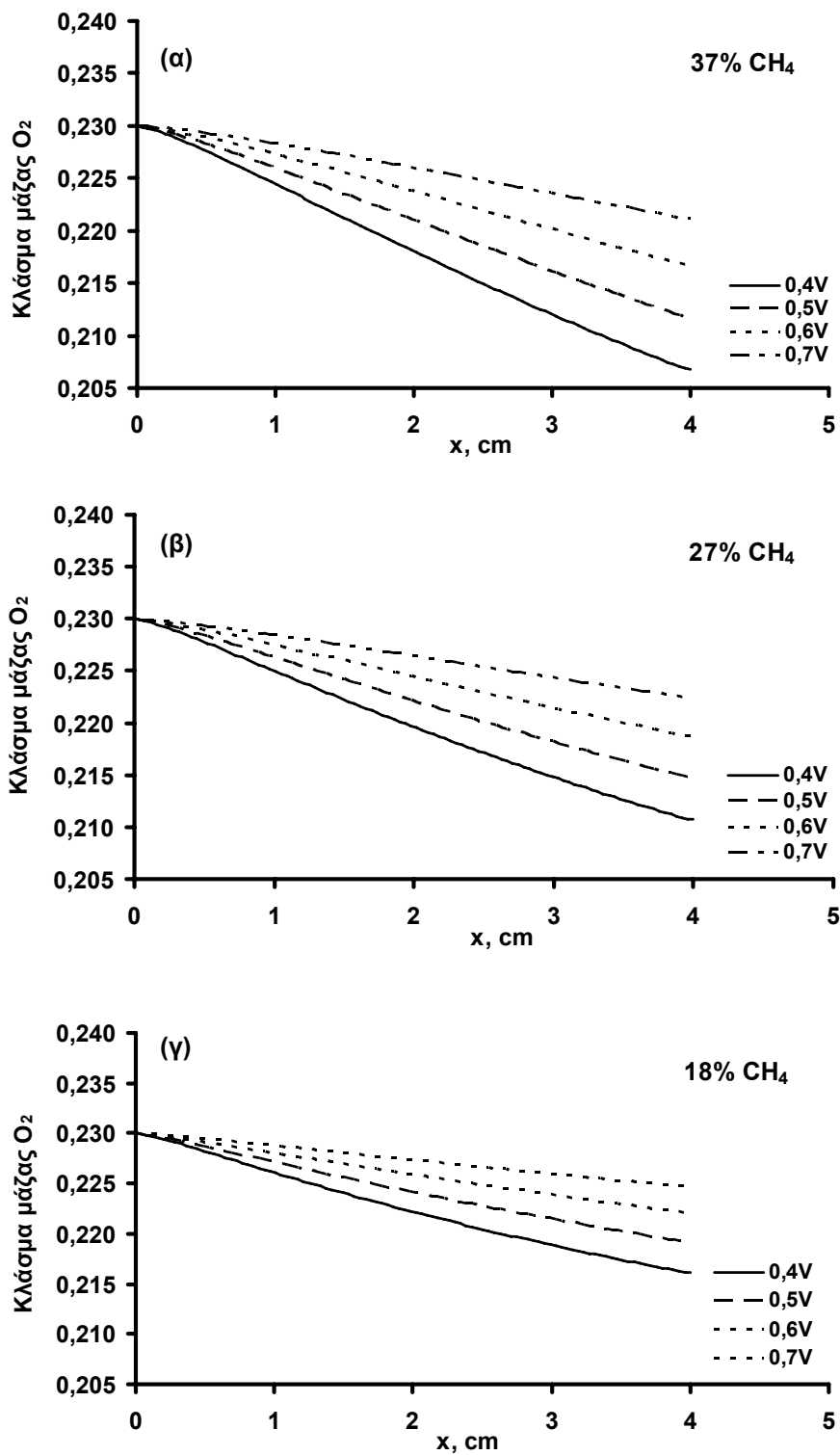
Ο ισχυρισμός αυτός ενισχύεται από την κατανομή των κλασμάτων μάζας του H_2 και του CO , όπως αυτή απεικονίζεται στο Σχήμα 6.1β, όπου μετά το πρώτο εκατοστό οι συγκεντρώσεις ελαττώνονται γιατί ο ρυθμός ηλεκτρο-κατανάλωσης τους, μέσω της αντίδρασης 6.4 υπερβαίνει το ρυθμό παραγωγής τους από την αντίδραση αναμόρφωσης. Αντίστοιχη κατανομή των κλασμάτων μάζας των χημικών ειδών παρατηρήθηκε και στις υπόλοιπες δύο τροφοδοσίες (27 % και 18 % κ.β. CH_4), όπως φαίνεται στα Σχήματα 6.2α και β και 6.3α και β. Είναι φανερό ότι όσο ελαττώνεται η περιεκτικότητα της τροφοδοσίας σε μεθάνιο, τόσο ταχύτερα καταναλώνεται αυτό και η συγκέντρωση του μηδενίζεται σε μικρότερες αποστάσεις από την είσοδο της κυψέλης (για τροφοδοσία 18% κ.β CH_4 η κατανάλωση πραγματοποιήθηκε στο πρώτο κίολας εκατοστό από την είσοδο της κυψέλης καυσίμου, Σχήμα 6.3α) και το H_2 και το CO που παράγονται μέσω της ατμο-αναμόρφωσης του είναι περιορισμένα. Για δυναμικό λειτουργίας 0,5 V και για ελάττωση του μεθανίου στην τροφοδοσία από 37% σε 27% κ.β. το μέγιστο κλάσμα μάζας του παραγόμενου υδρογόνου μειώνεται κατά 11% και αντίστοιχα κατά 25% για μείωση στην τροφοδοσίας μεθανίου από 27% σε 18% κ.β.. Ταυτόχρονα, το μέγιστο παραγόμενο μονοξείδιο του άνθρακα μειώνεται κατά 30% και 45% περίπου για σταδιακή ελάττωση του μεθανίου στην είσοδο (από 37% σε 27% κ.β. και από 27% κ.β. σε 18% κ.β.), ενώ το διοξείδιο του άνθρακα αυξάνεται κατά 7% και 11% περίπου.





Σχήμα 6.3. Κατανομή κλασμάτων μάζας (α) CH_4 και H_2O και (β) CO , CO_2 και H_2 για τροφοδοσία 18 % κ.β. CH_4 .

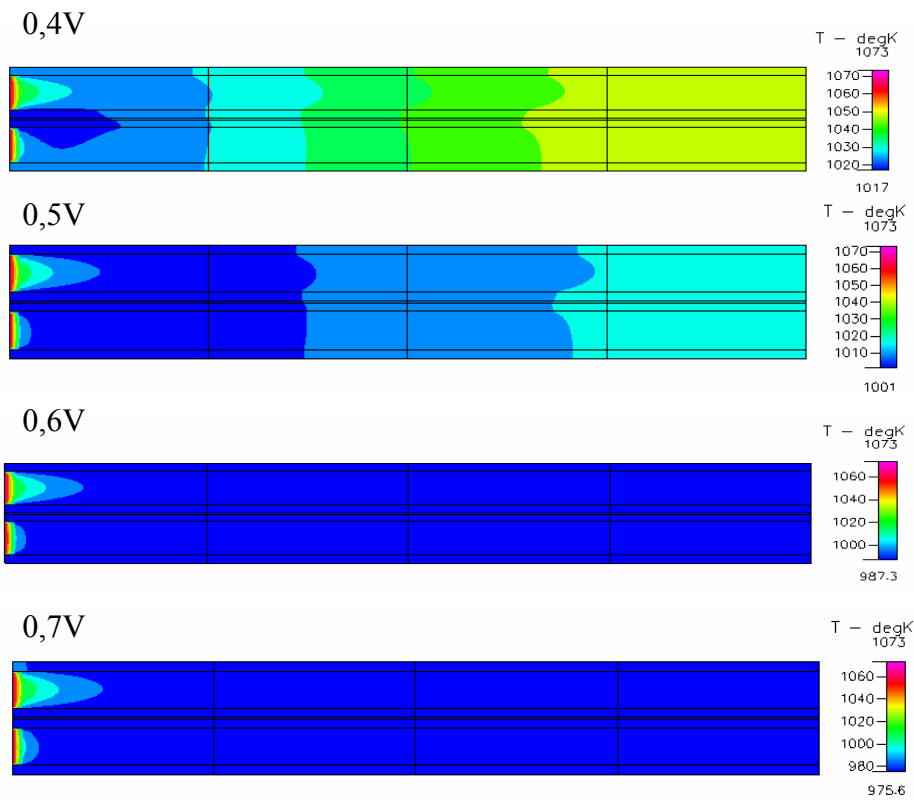
Η κατανάλωση του O_2 κατά μήκος μιας γραμμής στο κέντρο του αγωγού της καθόδου για τροφοδοσία 37% κ.β. CH_4 και για διάφορες τιμές του δυναμικού λειτουργίας απεικονίζεται στο Σχήμα 6.4α. Η κατανάλωση του O_2 , για κάθε δυναμικό λειτουργίας, ικανοποιώντας τις απαιτήσεις των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων είναι ανάλογη με την κατανάλωση των CO και H_2 στην άνοδο και παρατηρείται σταδιακή μείωση του κλάσματος μάζας του, η οποία μεγιστοποιείται κοντά την έξοδο της κυψέλης καυσίμου, όπως αναμενόταν. Ταυτόχρονα, η μείωση του δυναμικού λειτουργίας οδηγεί σε μεγαλύτερη κατανάλωση των CO και H_2 , λόγω του αυξημένου ρεύματος και συνεπώς σε μείωση της περιεκτικότητας του O_2 στον θάλαμο της καθόδου. Όπως είναι αναμενόμενο, μείωση της περιεκτικότητας του μείγματος σε μεθάνιο οδηγεί σε μειωμένη κατανάλωση O_2 , όπως φαίνεται και στα Σχήματα 6.4β και 6.4γ, διότι μειωμένη περιεκτικότητα σε μεθάνιο οδηγεί σε χαμηλές παραγωγές H_2 και CO . Σε όλες τις περιπτώσεις, η περιεκτικότητα σε O_2 είναι επαρκής για τη διατήρηση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων καθώς ο συντελεστής χρησιμοποίησης του O_2 , σύμφωνα με την εξίσωση 2.14 και όπως προκύπτει από τα Σχήματα 6.4α, β και γ, για τα τέσσερα πρώτα εκατοστά από την είσοδο της κυψέλης υπολογίζεται στην περιοχή 5-15 %.



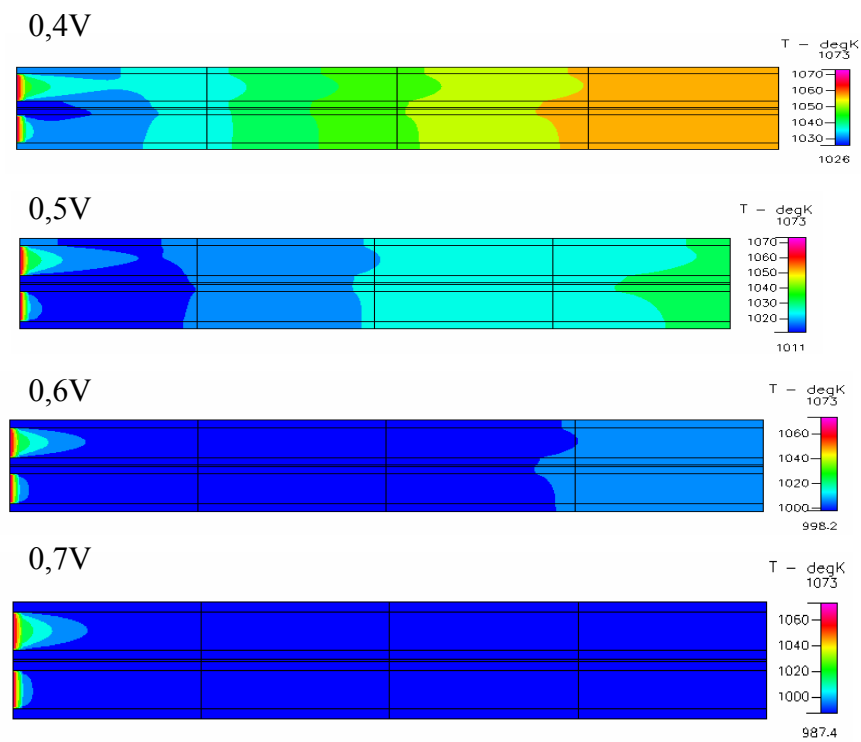
Σχήμα 6.4. Κατανομή κλάσματος μάζας O_2 για τροφοδοσία (α) 37% κ.β. CH_4 , (β) 27% κ.β. CH_4 και (γ) 18% κ.β. CH_4 .

6.3.2 Επίδραση της θερμοκρασίας

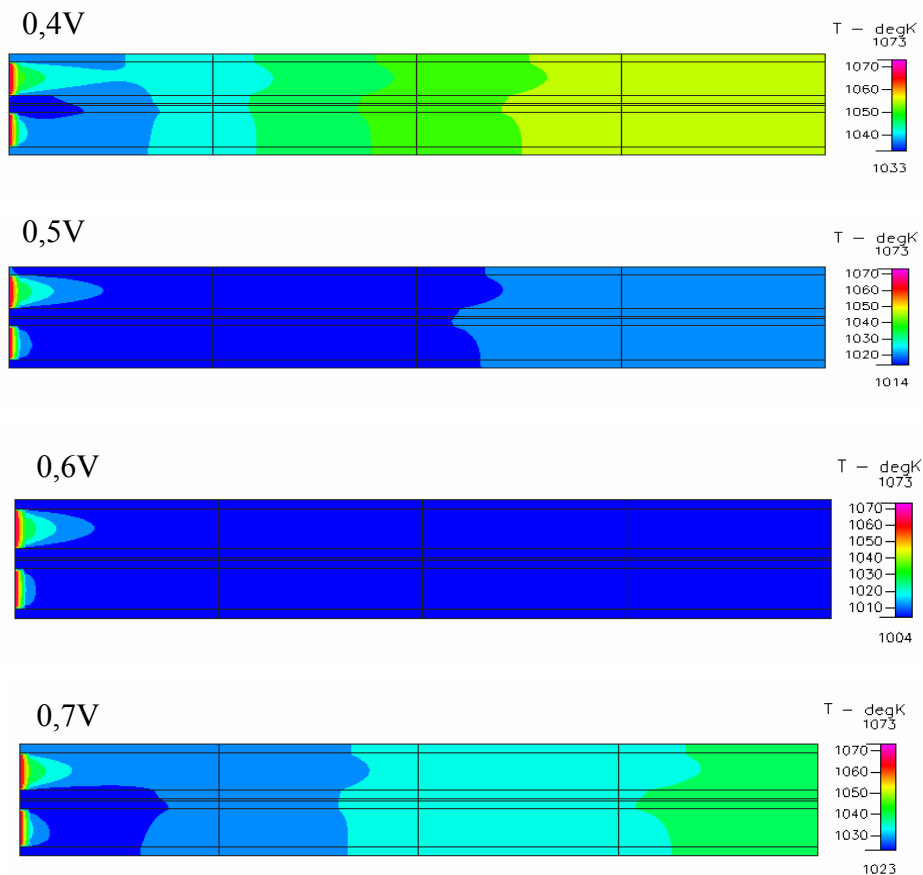
Οι χωρικές κατανομές της θερμοκρασίας σε μια κατακόρυφη τομή τοποθετημένη πάνω στον άξονα συμμετρίας της κυψέλης καυσίμου (σύμφωνα με το Σχήμα 3.6), για τροφοδοσία 37% κ.β. CH₄ και για διάφορες τιμές του δυναμικού λειτουργίας (0,4 V, 0,5 V, 0,6 V, 0,7 V) απεικονίζονται στο Σχήμα 6.5, ενώ οι αντίστοιχες κατανομές για τροφοδοσία 27% κ.β. CH₄ και 18% κ.β. CH₄ παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.6 και 6.7, αντίστοιχα. Σε κάθε περίπτωση, παρόλο που τα αέρια μείγματα προθερμαίνονται στους 1073 K πριν εισέλθουν στην κυψέλη, η θερμοκρασία της κυψέλης, με εξαίρεση μία μικρή περιοχή κοντά στην είσοδο της, είναι σημαντικά χαμηλότερη εξαιτίας της ισχυρά ενδόθερμης αντίδρασης αναμόρφωσης του μεθανίου και σημειώνεται πτώση της θερμοκρασίας μετά τα πρώτα χιλιοστά από την είσοδο [1,27]. Επιπλέον, για σταθερή τροφοδοσία, η μείωση του δυναμικού λειτουργίας (δηλαδή η αύξηση του ρεύματος) συνεπάγεται τη μείωση της διαφοράς θερμοκρασίας ανάμεσα στην είσοδο και στην έξοδο της κυψέλης καυσίμου, διότι καθώς μειώνεται το δυναμικό λειτουργίας, μεγαλύτερο ποσοστό των CO και H₂ (χρήση καυσίμου) συμμετέχει στις εξώθερμες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις θερμαίνοντας περαιτέρω την κυψέλη καυσίμου.



Σχήμα 6.5. Χωρικές κατανομές θερμοκρασίας για τροφοδοσία 37% κ.β. CH_4 .

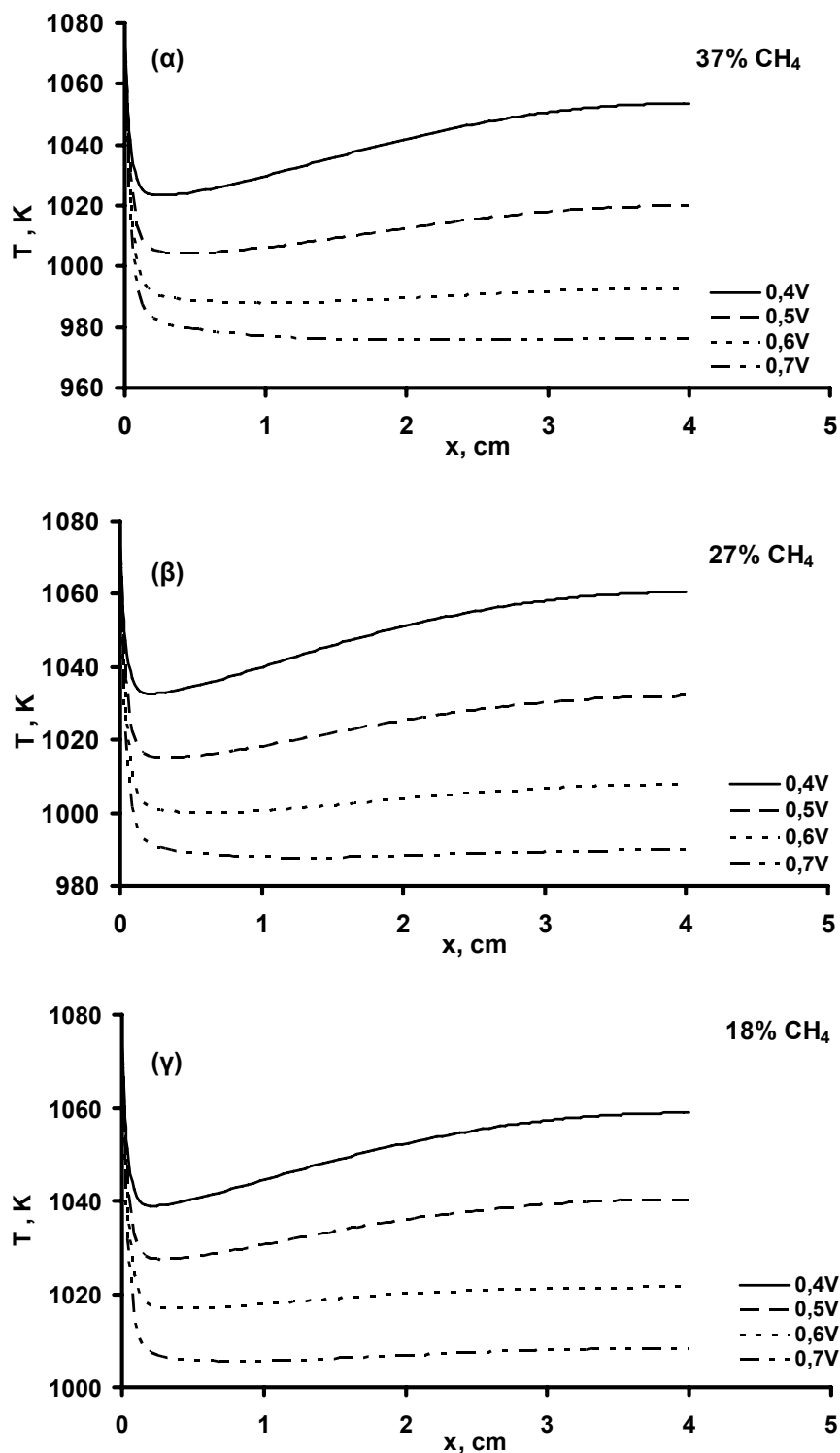


Σχήμα 6.6. Χωρικές κατανομές θερμοκρασίας για τροφοδοσία 27% κ.β. CH_4 .



Σχήμα 6.7. Χωρικές κατανομές θερμοκρασίας για τροφοδοσία 18% κ.β. CH₄.

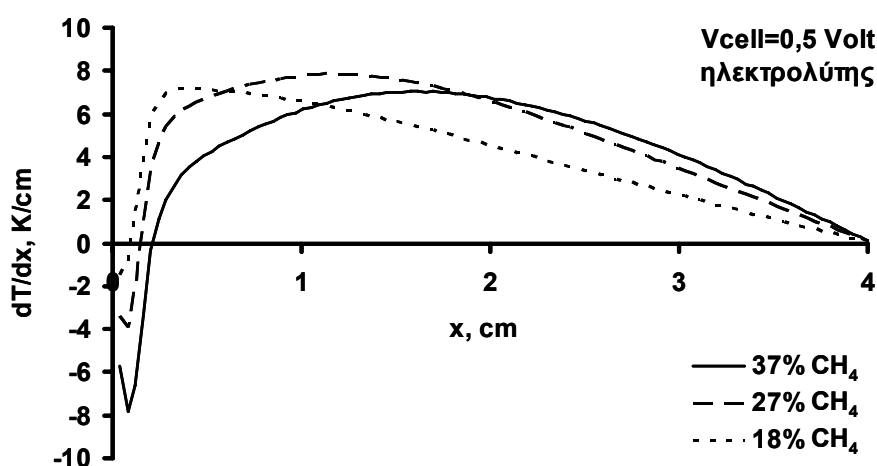
Παράλληλα, υπογραμμίζεται ότι με μείωση της περιεκτικότητας σε μεθάνιο μειώνεται και η έκταση της αντίδρασης αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό και κατά συνέπεια η κυψέλη καυσίμου ψύχεται λιγότερο κοντά στην είσοδο της όπως φαίνεται και στα Σχήματα 6.8α, β και γ, όπου απεικονίζεται η μεταβολή της θερμοκρασίας της κυψέλης καυσίμου κατά μήκος μιας γραμμής στο κέντρο του θαλάμου της ανόδου για τις διάφορες τροφοδοσίες του Πίνακα 6.2.



Σχήμα 6.8. Θερμοκρασιακή μεταβολή για τροφοδοσία (α) 37% κ.β. CH₄, (β) 27% κ.β. CH₄ και (γ) 18% κ.β. CH₄.

Οι μεγάλες πτώσεις της θερμοκρασίας που παρατηρούνται στις κυμέλες εσωτερικής αναμόρφωσης μεθανίου προκαλούν θερμικές καταπονήσεις κυρίως στη συστοιχία των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη και είναι πιθανό δημιουργώντας

μικρορωγμές στα υλικά να οδηγήσουν σε αστοχία τους και σε κατάρρευση του όλου συστήματος [28,29]. Για το λόγο αυτό, στο Σχήμα 6.9 παρουσιάζεται ο τοπικός ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας κατά μήκος της κυψέλης καυσίμου (dT/dx), στο κέντρο του ηλεκτρολύτη ($y = 3 \text{ mm}$), για δυναμικό λειτουργίας 0,5 Volt και για τις διάφορες τροφοδοσίες του Πίνακα 6.2. Παρατηρείται ότι για $x < 0,2 \text{ cm}$, η κλίση της θερμοκρασίας είναι αρνητική και η μέγιστη τιμή της, περίπου 8 K/cm, σημειώνεται για την τροφοδοσία 37% σε μεθάνιο λόγω της ισχυρά ενδόθερμης αναμόρφωσης, ενώ η μείωση της αναλογίας μεθανίου/υδρατμών περιορίζει την εμφάνιση αρνητικών κλίσεων σε μικρότερες αποστάσεις από την είσοδο της κυψέλης. Στη συνέχεια, για $x > 0,2 \text{ cm}$, η κλίση της θερμοκρασίας γίνεται θετική λόγω της συνεισφοράς των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Μέγιστος ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας (7,9 K/cm) παρατηρείται για την τροφοδοσία 27% σε CH_4 , ενώ για 18% CH_4 παρόλο τη μικρή πτώση της θερμοκρασίας στην είσοδο, η περιορισμένη συγκριτικά με τις άλλες δύο τροφοδοσίες συγκέντρωση των ηλεκτρενεργών ειδών (H_2 και CO) δεν καταφέρνει να θερμάνει σημαντικά την κυψέλη καυσίμου. Σε κάθε περίπτωση η τοπική μεταβολή της θερμοκρασίας βρίσκεται μέσα στο όριο ασφαλείας των 10 K/cm [28].



Σχήμα 6.9. Μεταβολές στην κλίση της θερμοκρασίας για διάφορες τροφοδοσίες.

6.3.3 Εναπόθεση άνθρακα

Εκτός από την αντίδραση ατμο-αναμόρφωσης του CH_4 (αντίδραση 6.1), την αντίδραση μετατόπισης της ισορροπίας του υδραερίου (αντίδραση 3.5) και τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις (αντιδράσεις 3.6α και β), σε μια κυψέλη καυσίμου τύπου

SOFC, υψηλών θερμοκρασιών, είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί πυρόλυση του CH₄ (cracking methane reaction), όπως προκύπτει σύμφωνα με την αντίδραση 3.4 για n=1 m=4:



καθώς και η αντίδραση Boudouard (αντίδραση 3.3), οι οποίες είναι πιθανό να οδηγήσουν στην εναπόθεση στερεού άνθρακα στο ηλεκτρόδιο της ανόδου [25,30,31]. Ο σχηματισμός άνθρακα αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα για τις κυψέλες καυσίμου SOFC καθώς οδηγεί στην απενεργοποίηση του καταλύτη τους και έχει μελετηθεί εκτεταμένα στη βιβλιογραφία. Βασιζόμενη στην ανάλυση που παρουσιάστηκε από τους Klein et al. [25], τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στη θερμοδυναμική μελέτη που ακολουθεί στοχεύουν στην εκτίμηση για το αν ευνοείται ή παρεμποδίζεται θερμοδυναμικά η εναπόθεση άνθρακα.

Για να ελεγχθεί αν οι αντιδράσεις 6.5 και 3.3 βρίσκονται σε κατάσταση ισορροπίας, θα πρέπει να εξεταστεί η ισορροπία των αντιδράσεων αυτών και το πηλίκιο Q (reaction quotient) που ορίζεται ως:

$$Q_{\text{cracking}} = \frac{P_{\text{H}_2}^2 a_{\text{carbon}}}{P_{\text{CH}_4}^2} \quad (6.6)$$

$$Q_{\text{Boudouard}} = \frac{P_{\text{CO}_2} a_{\text{carbon}}}{P_{\text{CO}}^2} \quad (6.7)$$

όπου Q_{cracking} και $Q_{\text{Boudouard}}$ τα πηλίκια αντίδρασης των αντιδράσεων 6.5 και 3.3 αντίστοιχα, $a_{\text{carbon}} = 1$ η ενεργότητα (activity) του στερεού άνθρακα στις ανοδικές καταλυτικές επιφάνειες και P_{H_2} , P_{CH_4} , P_{CO} , P_{CO_2} οι μερικές πιέσεις των H₂, CH₄, CO και CO₂, αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ενεργότητα του άνθρακα είναι μόνο ένας δείκτης που δηλώνει την παρουσία του άνθρακα στο σύστημα καθώς δεν παρέχει πληροφόρηση για το ποσό του άνθρακα που σχηματίζεται, αλλά εντοπίζει τις θέσεις όπου η εναπόθεση άνθρακα είναι θερμοδυναμικά πιθανή. Στην περίπτωση που

οι αντιδράσεις βρίσκονται σε κατάσταση ισορροπίας το πηλίκο αντίδρασης γίνεται ίσο με τη σταθερά ισορροπίας κάθε αντίδρασης, δηλαδή $Q_{cracking} = K_{cracking}$ και $Q_{Boudouard} = K_{Boudouard}$.

Στην κατεύθυνση αυτή, οι κινητήριες δυνάμεις για την εναπόθεση άνθρακα, παράμετροι α και β , εξαρτώμενες από το αντίστοιχο πηλίκο αντίδρασης και από τις σταθερές ισορροπίας μπορούν να οριστούν ως:

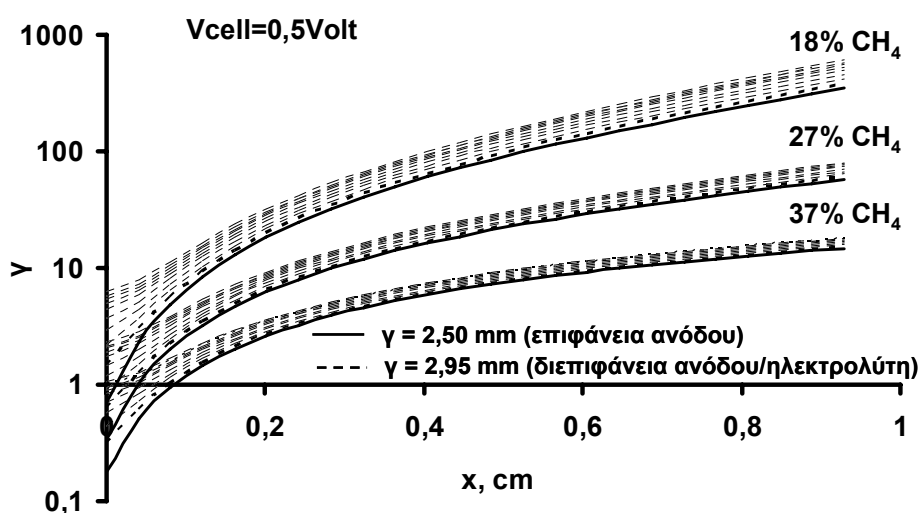
$$\alpha = \frac{Q_{Boudouard}}{K_{Boudouard}} = \frac{P_{CO_2} a_{carbon}}{P_{CO}^2 K_{Boudouard}} \quad (6.8)$$

$$\beta = \frac{Q_{cracking}}{K_{cracking}} = \frac{P_{H_2}^2 a_{carbon}}{P_{CH_4}^2 K_{cracking}} \quad (6.9)$$

Στην περίπτωση που το α ή $\beta < 1$, η εναπόθεση άνθρακα ευνοείται θερμοδυναμικά και η αντίδραση θα πραγματοποιηθεί προς τα δεξιά, ενώ για α ή $\beta > 1$, ο σχηματισμός άνθρακα είναι θερμοδυναμικά απίθανος (η ισορροπία αντιπροσωπεύεται για α ή $\beta = 1$). Οι τοπικές τιμές των α και β μπορούν να υπολογιστούν από την κατανομή της θερμοκρασίας και των μερικών πιέσεων μέσα στην πορώδη άνοδο, όπως αυτές υπολογίστηκαν από τις προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν. Η ταυτόχρονη επίδραση και των δύο αντιδράσεων (αντίδραση 6.5 και 3.3) μπορεί να εκτιμηθεί από το συντελεστή $\gamma = \alpha \cdot \beta$ [25], καθώς ακόμα και στην περίπτωση που η αντίδραση πυρόλυσης του μεθανίου οδηγεί στο σχηματισμό στερεού άνθρακα ($\beta < 1$), μια τιμή της παραμέτρου α αρκετά υψηλότερη από τη μονάδα δηλώνει το ρόλο που κατέχει η αντίστροφη αντίδραση Boudouard στην αποφυγή σχηματισμού στερεού άνθρακα [25].

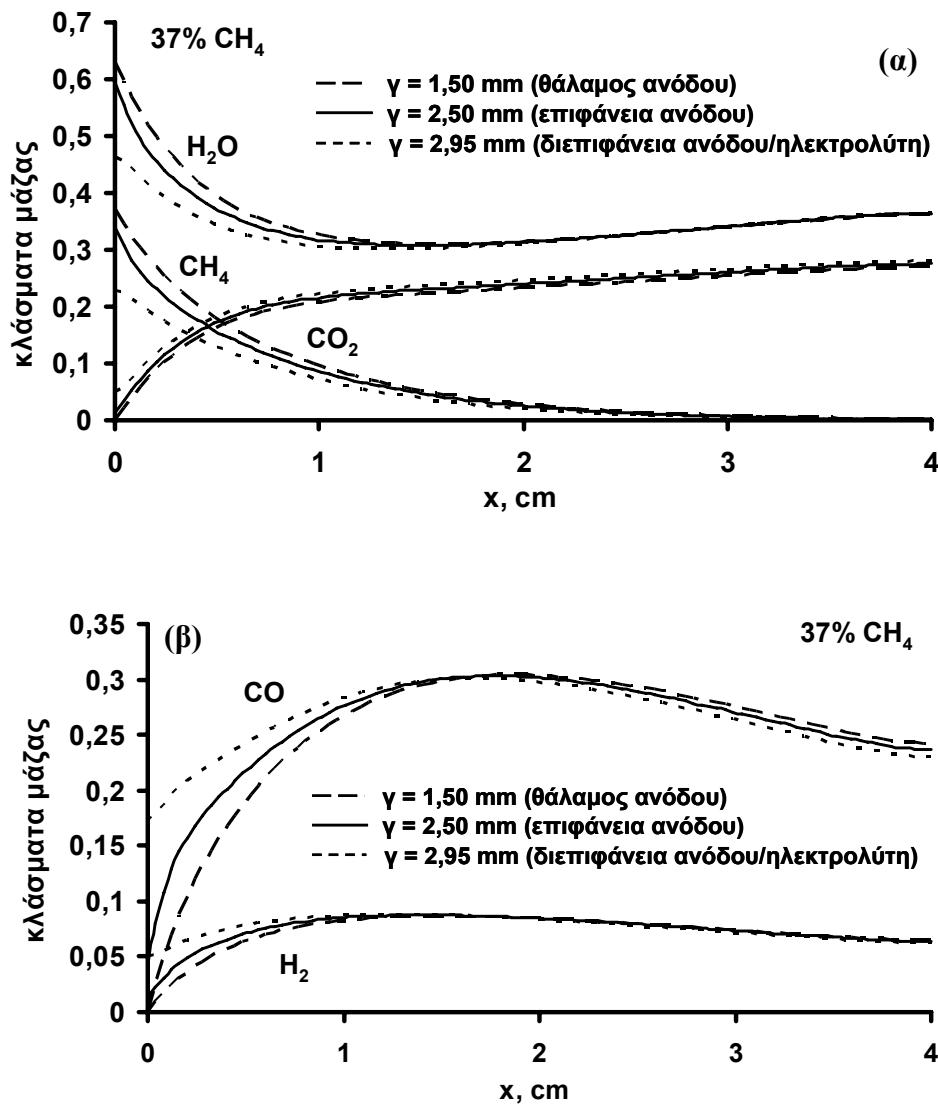
Με βάση τα παραπάνω, στο Σχήμα 6.10 απεικονίζονται σε λογαριθμική κλίμακα οι τιμές της παραμέτρου γ σε όλο το μήκος της κυψέλης καυσίμου ($0 < x < 4$ cm) για τις τροφοδοσίες του Πίνακα 6.2. Οι τιμές αυτές υπολογίστηκαν σε δυναμικό λειτουργίας 0,5 V και σε διάφορες θέσεις του ηλεκτροδίου της ανόδου από τη διεπιφάνεια ανόδου/αέριας φάσης ($y = 2,50$ mm) έως τη διεπιφάνεια ανόδου/ηλεκτρολύτη ($y = 2,95$ mm). Παρατηρείται ότι η αύξηση του μεθανίου στην τροφοδοσία αυξάνει το ενδεχόμενο για εναπόθεση άνθρακα στο ηλεκτρόδιο της

ανόδου καθώς μειώνεται το ποσοστό των υδρατμών. Έτσι, ευνοείται η αντίδραση πυρόλυσης του μεθανίου και συνεπώς η εναπόθεση άνθρακα. Επιπλέον, σε κάθε τροφοδοσία, στην είσοδο της κυψέλης η εναπόθεση άνθρακα φαίνεται να ευνοείται θερμοδυναμικά. Η αντίδραση της ατμο-αναμόρφωσης του μεθανίου κυριαρχεί στην περιοχή αυτή καταναλώνοντας υδρατμούς η συγκέντρωση των οποίων σταδιακά μειώνεται (Σχήμα 6.1) καθώς δεν προλαβαίνουν να αναπληρωθούν μέσω της ηλεκτροχημικής καύσης του υδρογόνου.



Σχήμα 6.10. Εκτίμηση για το ενδεχόμενο εναπόθεσης άνθρακα στην άνοδο για διάφορες τροφοδοσίες.

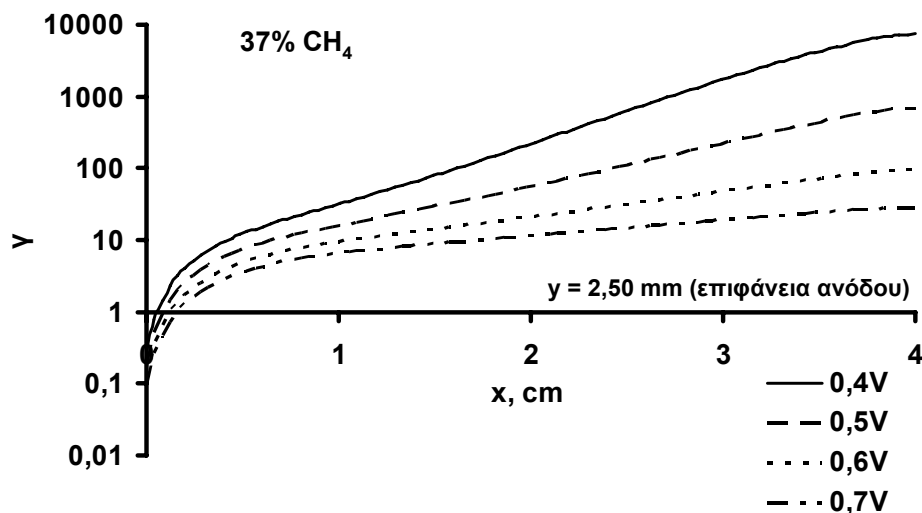
Επιπρόσθετα, για κάθε εξεταζόμενο μείγμα, στο Σχήμα 6.10 φαίνεται ότι η εκτίμηση για το ενδεχόμενο σχηματισμού άνθρακα είναι μεγαλύτερο στη διεπιφάνεια ανόδου/ηλεκτρολύτη. Η ερμηνεία για τη συμπεριφορά αυτή μπορεί να βρεθεί από την κατανομή των κλασμάτων μάζας των εμπλεκόμενων χημικών ειδών στην άνοδο, όπως απεικονίζονται στο Σχήμα 6.11α και β. Τα Σχήματα αυτά αντιστοιχούν σε τροφοδοσία 37% CH₄ και σε δυναμικό λειτουργίας 0,5 V. Σημειώνεται σταδιακή μείωση του κλάσματος μάζας του μεθανίου από τη διεπιφάνεια ανόδου/αέριας φάσης ($y = 2,50$ mm) έως τη διεπιφάνεια ανόδου/ηλεκτρολύτη ($y = 2,95$ mm) περιορίζοντας την πυρόλυση του. Επίσης, από το Σχήμα 6.11β φαίνεται ότι η κατανάλωση του υδρογόνου είναι μεγαλύτερη κοντά στον ηλεκτρολύτη καθώς η ηλεκτρο-οξειδωση του γίνεται σημαντικότερη στην περιοχή αυτή.



Σχήμα 6.11. Κλάσματα μάζας (α) CH_4 , H_2O , CO_2 και (β) H_2 και CO με την απόσταση από την είσοδο της κυψέλης σε διάφορες αποστάσεις από τη διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη/ανόδου.

Για καλύτερη κατανόηση της εναπόθεσης άνθρακα και ακριβέστερη ερμηνεία του Σχήματος 6.10, στο Σχήμα 6.12 απεικονίζονται οι τιμές των παραμέτρων α και β στο εσωτερικό της ανόδου για δυναμικό λειτουργίας 0,5 V και για τροφοδοσία 37% κ.β. CH_4 , για την οποία υπολογίστηκε ότι η εναπόθεση άνθρακα είναι πιο πιθανή θερμοδυναμικά. Φαίνεται ότι οι τιμές της παραμέτρου α είναι, σε κάθε σημείο μέσα στην άνοδο, μεγαλύτερες από τη μονάδα κάνοντας σαφές ότι η αντίδραση Boudouard (αντίδραση 3.3), για τις δεδομένες συνθήκες, μετατοπίζεται προς τα αριστερά και είναι θερμοδυναμικά απίθανο να συμβάλλει στο σχηματισμό άνθρακα. Μεγαλύτερες

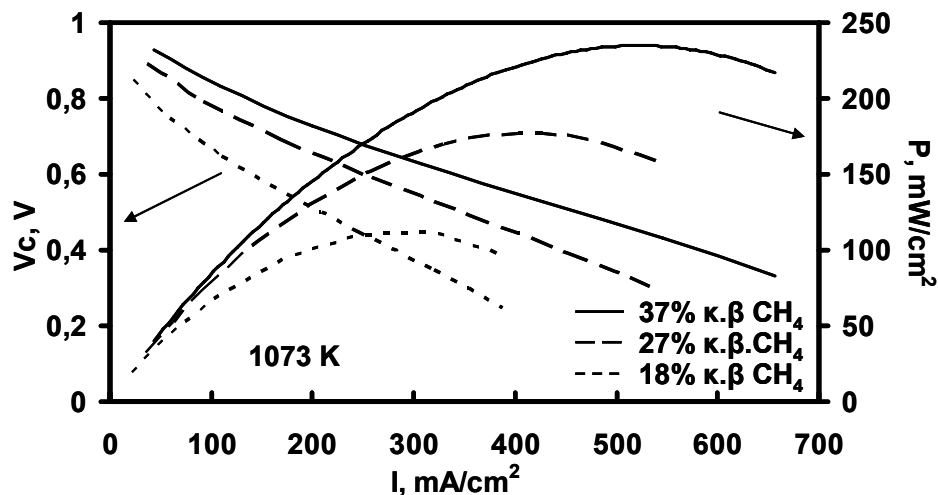
αναμόρφωσης του) και συνεπώς την εναπόθεση άνθρακα. Επιπλέον, παρατηρείται ότι για υψηλά δυναμικά λειτουργίας (δηλαδή για χαμηλές πυκνότητες ρεύματος) οι τιμές της παραμέτρου γ παραμένουν σε χαμηλά σχετικά επίπεδα και δεν αλλάζουν σημαντικά σε όλο το μήκος της κυψέλης ενισχύοντας το ενδεχόμενο για εναπόθεση άνθρακα. Παρόλα αυτά, για κάθε δυναμικό λειτουργίας η εναπόθεση άνθρακα φαίνεται να ευνοείται θερμοδυναμικά στην είσοδο της κυψέλης καυσίμου.



Σχήμα 6.13. Εκτίμηση για το ενδεχόμενο εναποθέσεως άνθρακα στην επιφάνεια της ανόδου για διάφορα δυναμικά λειτουργίας.

6.3.4 Απόδοση της κυψέλης SOFC

Στο Σχήμα 6.14 απεικονίζεται η μεταβολή του δυναμικού λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου και της παραγόμενης ισχύος συναρτήσει του ρεύματος για τις τρεις τροφοδοσίες. Καθώς το ρεύμα αυξάνεται, το δυναμικό λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου αποκλίνει από την λειτουργία ανοικτού κυκλώματος, λόγω ανάπτυξης υπερτάσεων (υπέρταση ενεργοποίησης, ωμικές υπερτάσεις και υπερτάσεις συγκέντρωσης). Σύμφωνα με το Σχήμα 6.14, για κάθε τροφοδοσία φαίνεται ότι κυριαρχούν οι ωμικές υπερτάσεις (με την αύξηση του ρεύματος αυξάνεται γραμμικά η ωμική υπέρταση του ηλεκτρολύτη και των διεπιφανειών ηλεκτρολύτη/ηλεκτροδίων). Ειδικότερα, παρατηρείται ότι για παραγωγή ρεύματος περίπου 550 mA/cm^2 , η πτώση τάσης για τροφοδοσία 37% κ.β. CH₄ είναι 0,6 V, ενώ για τροφοδοσία 27% CH₄ είναι 0,7 V, αν και η μείωση του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος και για τα δύο μείγματα τροφοδοσίας είναι 40 mV.



Σχήμα 6.14. Καμπύλες δυναμικού - ρεύματος - ισχύος για τις διάφορες τροφοδοσίες.

Η ελάττωση της συγκέντρωσης του μεθανίου αυξάνει τόσο την υπέρταση ενεργοποίησης (και για το λόγο αυτό στο αριστερό τμήμα του διαγράμματος οι αντίστοιχες καμπύλες ξεκινούν πιο χαμηλά) όσο και την υπέρταση συγκέντρωσης, οπότε οι καμπύλες με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε μεθάνιο τερματίζονται σε μικρότερα ρεύματα. Πιο αναλυτικά, η αύξηση της περιεκτικότητας του μείγματος σε μεθάνιο οδηγεί σε αύξηση της ισχύος επειδή τα ενεργά χημικά είδη, δηλαδή το H_2 και το CO , που συμμετέχουν στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις έχουν αυξημένες συγκεντρώσεις. Σε κάθε σημείο των καμπυλών I-V το δυναμικό διαμορφώνεται και από τις τρεις υπερτάσεις. Στα ευθύγραμμα τμήματα των καμπυλών, που είναι και τα μόνα που απεικονίζονται, κυρίαρχη είναι η ωμική υπέρταση. Αριστερά από τα τμήματα αυτά συνεισφέρει η υπέρταση ενεργοποίησης και δεξιά η υπέρταση συγκέντρωσης. Η ωμική υπέρταση εξαρτάται μόνο από το ρεύμα και όχι από τις συγκεντρώσεις των ηλεκτρενεργών ειδών. Οι άλλες δύο όμως υπερτάσεις επηρεάζονται και από τις συγκεντρώσεις των ηλεκτρενεργών ειδών. Έτσι, η καμπύλη που αφορά στο 18% κ.β. CH_4 ξεκινά χαμηλότερα από τις άλλες δύο, διότι έχει υψηλότερη υπέρταση ενεργοποίησης και εμφανίζει ελαφρά μεγαλύτερη κλίση στο ευθύγραμμο τμήμα της, γιατί πέρα της ωμική υπέρτασης (που είναι η ίδια και ανάλογη του ρεύματος και για τις τρεις καμπύλες) επενεργούν και οι αυξημένες υπερτάσεις ενεργοποίησης και συγκέντρωσης. Πάνω από 400 mA το δυναμικό καταρρέει γιατί η υπέρταση συγκέντρωσης προλαβαίνει να γίνει τόσο μεγάλη ώστε να κυριαρχήσει των άλλων δύο υπερτάσεων. Ανάλογη κατάρρευση γίνεται και στις

άλλες δύο καμπύλες αλλά σε μεγαλύτερα ρεύματα διότι υπάρχει περισσότερο H_2 και CO . Η υπέρταση συγκέντρωσης κυριαρχεί (στα δεξιά των καμπυλών) όταν ο ρυθμός διάχυσης των ειδών αυτών προς την τριεπιφάνεια (διάχυση στην αέρια φάση αλλά και στην επιφάνεια της ανόδου και μέσα στους πόρους της) γίνει μικρότερος του ρυθμού παροχής ρεύματος (O^{2-}) προς τις ηλεκτρενεργές θέσεις. Ο ρυθμός παροχής O^{2-} αυξάνεται με την πυκνότητα ρεύματος, ενώ ο ρυθμός διάχυσης ελαττώνεται με την ελάττωση των συγκεντρώσεων των ηλεκτρενεργών ειδών, δηλαδή με την αύξηση του ρεύματος.

6.4 Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό μελετήθηκαν τα κυριότερα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα σε μια κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου, η οποία τροφοδοτείται με μείγμα μεθανίου και υδρατμών σε διαφορετικές αναλογίες. Διαπιστώθηκε πως η σύσταση του μείγματος τροφοδοσίας του καυσίμου διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στην παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος καθώς επηρεάζει τόσο την κατανομή των χημικών ειδών και το θερμοκρασιακό προφίλ, όσο και το αναπτυσσόμενο ηλεκτρικό ρεύμα βελτιώνοντας την απόδοση της κυψέλης καυσίμου. Αύξηση του τροφοδοτούμενου μεθανίου οδηγεί σε υψηλότερα δυναμικά για το ίδιο ρεύμα, δηλαδή επηρεάζει τις υπερτάσεις που αναπτύσσονται, όπως προαναφέρθηκε. Σημειώνεται ότι η ωμική υπέρταση καθορίζει την κλίση των ευθύγραμμων τμημάτων των καμπυλών V-I-P. Παρόλα αυτά, η αυξημένη παραγωγή CO και H_2 και η ηλεκτρο-κατανάλωση τους σε τροφοδοσία με μεγάλη περιεκτικότητα σε μεθάνιο οδηγεί τελικά σε υψηλότερη παραγωγή ισχύος.

Σχετικά με την μετάδοση θερμότητας, η πτώση της θερμοκρασίας στην είσοδο είναι ανάλογη του δυναμικού λειτουργίας και αντιστρόφως ανάλογη της αύξησης της θερμοκρασίας που παρατηρείται προς την έξοδο. Επιπρόσθετα αξίζει να σημειωθεί ότι σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές προσεγγίσεις ώστε να ελεγχθεί η μεταβολή της θερμοκρασίας κοντά στην είσοδο του θαλάμου της ανόδου λόγω των ισχυρά ενδόθερμων αντιδράσεων. Πιο συγκεκριμένα προτείνεται:

- (α) η τροφοδοσία μικρών ποσοτήτων O_2 στην αέρια φάση της ανόδου, ώστε οι εξώθερμες καύσεις μέρους του τροφοδοτούμενου μεθανίου ή των προϊόντων της

αναμόρφωσης του να αντισταθμίζουν την ενδοθερμικότητα των αντιδράσεων αναμόρφωσης, στην περιοχή της εισόδου της κυψέλης και πριν οι επίσης εξώθερμες αντιδράσεις ηλεκτρο-οξειδωσης γίνουν σημαντικές [32],

- (β) η μείωση της θερμοκρασίας εισόδου των μειγμάτων ώστε να μειωθεί ο ρυθμός των ενδόθερμων αντιδράσεων [33],
- (γ) η ανακύκλωση μέρους των αερίων της ανόδου ώστε να επιτευχθεί αραίωση του καυσίμου και συνεπώς μείωση του ρυθμού των ενδόθερμων αντιδράσεων με τη μείωση της συγκέντρωση των αντιδρώντων. Σύμφωνα με τους Boder et al. [34] ανακύκλωση της τάξης του 50% διασφαλίζει την παροχή ατμού στην άνοδο και ταυτόχρονα μειώνει το κόστος για ανάγκη ξεχωριστού συστήματος παροχής ατμού. Αξίζει να σημειωθεί ότι με μείωση του περιεχόμενου μείγματος σε CH_4 και συνεπώς ελάττωση της κινητικής της αντίδρασης αναμόρφωσης, μειώνεται και η μεταβολή της θερμοκρασίας κατά μήκος της κυψέλης, όπως διαπιστώθηκε και στην Παράγραφο 6.3.2.
- (δ) ο σχεδιασμός των υλικών της ανόδου των SOFC να είναι τέτοιος ώστε να μειώνεται η ενεργότητα (activity) της αντίδρασης αναμόρφωσης του μεθανίου και να πραγματοποιείται με πιο αργό ρυθμό. Τα νέα αυτά υλικά που κατασκευάζονται έως τώρα (από σίδηρο ή χαλκό) έχουν πάρα πολύ μικρή αγωγιμότητα μειώνοντας την ηλεκτροχημική ενεργότητα της ανόδου και την απόδοση της κυψέλης. Λύση μπορεί να δοθεί όταν κατά τη διαδικασία της κατασκευής αντικαθίσταται ο χαλκός ή ο σίδηρος από νικέλιο [34,35].

Επίσης, παρατηρήθηκε πως η μικρή περιεκτικότητα της τροφοδοσίας σε μεθάνιο διατηρεί τη θερμοκρασία της κυψέλης σε υψηλά επίπεδα και μειώνει ελαφρώς τις διακυμάνσεις της θερμοκρασίας κατά μήκος της κυψέλης καυσίμου καθώς ελαττώνει την έκταση και το ρυθμό της ενδόθερμης αναμόρφωσης.

Με βάση τη θερμοδυναμική μελέτη που πραγματοποιήθηκε, διαπιστώθηκε ότι για τα μείγματα πλούσια σε μεθάνιο το ενδεχόμενο για εναπόθεση άνθρακα στο ηλεκτρόδιο της ανόδου είναι μεγαλύτερο και συγκεκριμένα παρατηρήθηκε κοντά στην είσοδο της κυψέλης καυσίμου. Παράλληλα, στο εσωτερικό του ηλεκτροδίου της ανόδου, η μείωση του ποσοστού των υδρατμών από τη διεπιφάνεια της ανόδου/αέριας φάσης προς τη διεπιφάνεια ανόδου/ηλεκτρολύτη έχει ως αποτέλεσμα

να ευνοείται θερμοδυναμικά η εναπόθεση άνθρακα. Επιπρόσθετα, φαίνεται πως η αντίδραση Boudouard, για τις δεδομένες συνθήκες λειτουργίας, δεν συνεισφέρει στο σχηματισμό άνθρακα και μάλιστα η αντίστροφη αντίδραση Boudouard διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στην αποφυγή σχηματισμού του. Τέλος, σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα της διεθνούς βιβλιογραφίας, διαπιστώθηκε ότι η λειτουργία της κυψέλης σε χαμηλά δυναμικά και η ενίσχυση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων συμβάλλει στην ασφαλέστερη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου.

6.5 Βιβλιογραφία

- [1] P. Aguiar, D. Chadwick, L. Kershenbaum, Modelling of an indirect internal reforming solid oxide fuel cell, *Chemical Engineering Science* 57 (2002) 1665–1677.
- [2] P.K. Cheekatamarla, C.M. Finnerty, Y. Du, J. Jiang, J. Dong, P.G. Dewald, C.R. Robinson, Advanced tubular solid oxide fuel cells with high efficiency for internal reforming of hydrocarbon fuels, *Journal of Power Sources* 188 (2009) 521–526.
- [3] R.J. Kee, H. Zhu, D.G. Goodwin, Solid-oxide fuel cells with hydrocarbon fuels, *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2005) 2379–2404.
- [4] A.A. Kulikovskiy, J. Divisek, A.A. Kornyshev, Two-Dimensional simulation of direct methanol fuel cell a new (embedded) type of current collector, *Journal of The Electrochemical Society* 147 (2000) 953–959.
- [5] V.M. Janardhanan, O. Deutschman, CFD analysis of a solid oxide fuel cell with internal reforming: Coupled interactions of transport, heterogeneous catalysis and electrochemical processes, *Journal of Power Sources* 162 (2006) 1192–1202.
- [6] J. Larminie and A. Dicks, *Fuel cell systems explained*, 2nd Ed., John Wiley & Sons Ltd., England (2003) ISBN: 0-470-84857-X.
- [7] S.L. Douvartzides, F.A. Coutelieres, A.K. Demin, P.E. Tsiakaras, Electricity from ethanol fed SOFCs: the expectations for sustainable development and technological benefits, *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004) 375–379.

-
- [8] M. Lo Faro, D. La Rosa, I. Nicotera, V. Antonucci, A.S. Arico, Electrochemical investigation of a propane-fed solid oxide fuel cell based on a composite Ni-perovskite anode catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental* 89 (2009) 49–57.
- [9] S. Bebelis, A. Zeritis, C. Tiropani, S.G. Neophytides, Intrinsic kinetics of the internal steam reforming of CH₄ over a Ni-YSZ-cermet catalyst-electrode, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 39 (2000) 4920-4927.
- [10] T. Aloui and K. Halouani, Analytical modeling of polarizations in a solid oxide fuel cell using biomass syngas product as fuel, *Applied Thermal Engineering* 27 (2007) 731-737.
- [11] K. Ahmed and K. Föger, Approach to equilibrium of the water-gas shift reaction on a Ni/zirconia anode under solid oxide fuel-cell conditions, *Journal of Power Sources* 103 (2001) 150–153.
- [12] P. Vernoux, M. Guillo, J. Fouletier, A. Hammou, Alternative anode material for gradual methane reforming in solid oxide fuel cell, *Solid State Ionics* 135 (2000) 425–431.
- [13] W. Lehnert, J. Meusinger, F. Thom, Modelling of gas transport phenomena in SOFC anodes, *Journal of Power Sources* 87 (2000) 57–63.
- [14] T. Ackmann, L.G.J. de Haart, W. Lehnert, D. Stolten, Modeling of mass and heat transport in planar substrate type SOFCs, *Journal of the Electrochemical Society* 150 (2003) A783–A789.
- [15] B. Morel, J. Laurencin, Y. Bultel, F. Lefebvre-Joud, Anode-supported SOFC model centered on the direct internal reforming, *Journal of the Electrochemical Society* 152 (2005) A1382–A1389.
- [16] D. Larrain, J. Van Herle, F. Maréchal, D. Favrat, Thermal modelling of a small anode supported solid oxide fuel cell, *Journal of Power Sources* 118 (2003) 367–374.
- [17] S. Campanari and P. Iora, Definition and sensitivity analysis of a finite volume SOFC model for a tubular cell geometry, *Journal of Power Sources* 132 (2004) 113–126.
- [18] 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* 132 (2004) 113–126.
- [19] P.W. Li and K. Suzuki, Numerical modeling and performance study of a tubular SOFC, *Journal of the Electrochemical Society* 151 (2004) A548–A557.

-
- [20] J. Klein, Y. Bultel, M. Pons, P. Ozil, Modeling of a Solid Oxide Fuel Cell fueled by methane: Analysis of carbon deposition, *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 7 (2007) 425-434.
- [21] K. Ahmed and K. Foger, Kinetics of internal steam reforming of ethane on Ni/YSZ based anodes for solid oxide fuel cells, *Catalysis Today* 63 (2000) 479–487.
- [22] P.A. Ramakrishna, S. Yang, C.H. Sohn, Innovative design to improve the power density of a solid oxide fuel cell, *Journal of Power Sources* 158 (2006) 378–384.
- [23] A. Weber, B. Sauer, A.C. Muller, D. Herbstritt, E. Ivers-Tiffée, Oxidation of H₂, CO and methane in SOFCs with Ni/YSZ cermet anodes, *Solid State Ionics* 152 (2002) 543–550.
- [24] Z. Zhan, Y. Lin, M. Pillai, I. Kim, S.A. Barnett, High-rate electrochemical partial oxidation of methane in solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 161 (2006) 460–465.
- [25] J. Klein, Y. Bultel, S. Georges, M. Pons, Modeling of a SOFC fuelled by methane: From direct internal reforming to gradual internal reforming, *Chemical Engineering Science* 62 (2007) 1636-1649.
- [26] CFD-ACE+, Version 2008.2, ESI-Group. Huntsville, AL, 35806.
- [27] L. Lim, D. Chadwick, L. Kershenbaum, Achieving Autothermal operation in internally reformed Solid Oxide Fuel Cells: Simulation studies, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 9609-9618.
- [28] C. Lin, T. Chen, Y. Chyou, L. Chiang, Thermal stress analysis of a planar SOFC stack, *Journal of Power Sources* 164 (2007) 238-251.
- [29] J.N. Armor, The multiple roles for catalysis in the production of H₂, *Applied Catalysis A: General* 176 (1999) 159-176.
- [30] W. Sangtongkitcharoen, S. Assabumrungrat, V. Pavarajarn, N. Laosiripojana, P. Praserttham, Comparison of carbon formation boundary in different modes of solid oxide fuel cells fuelled by methane, *Journal of Power Sources* 142 (2005) 75–80.
- [31] P. Dokmaingam, J.T.S. Irvine, S. Assabumrungrat, S. Charojrochkul, N. Laosiripojana, Modeling of IT-SOFC with indirect internal reforming operation fuelled by methane: Effect of oxygen adding as autothermal reforming, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 13271-13279.

-
- [32] P. Aguiar, C.S. Adjiman, N.P. Brandon, Anode-supported intermediate temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell. II. Model-based dynamic performance and control, *Journal of Power Sources* 147 (2005) 136–147.
- [33] M. Boder and R. Dittmeyer, Catalytic modification of conventional SOFC anodes with a view to reducing their activity for direct internal reforming of naturals, *Journal of Power Sources* 155 (2006) 13–22.
- [34] P. Aguiar, D. Chadwick, L. Kershenbaum, Effect of methane slippage on an indirect internal reforming solid oxide fuel cell, *Chemical Engineering Science* 59 (2004) 87–97.
- [35] H. Yakabe, T. Ogiwara, M. Hishinuma, I Yasuda, 3-D model calculation for planar SOFC, *Journal of Power Sources* 102 (2001) 144-154.

7 Προσομοίωση φαινομένων μεταφοράς σε κυψέλη καυσίμου SOFC άμεσης τροφοδοσίας βιοαερίου

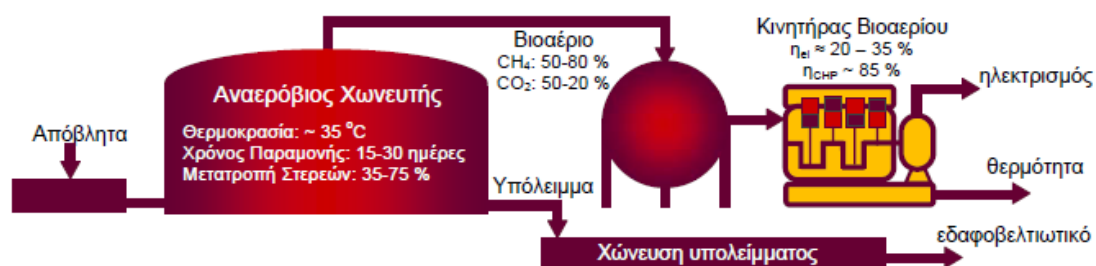
7.1 Εισαγωγή

Η εντεινόμενη ενεργειακή κρίση και οι δραματικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις της εκτεταμένης χρήσης ορυκτών καυσίμων, έχουν οδηγήσει στην, επιτακτική πλέον, ανάγκη άμεσης αξιοποίησης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και της υιοθέτησης αποδοτικότερων ενεργειακών τεχνολογιών. Στο πλαίσιο αυτό και με βάση την Ευρωπαϊκή Οδηγία 2009/28/EC, όπου σημειώνεται ότι για τη μείωση των αερίων εκπομπών του θερμοκηπίου και την απεξάρτηση από τις εισαγωγές ενέργειας απαιτείται η ανάπτυξη ενεργειακών συστημάτων που θα βασίζονται στις ανανεώσιμες πηγές και η αύξηση της απόδοσης τους, στην παρούσα διδακτορική διατριβή προτείνεται η χρήση του βιοαερίου, ενός ανανεώσιμου καυσίμου, σε συνδυασμό με την τεχνολογία των κυψελών καυσίμου τύπου SOFC. Εκτιμάται ότι το ολικό δυναμικό βιοαερίου στην Ευρωπαϊκή Ένωση των 27 (ΕΕ-27), ανέρχεται σε 80 εκ. τόνους ισοδύναμου πετρελαίου (80 Μτιπ), το οποίο αντιστοιχεί στο 30% των εισαγωγών φυσικού αερίου ή στο 4,5 % των ενεργειακών αναγκών της Ένωσης [1]. Από το δυναμικό αυτό μόνο 6 Μτιπ χρησιμοποιούνται σήμερα, καταδεικνύοντας την

περιορισμένη εκμετάλλευσή του βιοαερίου, κυρίως λόγω της διεσπαρμένης παραγωγής και χρήσης του σε μικρές μονάδες χαμηλής απόδοσης.

Οι κυψέλες καυσίμου και ειδικά οι κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC) λόγω των εξαιρετικά υψηλών ηλεκτρικών αποδόσεων, ανεξάρτητα του μεγέθους τους, αναγνωρίζονται ως η τεχνολογική επιλογή που μπορεί να αναβαθμίσει τη χρήση του βιοαερίου και να οδηγήσει στην ουσιαστική εξάπλωση των εφαρμογών του [2,3]. Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, οι κυψέλες καυσίμου τύπου SOFC μπορούν να τροφοδοτηθούν απ' ευθείας με μείγματα $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ και να αποφευχθεί η ανάγκη για προ-επεξεργασία του βιοαερίου η οποία περιορίζει σημαντικά το κόστος κεφαλαίου της επένδυσης [4,5]. Στο πλαίσιο αυτό, η πλειοψηφία των διαθέσιμων εργασιών στη διεθνή βιβλιογραφία αφορά στις κυψέλες καυσίμου SOFC εσωτερικής αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό, ενώ ελάχιστες εργασίες, πειραματικές ή προσπάθειες προσομοίωσης και μόνο σε προκαταρκτικό επίπεδο ασχολούνται με το βιοαέριο [6-12]. Μια σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση θα πραγματοποιηθεί σε επόμενες παραγράφους του κεφαλαίου.

Το βιοαέριο (50 – 80 % CH_4 , 50 – 20 % CO_2 και ίχνη H_2 , NH_3 και H_2S) εκλύεται κατά την αποσύνθεση της οργανικής ύλης απουσία οξυγόνου, ενώ η ελεγχόμενη παραγωγή του πραγματοποιείται μέσω της αναερόβιας χώνευσης οργανικών αποβλήτων – ζωικά απόβλητα, αγροτικά υπολείμματα και ενεργειακές καλλιέργειες (πράσινη ύλη), ενεργός ιλύς βιολογικών καθαρισμών, απόβλητα σφαγείων και βιομηχανιών τροφίμων, οργανικό μέρος αστικών απορριμμάτων – σε βιομηχανικούς χωνευτές. Ειδική περίπτωση βιοαερίου σχετικά φτωχού σε CH_4 αποτελεί το αέριο που συλλέγεται στους Χώρους Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (ΧΥΤΑ).



Σχήμα 7.1. Τυπική διεργασία παραγωγής από την αναερόβια χώνευση αποβλήτων.

Αν και το βιοαέριο χρησιμοποιείται επί αιώνες για οικιακή θέρμανση στην Κίνα και την Άπω Ανατολή, στην Ευρώπη οι πρώτες βιομηχανικές εφαρμογές για παραγωγή του εμφανίστηκαν τη δεκαετία του '80 και μετά το 2000 παρουσιάζουν σημαντική αύξηση, εξαιτίας της έντονης ανησυχίας για την κλιματική αλλαγή και τη θέσπιση σχετικών οικονομικών κινήτρων (τη δεκαετία 1997-2007, οι μονάδες αναερόβιας χώνευσης στην ΕΕ δεκαπλασιάστηκαν: από 450 σε περισσότερες από 4.500). Οι μονάδες αυτές αποσκοπούν τόσο στην ελάττωση του όγκου των οργανικών αποβλήτων, όσο και στην παραγωγή ηλεκτρικής/θερμικής ισχύος (μέσω της απευθείας τροφοδοσίας του βιοαερίου σε κινητήρες εσωτερικής καύσης) καθώς και εδαφο-βελτιωτικού (που προσομοιάζει το χούμους του εδάφους και προωθεί την ανάπτυξη των φυτών) από την περεταίρω σταθεροποίηση του υπολείμματος της διεργασίας (Σχήμα 7.1).

Με εξαίρεση τη Δανία, όπου ακολουθείται το πρότυπο της συγκέντρωσης κυρίως ζωικών αποβλήτων και ενεργειακών καλλιεργειών σε κεντρικές εγκαταστάσεις δυναμικότητας έως 10 MWe, οι μονάδες αυτές σπάνια ξεπερνούν τα 500 kWe ονομαστικής ισχύος και αφορούν στην κατεργασία αποβλήτων από μεγάλες κτηνοτροφικές μονάδες ή κτηνοτροφικά πάρκα (ενδεικτικά: η χώνευση αποβλήτων 100 βοοειδών παράγει 65.000 m³ βιοαερίου/έτος - ενεργειακό περιεχόμενο 35 τπ -- και μπορεί να υποστηρίξει σταθμό συμπαραγωγής 15 kWe και 30 kWth, θεωρώντας ηλεκτρική απόδοση των κινητήρων εσωτερικής καύσης βιοαερίου της τάξης του 30%).

Όπως αναφέρθηκε, από τους 80 Μτιπ του δυναμικού βιοαερίου στην ΕΕ-27, μόνον 6 Μτιπ χρησιμοποιούνται σήμερα για τη συμπαραγωγή ηλεκτρικής και θερμικής ισχύος (μόνο τα ζωικά απόβλητα είναι σε θέση να αποδώσουν 18 Μτιπ βιοαερίου [13]). Η υπο-εκμετάλλευση του βιοαερίου αποδίδεται στη γεωγραφικά διεσπαρμένη παραγωγή των αποβλήτων, γεγονός που εξαναγκάζει στη χρήση κινητήρων εσωτερικής καύσης βιοαερίου μικρής ονομαστικής δυναμικότητας και κατά συνέπεια χαμηλής ηλεκτρικής απόδοσης. Για παράδειγμα, τα απόβλητα κτηνοτροφικών μονάδων ή μικρών δήμων σπάνια είναι σε θέση να υποστηρίξουν εγκαταστάσεις συμπαραγωγής μεγαλύτερες από 100 kWel, με αποτέλεσμα οι αντίστοιχοι κινητήρες βιοαερίου ή οι μικρο-στρόβιλοι που χρησιμοποιούνται να επιτυγχάνουν ηλεκτρικές αποδόσεις ~20%. Έτσι, η αξιοποίηση του βιοαερίου περιορίζεται σε μεγάλες κτηνοτροφικές μονάδες ή συγκεντρωτικά συστήματα

συλλογής αποβλήτων για την τροφοδοσία κεντρικών μονάδων αναερόβιας ζύμωσης δυναμικότητας ~500 kWel, όπου η ηλεκτρική απόδοση μπορεί να φθάσει το οικονομικά βιώσιμο 30% [3].

Αναφορικά με τις υπάρχουσες εργασίες αφιερωμένες στο βιοαέριο, μια από τις πρώτες πειραματικές δουλειές είναι αυτή των Staniford και Kendall [14] οι οποίοι τροφοδοτώντας μια κυψέλη καυσίμου SOFC με βιοαέριο απέδειξαν ότι αν και φτωχό σε μεθάνιο, οπότε και ακατάλληλο για τροφοδοσία σε μηχανές εσωτερικής καύσης, μπορεί να αξιοποιηθεί παράγοντας σημαντική ισχύ, η οποία είναι συγκρίσιμη με αυτή που προκύπτει υπό την τροφοδοσία υδρογόνου. Οι ίδιοι συγγραφείς δύο χρόνια αργότερα [9] εξέτασαν την τροφοδοσία αερίου (cannock landfill gas) σε μια μικρή κυλινδρική κυψέλη καυσίμου SOFC. Παρατήρησαν προβλήματα στη διάρκεια ζωής της κυψέλης και τη γρήγορη σχετικά μείωση της παραγόμενης ισχύος λόγω ύπαρξης υδρόθειου στο ρεύμα τροφοδοσίας. Ακόμη, σημείωσαν ότι η αύξηση της εγγενούς ποσότητας CO₂ (μέσω αναμόρφωσης με αέρα) και η χρήση αποθειωτή συνέβαλε στην αύξηση της ισχύος.

Οι Baron et al. [12] μελέτησαν την επίδραση αερίων προερχόμενων από αεριοποίηση θρυμμάτων ξύλου (woodchips) στην απόδοση κυψελών καυσίμου τύπου SOFC ενδιάμεσης θερμοκρασίας (Intermediate Temperature, IT-SOFC) εξετάζοντας ταυτόχρονα τη συμπεριφορά της ανόδου τους αποτελούμενη από Ni-CGO. Παρατήρησαν ότι η αντικατάσταση του H₂ στο μείγμα εισόδου από CO μείωσε την απόδοση της κυψέλης, ενώ η παρουσία μικρών ποσοτήτων CO₂ (10% CO₂) δεν επηρέασε ουσιαστικά το παραγόμενο ρεύμα. Σημείωσαν ότι οι καμπύλες I-V που προέκυψαν προσεγγίζουν ικανοποιητικά τις θεωρητικές και ανέφεραν ότι πρέπει να δοθεί προσοχή στο μέλλον στην ανάπτυξη ανόδων με βελτιωμένα χαρακτηριστικά οι οποίες θα είναι ικανές να λειτουργήσουν παρουσία CO αλλά και θειούχων ενώσεων δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στη μικροδομή τους.

Επιμένοντας στα SOFC ενδιάμεσης θερμοκρασίας ο Yentekakis [7] διαπίστωσε ότι η τροφοδοσία ισομοριακού μείγματος CH₄/CO₂ μεγιστοποιεί το ρυθμό της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου και συνεπώς την παραγόμενη ισχύ, ενώ για τις ώρες λειτουργίας των πειραμάτων η εναπόθεση άνθρακα δεν επηρέασε την ισχύ. Οι Yentekakis et al. [8] πρότειναν την ταυτόχρονη επεξεργασία των αποβλήτων και την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με φιλικό προς το περιβάλλον τρόπο μέσω της αναερόβιας βιολογικής επεξεργασίας αστικών και

βιομηχανικών αποβλήτων και την τροφοδοσία του παραγόμενου βιοαερίου σε κυψέλες καυσίμου SOFC υψηλών και ενδιάμεσων θερμοκρασιών. Για τις διάφορες τροφοδοσίες βιοαερίου που εξέτασαν παρατήρησαν ότι το κλειδί για την αύξηση της απόδοσης είναι η βελτίωση των ηλεκτροκαταλυτικών ιδιοτήτων της ανόδου.

Αναφορικά με τις εργασίες προσομοίωσης βιοαερίου σε κυψέλες καυσίμου SOFC, οι Van Herle et al. [15] μελέτησαν ένα μικρής κλίμακας σύστημα συμπαραγωγής βασιζόμενο σε SOFC και τροφοδοτούμενο με βιοαέριο. Πιο συγκεκριμένα, εξόπλισαν μια μικρή κτηνοτροφική μονάδα παραγωγής βιοαερίου (35 m³ βιοαερίου/ημέρα), η οποία συνήθως λειτουργεί με μηχανή εσωτερικής καύσης (9 kW_{total}), με μια κυψέλη καυσίμου SOFC (1 kW_{el}) με ενισχυμένη άνοδο και επιχείρησαν τη μελέτη διαφόρων λειτουργικών παραμέτρων όπως η σύσταση τροφοδοσίας, ο λόγος περίσσειας αέρα (με βάση το στοιχειομετρικά απαιτούμενο οξυγόνο), η τεχνολογία αναμόρφωσης του βιοαερίου, η θερμοκρασία της συστοιχίας SOFC και το επιβαλλόμενο ρεύμα (ισοδύναμο με τη μετατροπή του καυσίμου). Για τη μελέτη του συστήματος που πρότειναν και με βάση το διάγραμμα ροής της διεργασίας, εφάρμοσαν τα ισοζύγια ενέργειας σε ένα λειτουργικό πακέτο. Επίσης, επισήμαναν την ύπαρξη αδυναμιών του μοντέλου που ανέπτυξαν καθώς θεώρησαν ισοθερμική λειτουργία του αναμορφωτή και της συστοιχίας SOFC, δεν έλαβαν υπόψη τους περιορισμούς στη μεταφορά μάζας λόγω διάχυσης (υπέρταση συγκέντρωσης) και αγνόησαν την κινητική των αντιδράσεων αναμόρφωσης. Κατέληξαν στο ότι το μέγεθος του ηλεκτρικού ρεύματος που παράχθηκε και το εύρος των αποδόσεων που επιτεύχθηκαν είναι συγκρίσιμο με τα πειραματικά αποτελέσματα.

Μετέπειτα, οι Van Herle et al. [3] εξελίσσοντας το μοντέλο τους μελέτησαν ένα σύστημα κυψελών καυσίμου SOFC (100 kW) τροφοδοτούμενο με βιοαέριο το οποίο προήλθε από χώνευση αστικών λυμάτων (sewage sludge digestion). Τα δεδομένα που χρησιμοποίησαν στο διάγραμμα ροής αποτελούμενο από κυψέλη καυσίμου SOFC-αναμορφωτή-καυστήρα και εναλλάκτη θερμότητας προήλθαν από υπαρκτή μονάδα επεξεργασίας λυμάτων. Στον εξωτερικό ατμο-αναμορφωτή η αναλογία ατμού/άνθρακα που επιλέχθηκε από τους ερευνητές ήταν τέτοια ώστε να αποφεύγεται η εναπόθεση άνθρακα, ενώ εξετάστηκαν διάφορες συστάσεις τροφοδοσίας. Το μείγμα βιοαερίου με προσθήκη ατμού έδειξε ότι είχε την ίδια συμπεριφορά με το μείγμα μεθανίου αναμορφωμένο με ατμό. Επίσης, διαπιστώθηκε ότι με τη μερική οξείδωση του βιοαερίου (ως μέθοδο αναμόρφωσης) η ηλεκτρική

απόδοση μειώθηκε κάτω από το 43%, ενώ ο λόγος περίσσειας αέρα στην κάθοδο χρειάστηκε να αυξηθεί στο 4,5 ώστε να διατηρηθεί η θερμοκρασιακή διαφορά της συστοιχίας στους 200 K.

Οι Assabumrungrat et al. [16] επεδίωξαν μέσω θερμοδυναμικής ανάλυσης να προβλέψουν το όριο για την εναπόθεση άνθρακα μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία λειτουργίας, τον τύπο του ηλεκτρολύτη (SOFC-O²⁻ ή SOFC-H⁺) και την έκταση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Βρήκαν ότι η προσθήκη ατμού ή CO₂ στο μείγμα τροφοδοσίας λειτουργεί ανασταλτικά στο σχηματισμό άνθρακα. Εξετάζοντας την επίδραση του φορέα αναμόρφωσης (δηλ. ατμός, αέρας και συνδυασμός αέρα/ατμού) σε μια κυψέλη καυσίμου SOFC τροφοδοτούμενη με βιοαέριο οι Piroonlerkgul et al. [17] μέσω θερμοδυναμικής μελέτης διαπίστωσαν ότι η χρήση ατμού συμβάλλει στην αύξηση της απόδοσης.

Με βάση την ανασκόπηση στη διεθνή βιβλιογραφία που παρουσιάστηκε παραπάνω, διαπιστώθηκε ότι οι εργασίες που μελετούν το βιοαέριο σε συνδυασμό με την τεχνολογία των κυψελών καυσίμου SOFC είναι σχετικά περιορισμένες και όταν δεν αφορούν πειραματικές μετρήσεις στοχεύουν κυρίως στη μελέτη των ισοζυγίων ενέργειας και στη θερμοδυναμική ανάλυση των συστημάτων. Για το λόγο αυτό, σ' αυτό το κεφάλαιο πραγματοποιήθηκαν λεπτομερείς τρισδιάστατες προσομοιώσεις σε μια κυψέλη καυσίμου SOFC η οποία τροφοδοτείται με μείγματα βιοαερίου έτσι ώστε να προβλεφθεί η επίδραση της σύστασης των μειγμάτων βιοαερίου στην κατανομή των χημικών ειδών, στη θερμοκρασιακή διακύμανση κατά μήκος της κυψέλης καυσίμου αλλά και στη συνολική απόδοση. Ταυτόχρονα έγινε προσπάθεια να εντοπιστούν οι θέσεις όπου αναπτύσσονται θερμικές τάσεις (thermal stresses) καθώς και οι θέσεις όπου η πιθανότητα για εναπόθεση άνθρακα στον καταλύτη είναι αυξημένη.

7.2 Προσομοίωση

Αναφορικά με τις προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν, οι εξισώσεις που περιγράφουν τα φαινόμενα μεταφοράς καθώς και οι παραδοχές που λήφθηκαν υπόψη περιγράφηκαν αναλυτικά στο Κεφάλαιο 3. Επίσης, η γεωμετρία που χρησιμοποιήθηκε και αφορά μια επίπεδη κυψέλη καυσίμου τύπου SOFC παρουσιάστηκε λεπτομερώς στο ίδιο Κεφάλαιο, όπως και τα χαρακτηριστικά του

πορώδους υλικού της ανόδου (Ni-YSZ) και της καθόδου ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-a}$ -YSZ). Για την παρούσα προσομοίωση, το μείγμα βιοαερίου/ατμού εισήχθη στο θάλαμο της ανόδου με σταθερή γραμμομοριακή παροχή ($2,9 \times 10^{-6}$ mol/sec) και σε ομοροή τροφοδοτήθηκε αέρας στον αγωγό της καθόδου με παροχή $4,0 \times 10^{-5}$ mol/sec. Η παροχή του αέρα επιλέχθηκε έτσι ώστε το οξυγόνο να βρίσκεται σε περίσσεια και να διασφαλιστεί μικρή μόνο μεταβολή της συγκέντρωσης του σε όλο το μήκος της κυψέλης καυσίμου. Επιπλέον, θεωρήθηκε ότι η κυψέλη καυσίμου λειτουργεί σε ατμοσφαιρική πίεση (η πτώση της πίεσης κατά μήκος της κυψέλης στον αγωγό της ανόδου και της καθόδου υπολογίστηκε ότι είναι λιγότερη από 0,58 και 5,45 pa για όλες τις περιπτώσεις, ενώ οι διακυμάνσεις ήταν αμελητέες στην περίπτωση αλλαγής των μειγμάτων τροφοδοσίας).

Τα μείγματα βιοαερίου/ατμού προθερμάνθηκαν σε θερμοκρασία 1073 K και τροφοδοτούμενα στην άνοδο αναμορφώθηκαν πλήρως μέσω της αντίδρασης αναμόρφωσης του μεθανίου (αντίδραση 6.1) και της αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου (αντίδραση 3.5). Αντίστοιχα, οι κινητικές των αντιδράσεων αυτών δίνονται από τις εκφράσεις 6.2 και 6.3. Επίσης, και σε αυτή την τροφοδοσία θεωρήθηκε ότι παράλληλα με την ηλεκτρο-οξειδωση του H_2 λαμβάνει χώρα και η ηλεκτροχημική καύση του CO (αντίδραση 6.4) [18]. Η κινητική των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων δίνεται από την εξίσωση Butler-Volmer (εξίσωση 3.50) και τα χαρακτηριστικά των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων καταγράφονται στον Πίνακα 6.1.

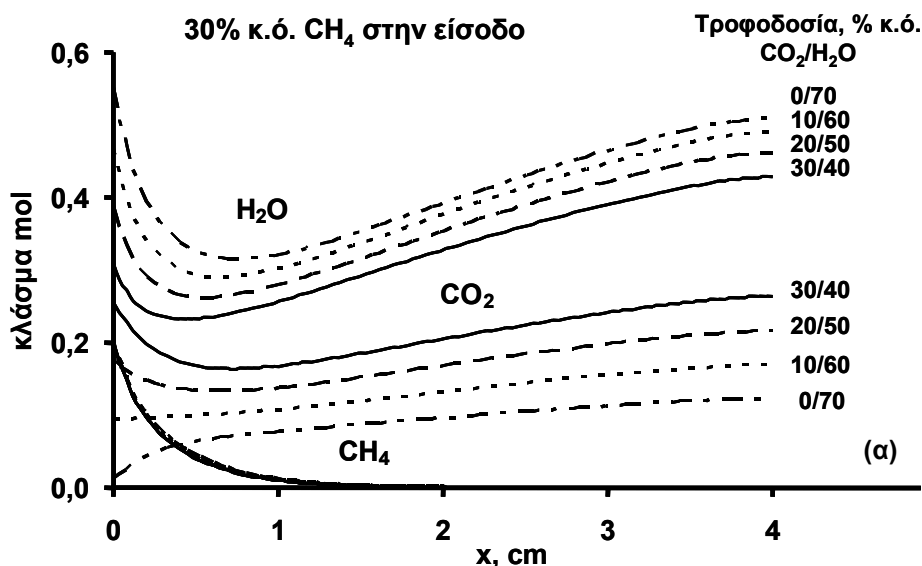
7.3 Αποτελέσματα

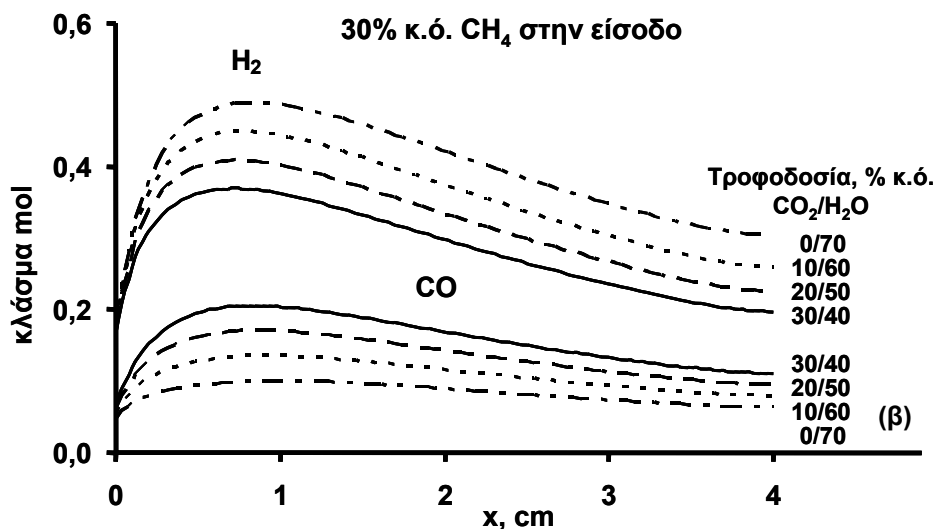
Στο κεφάλαιο αυτό μελετήθηκαν δύο ομάδες μειγμάτων βιοαερίου/ατμού. Το πρώτο αναφέρεται σε μείγματα με διαφορετική σύσταση βιοαερίου ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 30/10, 30/20$ και $30/30$ % κ.ό. το υπόλοιπο συμπληρώνεται με ατμό) συστάσεις οι οποίες τηρούν τα τυπικά όρια CH_4/CO_2 ($80/20 - 50/50$ % κ.ό.) του βιοαερίου και αναφέρονται σε σταθερή περιεκτικότητα μεθανίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι στην ομάδα αυτή περιλαμβάνονται και αποτελέσματα για σύσταση $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} = 30/70$ % κ.ό. έτσι ώστε να γίνει σύγκριση με την εσωτερική αναμόρφωση μεθανίου με ατμό. Η δεύτερη ομάδα αναφέρεται σε ισομοριακό μείγμα βιοαερίου ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 50/50$ % κ.ό.) για διάφορες αναλογίες βιοαερίου/ατμού ($90/10, 80/20$ και $70/30$ % κ.ό.).

7.3.1 Κατανομή χημικών ειδών

Στα Σχήματα 7.2 και 7.3 απεικονίζεται η διακύμανση των μοριακών κλασμάτων του CH_4 , CO_2 και H_2O (Σχήμα 7.2α και 7.3α) και του H_2 και CO (Σχήμα 7.2β) και 7.3β) κατά μήκος της κυψέλης καυσίμου, στη διεπιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου και της αέρια φάσης ($y = 2,50 \text{ mm}$, σύμφωνα με το Σχήμα 3.1) και στο κέντρο του αγωγού της ανόδου ($z = 1,70 \text{ mm}$), για τις δύο ομάδες μειγμάτων που προαναφέρθηκαν και για δυναμικό λειτουργίας $0,5 \text{ V}$. Πιο συγκριμένα, το Σχήμα 7.2 αναφέρεται στις τροφοδοσίες με σταθερή περιεκτικότητα σε CH_4 και το Σχήμα 7.3 στα ισομοριακά μείγματα βιοαερίου.

Για σταθερή περιεκτικότητα CH_4 στην τροφοδοσία (Σχήμα 7.2α), παρατηρείται ότι η κατανάλωση του δεν επηρεάζεται από τη σταδιακή υποκατάσταση του H_2O από το φορέα αναμόρφωσης, δηλαδή το CO_2 , και ολοκληρώνεται στα πρώτα εκατοστά της κυψέλης καυσίμου για τη δεδομένη μοριακή παροχή. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στη γρήγορη ισορροπία του μείγματος CH_4 , CO_2 , H_2O , H_2 , CO λόγω των αντιδράσεων 6.1 και 3.5. Από την άλλη πλευρά, η αύξηση του CH_4 στο μείγμα τροφοδοσίας (για συστάσεις με ισομοριακά μείγματα βιοαερίου – Σχήμα 7.3α), επεκτείνει ελαφρώς την περιοχή στην οποία το CH_4 καταναλώνεται πλήρως.

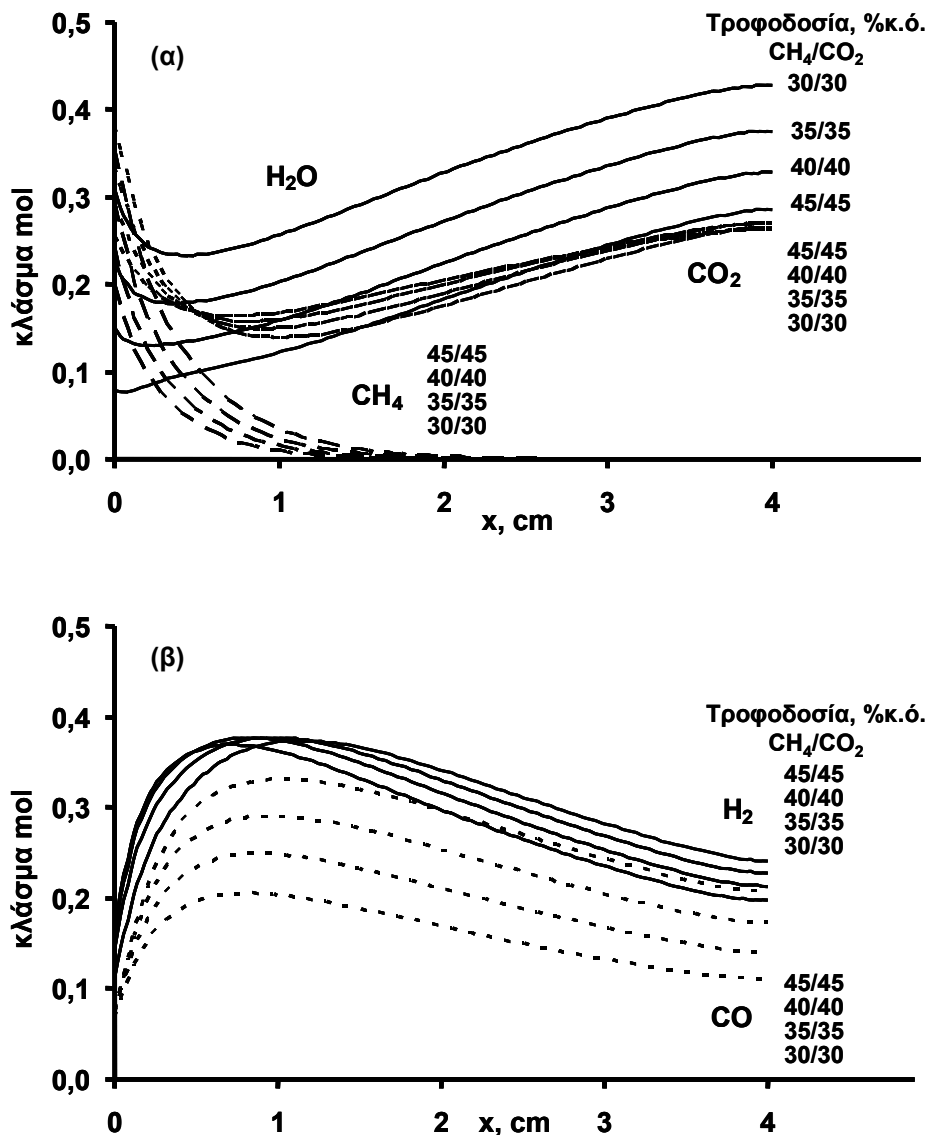




Σχήμα 7.2. Κατανομή μοριακών κλασμάτων (α) CH₄, CO₂ και H₂O και (β) H₂ και CO, για μείγματα βιοαερίου διαφόρων συστάσεων με υδρατμό.

Σε όλες τις περιπτώσεις (Σχήμα 7.2α και 7.3α), οι υδρατμοί αρχικά μειώνονται, γεγονός που αντικατοπτρίζει τη συμμετοχή τους στην αντίδραση αναμόρφωσης του CH₄ με ατμό μέσα στα πρώτα εκατοστά από την είσοδο της κυψέλης καυσίμου και στη συνέχεια η συγκέντρωσή τους αυξάνεται καθώς το H₂ ηλεκτρο-οξειδώνεται.

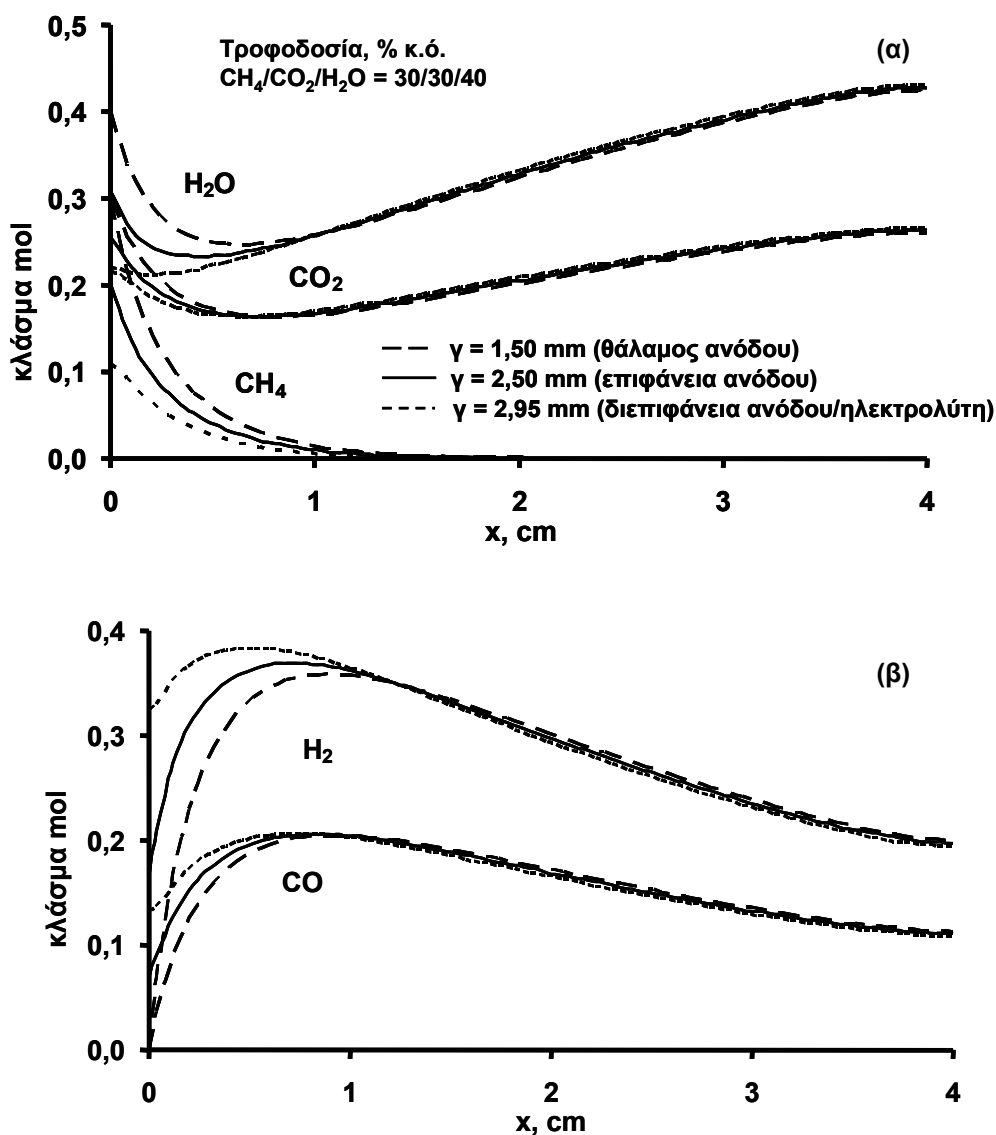
Για υψηλό περιεχόμενο σε CO₂ στο μείγμα τροφοδοσίας (κυρίως για τα ισομοριακά μείγματα βιοαερίου, Σχήμα 7.3α), το κλάσμα μάζας του CO₂ εκτός από μια μικρή περιοχή κοντά στην είσοδο δεν μεταβάλλεται σημαντικά σε όλο το μήκος της κυψέλης καυσίμου. Φαίνεται ότι όσο υψηλότερο είναι το περιεχόμενο της τροφοδοσίας σε CO₂, τόσο χαμηλότερη γίνεται η συγκέντρωσή του στα τέσσερα εκατοστά από την είσοδο της κυψέλης καυσίμου, παρόλο που λόγω της ηλεκτρο-οξείδωσης του CO οι συγκεντρώσεις του CO₂, σε όλες τις συστάσεις τροφοδοσίας του Σχήματος 7.3, τείνουν να συμπέσουν μεταξύ τους, πέρα από την περιοχή αυτή. Η αρχική μείωση του CO₂ δηλώνει τη γρήγορη κινητική της αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου, στην περιοχή αυτή, η οποία ακολουθείται από σταδιακή αύξηση του, γεγονός το οποίο μπορεί να αποδοθεί στη μετατόπιση της ισορροπίας της αντίδρασης 3.5 προς τα δεξιά (λόγω αύξησης του CO και των υδρατμών) και στην ηλεκτρο-οξείδωση του CO.



Σχήμα 7.3. Κατανομή μοριακών κλασμάτων (α) CH_4 , CO_2 και H_2O και (β) H_2 και CO για ισομοριακά μείγματα βιοαερίου.

Αναφορικά με το H_2 , η συγκέντρωσή του αυξάνεται στο πρώτο εκατοστό από την είσοδο της κυψέλης καυσίμου και η αύξηση αυτή είναι μεγαλύτερη όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των υδρατμών στο μείγμα τροφοδοσίας, για σταθερό CH_4 (Σχήμα 7.2β), όπως φαίνεται και από το προφίλ του με την απόσταση x όπου παρατηρείται γρήγορη αύξηση μέσα στο πρώτο εκατοστό από την είσοδο και ακολουθεί σταδιακή πτώση με την απόσταση, λόγω της ηλεκτροχημικής του κατανάλωσης. Στην περίπτωση του ισομοριακού βιοαερίου (Σχήμα 7.3β), το H_2 αρχικά αυξάνει γρηγορότερα για υψηλότερο περιεχόμενο υδρατμών στην είσοδο (π.χ.

η γραμμή από αντιστοιχεί σε $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 30/30$, ατμό 40 % κ.ό.), εξαιτίας της μεγαλύτερης έκτασης της αντίδρασης αναμόρφωσης του CH_4 με ατμό. Παρόλα αυτά, και αφού καταναλωθεί σχεδόν όλο το CH_4 , η συγκέντρωση του H_2 μειώνεται γρηγορότερα για τις περιπτώσεις αυτές οδηγώντας σε μια κατάσταση όπου υψηλότερες τιμές CO_2 οδηγούν σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις H_2 , μετά τα πρώτα εκατοστά από στην είσοδο της κυψέλης καυσίμου.



Σχήμα 7.4. Μεταβολή μοριακών κλασμάτων (α) CH_4 , CO_2 και H_2O και (β) H_2 και CO με την απόσταση από την είσοδο της κυψέλης και σε διαφορετικές αποστάσεις από τη διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη-ανόδου.

Επιπρόσθετα, το CO παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά (αρχική αύξηση σύμφωνα με την αντίδραση 6.1 και σταδιακή μείωση λόγω της αντίδρασης 3.6β). Η συγκέντρωση του κατά μήκος της κυψέλης καυσίμου είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του CO₂ στα μείγματα βιοαερίου διαφορετικής σύστασης (Σχήμα 7.2β) και στα μείγματα ισομοριακού βιοαερίου (Σχήμα 7.3β).

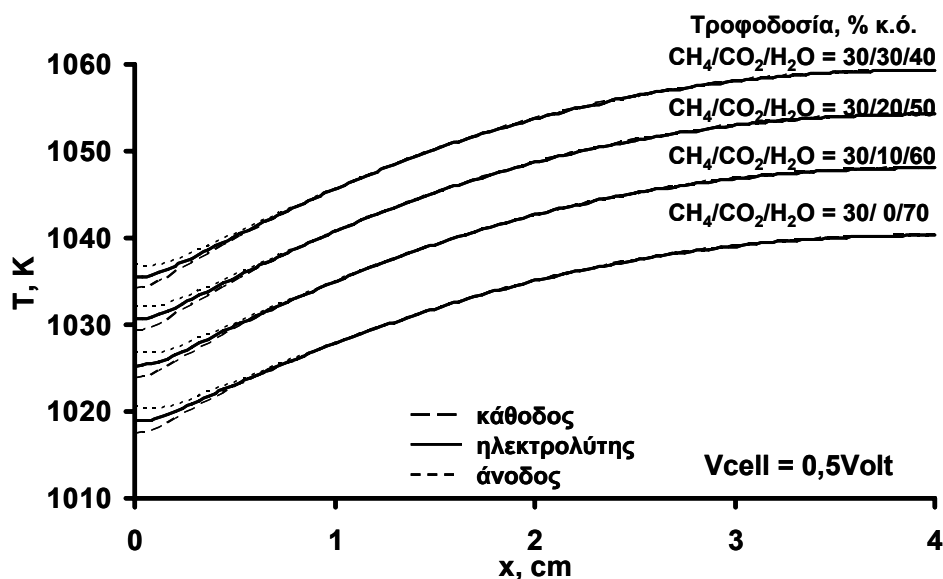
Στο Σχήμα 7.4 απεικονίζεται η κατανομή των μοριακών κλασμάτων του CH₄, CO₂, H₂O (Σχήμα 7.4α) και του H₂, CO (Σχήμα 7.4β) με την απόσταση x , και για $z = 1,70$ mm, σε τρεις διαφορετικές αποστάσεις από τη διεπιφάνεια ανόδου/ηλεκτρολύτη: (α) στο κέντρο του οριζόντιου άξονα του αγωγού της ανόδου ($y = 1,50$ mm), (β) στην επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου ($y = 2,50$ mm – διεπιφάνεια ανόδου/αέρας φάσης) και (γ) στη διεπιφάνεια ανόδου/ηλεκτρολύτη ($y = 2,95$ mm). Οι κατανομές των μοριακών κλασμάτων αναφέρονται σε δυναμικό λειτουργίας 0,5 V και σε θερμοκρασία εισόδου των μειγμάτων καυσίμου και αέρα 1073 K. Στα πρώτα εκατοστά από την είσοδο, οι συγκεντρώσεις του CH₄, των υδρατμών και του CO₂ (Σχήμα 7.4α) είναι υψηλότερες στην αέρια φάση του αγωγού της ανόδου και μειώνονται μέσα στο ηλεκτρόδιο της ανόδου ($2,50 < y < 2,95$). Για την περίπτωση του CH₄ και των υδρατμών, η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στην κατανάλωση τους μέσω της αντίδρασης 6.1 πάνω στον καταλύτη Ni του ανοδικού ηλεκτροδίου. Στην ίδια περιοχή ($x < 1$ cm) το CO₂ καταναλώνεται από την αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου (RWGS), κυρίως μέσα στους πόρους του ανοδικού ηλεκτροδίου, όπου το H₂ παράγεται καταλυτικά. Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 7.4, η συγκέντρωση του H₂ είναι υψηλότερη μέσα στην πορώδη άνοδο, λόγω της αντίδρασης 6.1 και μειώνεται προς την αέρια φάση του αγωγού της ανόδου (το CO ακολουθεί ίδια συμπεριφορά). Η κατάσταση αυτή μεταβάλλεται μετά την εξαφάνιση σχεδόν όλου του CH₄ ($x > 1$ cm), όπου, παρόλο που οι αντίστοιχες καμπύλες για $y = 1,50, 2,50$ και $2,95$ φαίνεται ότι συμπίπτουν για όλα τα χημικά είδη, τα μοριακά κλάσματα του CO₂ και των υδρατμών H₂O φαίνεται να είναι ελαφρώς υψηλότερα κοντά στον ηλεκτρολύτη (το αντίθετο ισχύει για το H₂ και το CO – Σχήμα 7.4β) λόγω της επικράτησης των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων στην περιοχή αυτή.

7.3.2 Επίδραση της θερμοκρασίας

Στις κυψέλες καυσίμου εσωτερικής αναμόρφωσης, η κινητική της ενδόθερμης

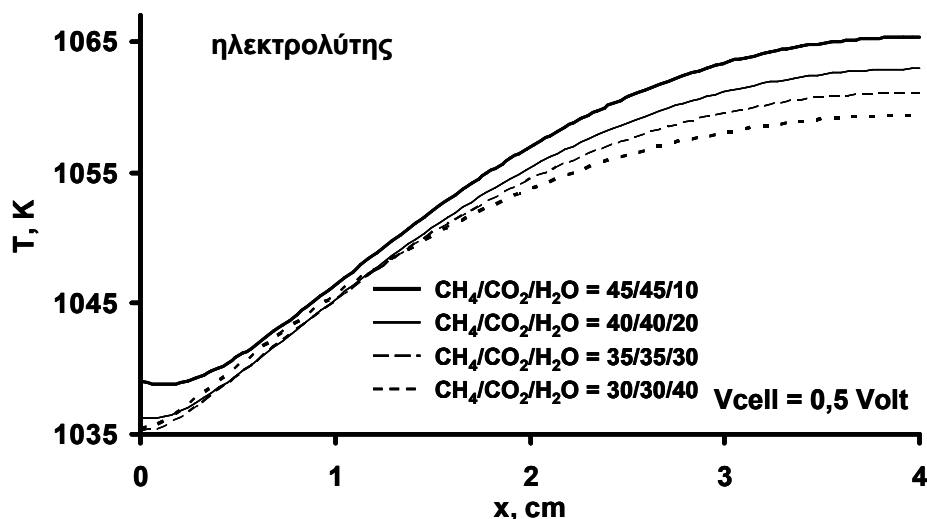
αναμόρφωσης του μεθανίου είναι πολύ γρήγορη με αποτέλεσμα να προκαλείται σημαντική πτώση της θερμοκρασίας στην είσοδο της κυψέλης. Αυτή η κλίση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία θερμικών τάσεων, οι οποίες σε συνδυασμό με τις φυσικοχημικές ιδιότητες των υλικών (όπως τους διαφορετικούς συντελεστές διαστολής της ανόδου, του ηλεκτρολύτη και της καθόδου), τις συνθήκες λειτουργίας και το σχεδιασμό των κυψελών, μπορούν στη χειρότερη περίπτωση να οδηγήσουν σε αστοχία των κεραμικών υλικών και σε καταστροφή της κυψέλης καυσίμου. Με εξαίρεση την περιοχή κοντά στην είσοδο της κυψέλης, η ενδοθερμικότητα των αντιδράσεων αναμόρφωσης εξισορροπείται από τις εξώθερμες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις του H_2 και του CO [19,20].

Στην κατεύθυνση αυτή, στο Σχήμα 7.5 απεικονίζεται η διακύμανση της θερμοκρασίας στο κέντρο του ηλεκτροδίου της ανόδου ($y = 2,725$ mm), στο κέντρο του ηλεκτρολύτη ($y = 3$ mm) και στο κέντρο του ηλεκτροδίου της καθόδου ($y = 3,225$ mm), με την απόσταση x από την είσοδο της κυψέλης καυσίμου και για σταθερή περιεκτικότητα CH_4 στην τροφοδοσία. Λαμβάνοντας υπόψη ότι όλα τα μείγματα βιοαερίου/υδρατμών εισέρχονται στο θάλαμο της ανόδου με σταθερή θερμοκρασία 1073 K (το ίδιο ισχύει και για τη θερμοκρασία εισόδου του αέρα στο θάλαμο της καθόδου που εισέρχεται σε ομοροή), παρατηρείται ότι η θερμοκρασία του ηλεκτρολύτη και των ηλεκτροδίων ελαττώνεται στην είσοδο ($x = 0$ mm), λόγω ψύξης μέσω της ενδόθερμης αντίδρασης 6.1, και σταδιακά αυξάνει καθώς το CH_4 καταναλώνεται και κυριαρχεί η επίδραση των εξώθερμων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Η συμπεριφορά αυτή τείνει να ενισχύεται από την ενδόθερμη αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης της ισορροπίας του υδραερίου (RWGS), κοντά στην είσοδο, και από την εξώθερμη αντίδραση WGS, μετά το πρώτο εκατοστό από την είσοδο της κυψέλης. Καθώς η ενδόθερμη αντίδραση αναμόρφωσης του CH_4 λαμβάνει χώρα καταλυτικά (παρουσία Ni) πάνω στο ηλεκτρόδιο της ανόδου, η αρχική θερμοκρασία είναι χαμηλότερη στο ανοδικό ηλεκτρόδιο και αυξάνει με το y . Το γεγονός αυτό συνεπάγεται μια θερμοκρασιακή διαφορά περίπου 2 K, μεταξύ της ανόδου, του ηλεκτρολύτη και μεταξύ του ηλεκτρολύτη και της καθόδου, για $x = 0$ mm, η οποία όμως τείνει να μειώνεται από το πρώτο κίολας εκατοστό από την είσοδο της κυψέλης καυσίμου όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.5.



Σχήμα 7.5. Θερμοκρασιακή κατανομή κατά μήκος της κυψέλης καυσίμου στο κέντρο του ηλεκτροδίου της καθόδου, του ηλεκτρολύτη και του ηλεκτροδίου της ανόδου, για σταθερή τροφοδοσία μεθανίου και μεταβαλλόμενη σύσταση βιοαερίου.

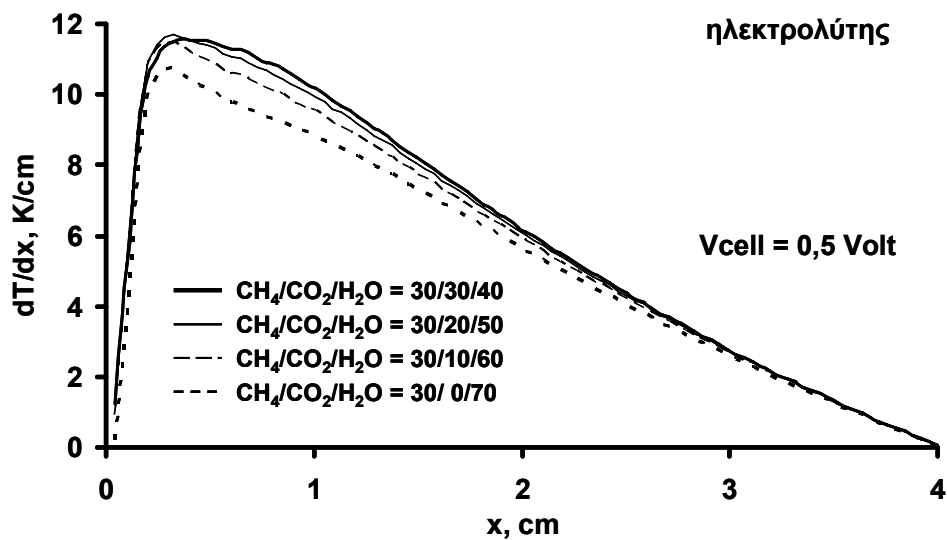
Από την άλλη πλευρά, η αύξηση των υδρατμών για σταθερή περιεκτικότητα CH_4 στην είσοδο (ή διαφορετικά, για μείωση του περιεχόμενου CO_2 – Σχήμα 7.5) συνεπάγεται τη μείωση της θερμοκρασίας σε όλο το μήκος της κυψέλης καυσίμου, λόγω της αυξημένης κινητικής της ενδόθερμης αντίδρασης 6.1. Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 7.6, όπου απεικονίζεται η μεταβολή της θερμοκρασίας κατά μήκος της κυψέλης καυσίμου και σε μια γραμμή στο κέντρο του ηλεκτρολύτη ($y = 3 \text{ mm}$), για λόγους CH_4/CO_2 σταθερούς και ίσους με τη μονάδα, η αύξηση του περιεχόμενου μείγματος σε CH_4 έχει ως αποτέλεσμα υψηλότερα θερμοκρασιακά προφίλ. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στις αυξημένες συγκεντρώσεις H_2 και CO (Σχήμα 7.3β) που σημειώνονται σε πλούσια μείγματα βιοαερίου, και ενισχύουν το ρυθμό των ηλεκτρο-οξειδώσεων και ταυτόχρονα στη μείωση του ρυθμού της αναμόρφωσης λόγω των μειωμένων συγκεντρώσεων των υδρατμών.



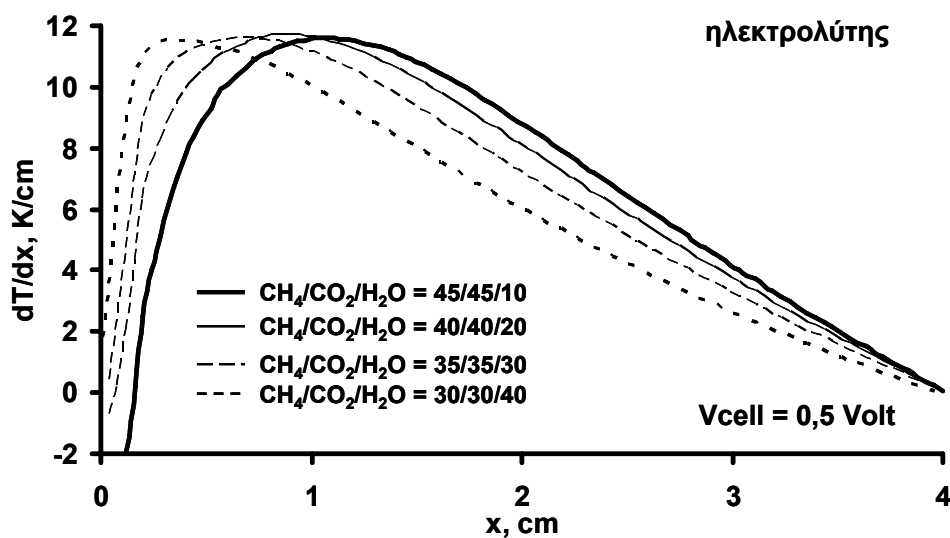
Σχήμα 7.6. Θερμοκρασιακή κατανομή στο κέντρο του ηλεκτρολύτη για διαφορετικά μείγματα ισομοριακού βιοαερίου με ατμό.

Οι θέσεις στις οποίες είναι πιθανό να εμφανιστούν μεγαλύτερες θερμικές τάσεις είναι στις περιοχές όπου παρατηρούνται μεγαλύτερες κλίσεις της θερμοκρασίας (δηλαδή μεγαλύτερος ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας, dT/dx). Για το λόγο αυτό, στα Σχήματα 7.7 και 7.8 απεικονίζονται οι μεταβολές στην κλίση της θερμοκρασίας στο κέντρο του ηλεκτρολύτη της YSZ ($y = 3 \text{ mm}$) και σε όλο το μήκος της κυψέλης καυσίμου ($0 < x < 4 \text{ cm}$). Για σταθερό CH₄ (Σχήμα 7.7) η μέγιστη κλίση της θερμοκρασίας εμφανίζεται στα 0,5 cm από την είσοδο, για όλα τα μείγματα βιοαερίου/υδρατμών και η τιμή της αυξάνει από 10,8 K/cm απουσία CO₂ (CH₄/CO₂/H₂O = 30/ 0/70 % κ.ό.) έως 11,6 K/cm, για ισομοριακά μείγματα βιοαερίου (CH₄/CO₂/H₂O = 30/30/40 % κ.ό.). Σημειώνεται ότι αυτή η μικρή διακύμανση είναι ανάλογη με την πτώση της θερμοκρασίας για $x = 0 \text{ mm}$, η οποία είναι πιο απότομη στην πρώτη περίπτωση λόγω του ενισχυμένου ρυθμού της αντίδρασης ατμό-αναμόρφωσης του μεθανίου. Παρατηρείται ότι για ισομοριακά μείγματα βιοαερίου (Σχήμα 7.8), η διακύμανση της μέγιστης τιμής είναι σχεδόν αμελητέα (11,58 – 11,71 K/cm καθώς η αναλογία βιοαερίου/υδρατμών αυξάνει), αλλά η τιμή αυτή μετατοπίζεται πιο μακριά από την είσοδο (από $x = 0,36$ σε $x = 1,09 \text{ cm}$) με τη μείωση του περιεχόμενου σε υδρατμούς. Παρόλο που η μετατόπιση αυτή προς τα δεξιά συμπίπτει με τη μεγιστοποίηση της περιεκτικότητας σε H₂ και CO και τη συνακόλουθη αύξηση του ρυθμού των εξώθερμων αντιδράσεων ηλεκτρο-οξειδωσης

(Σχήμα 7.3β), κρίνεται αναγκαία η διεξαγωγή μιας πιο λεπτομερούς κινητικής ανάλυσης που θα λαμβάνει υπόψη τα χημικά και ηλεκτροχημικά φαινόμενα.



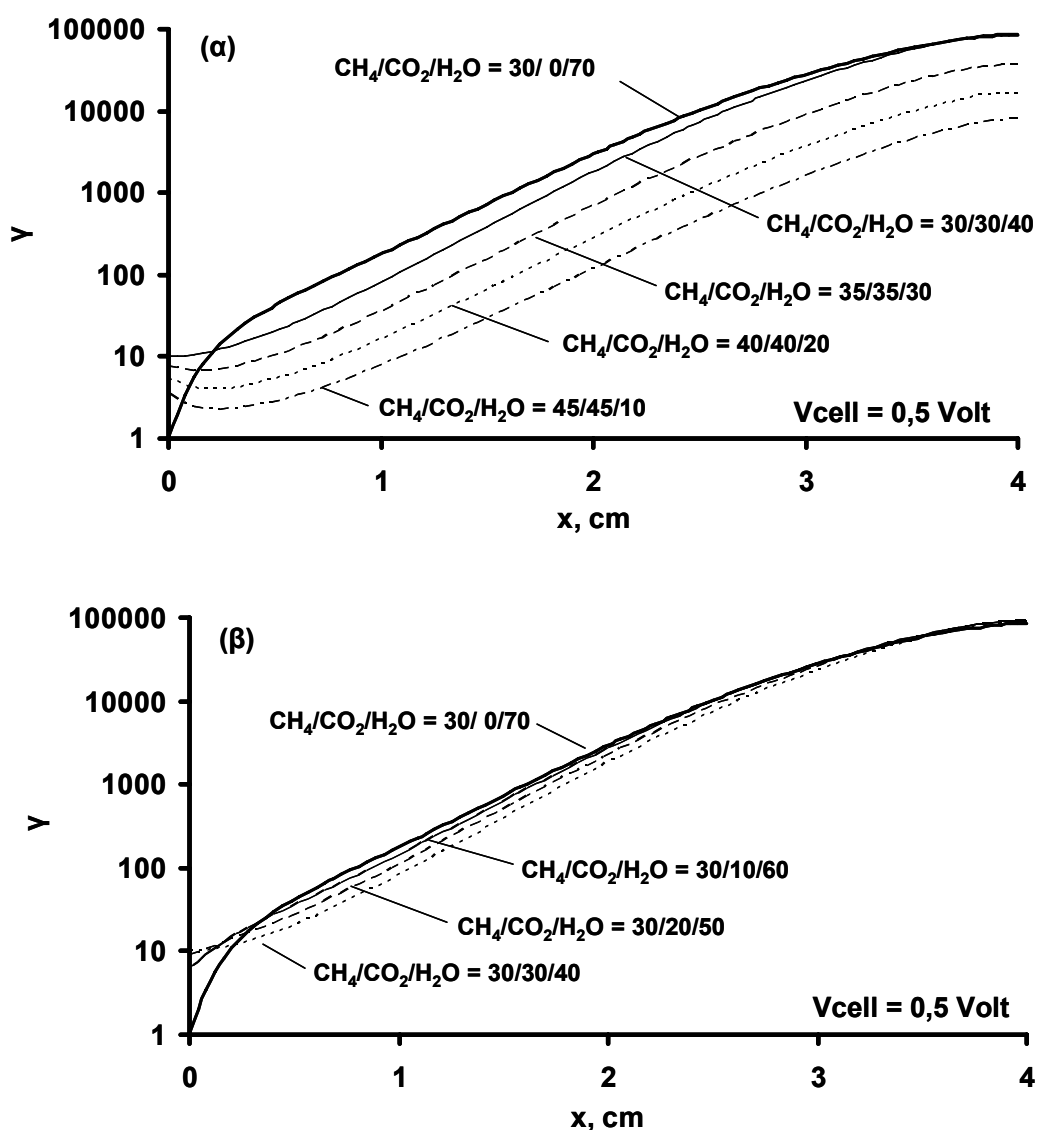
Σχήμα 7.7. Μεταβολές στην κλίση της θερμοκρασίας για μείγματα βιοαερίου.



Σχήμα 7.8. Μεταβολές στην κλίση της θερμοκρασίας για ισομοριακά μείγματα βιοαερίου.

7.3.3 Εναπόθεση άνθρακα

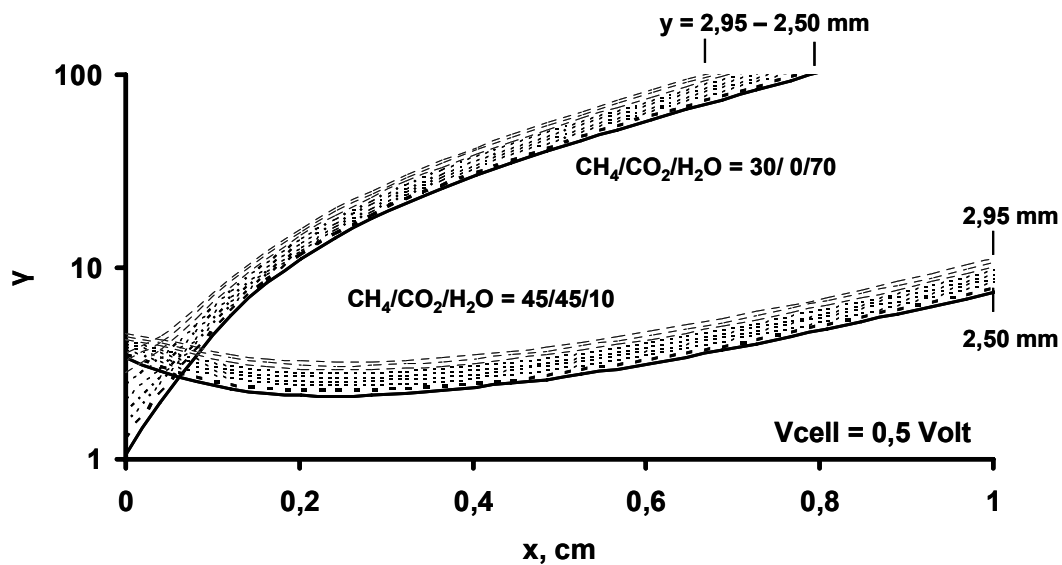
Στη συνέχεια εξετάζεται το ενδεχόμενο εναπόθεσης άνθρακα στην πορώδη άνοδο με βάση τη θερμοδυναμική μελέτη που περιγράφηκε αναλυτικά στην Παράγραφο 6.3.3 για τα μείγματα του βιοαερίου και του ισομοριακού μείγματος βιοαερίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρόλο που όλες οι εξεταζόμενες συνθήκες επιλέχθηκαν ώστε να αποφευχθεί η εναπόθεση άνθρακα, οι τιμές τις παραμέτρου γ σε όλο το μήκος της κυψέλης καυσίμου μπορούν να οδηγήσουν σε χρήσιμα συμπεράσματα.



Σχήμα 7.9. Εκτίμηση για το ενδεχόμενο εναπόθεσης άνθρακα για (α) ισομοριακά μείγματα και (β) για μείγματα βιοαερίου/ατμού.

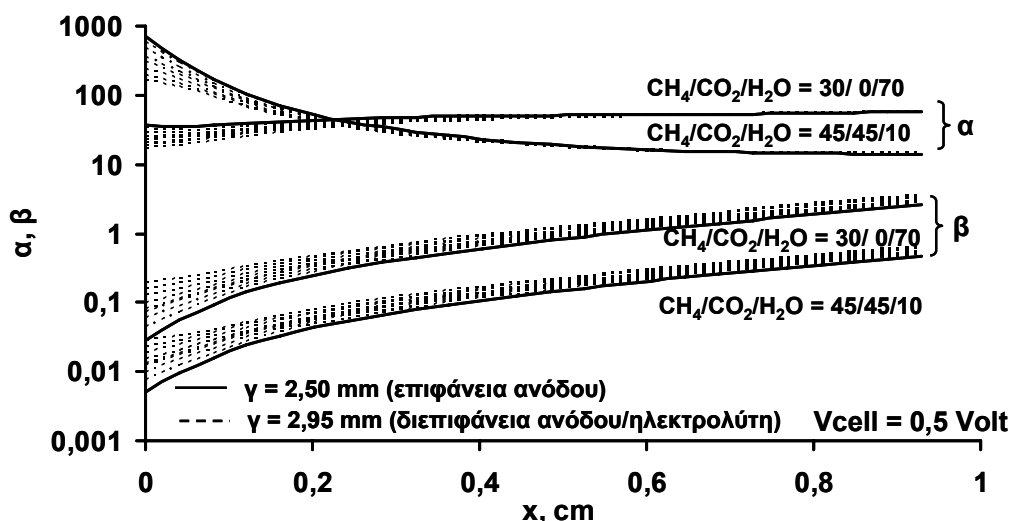
Με βάση τα παραπάνω, στο Σχήμα 7.9α και β παρουσιάζονται, σε λογαριθμική κλίμακα, οι τιμές της παραμέτρου γ για τα εξεταζόμενα μείγματα βιοαερίου/ατμού. Οι τιμές της γ που απεικονίζονται αντιστοιχούν στη διεπιφάνεια της ανόδου/αέριας φάσης ($y = 2,50$ mm) και αφορούν σε δυναμικό λειτουργίας $V_c = 0,5$ V. Η μεγαλύτερη πιθανότητα για σχηματισμό άνθρακα παρατηρείται στο μείγμα της ατμο-αναμόρφωσης του CH_4 ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O} = 30/0/70$ % κ.ό.), δηλαδή για απουσία CO_2 στην τροφοδοσία και για $x = 0$. Επιπρόσθετα, αξίζει να σημειωθεί ότι η γραμμή αυτή φαίνεται να παρουσιάζει διαφορετικό προφίλ γ (συγκριτικά με τις τροφοδοσίες που συνδυάζουν την αναμόρφωση με ατμό και την ξηρή αναμόρφωση - dry reforming), οι οποίες εμφανίζουν απότομη πτώση για $x = 0$ mm, γεγονός το οποίο μπορεί να εξηγηθεί από την χαμηλή τιμή του μοριακού κλάσματος του CO_2 στην περιοχή αυτή (γραμμή 0/70 στο Σχήμα 7.2α).

Όσον αφορά στα μείγματα βιοαερίου, η αραίωση του βιοαερίου με ατμό (διακεκομμένες γραμμές στο Σχήμα 7.9α) οι τιμές της γ παρουσιάζουν ελάχιστο μέσα στο πρώτο εκατοστό από την είσοδο της κυψέλης και παρόλο που όλες οι τιμές της παραμέτρου γ που υπολογίστηκαν είναι μεγαλύτερες της μονάδας, το ενδεχόμενο εναπόθεσης άνθρακα είναι μεγαλύτερο για τα μείγματα που είναι πλούσια σε μεθάνιο και στις περιοχές όπου η συγκέντρωση του τελευταίου είναι μεγαλύτερη (όπως θα φανεί στη συνέχεια, η εναπόθεση άνθρακα οφείλεται κυρίως στην πυρόλυση του μεθανίου - βλ. Σχήμα 7.11). Από την άλλη πλευρά, το Σχήμα 7.9β δείχνει ότι η μερική αντικατάσταση του ατμού από το CO_2 μετριάζει την πιθανότητα εναπόθεσης άνθρακα για $x = 0$. Παρόλο που οι τιμές της γ μειώνονται με το CO_2 , μέχρι το δεύτερο εκατοστό από την είσοδο, όλες οι καμπύλες τείνουν να συμπέσουν πέρα από την περιοχή αυτή, γιατί οι συγκεντρώσεις του H_2O και του CO_2 τείνουν να σταθεροποιηθούν μετά το δεύτερο εκατοστό και το CH_4 έχει εξαλειφθεί – βλ. Σχήμα 7.4, πιθανότατα λόγω του ότι η αντίδραση του εναποτιθέμενου άνθρακα με το CO_2 είναι ταχύτερη από την αντίδραση του εναποτιθέμενου άνθρακα με τον ατμό. Ακόμα και για ξηρά μείγματα βιοαερίου στην τροφοδοσία (χωρίς παροχή ατμού), δεν παρατηρείται σημαντική τάση για εναπόθεση άνθρακα σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος, λόγω των ηλεκτρο-οξειδωτικών αντιδράσεων του άνθρακα που εμποδίζουν την συσσώρευση του, όπως διαπιστώθηκε και από τους Yentekakis et al. [7,8] και από τους Moon και Ryu [6].



Σχήμα 7.10. Εκτίμηση για το ενδεχόμενο εναπόθεσης άνθρακα στην άνοδο.

Στο Σχήμα 7.10 εξετάζονται τα προφίλ της παραμέτρου γ , σε λογαριθμική κλίμακα, μέσα στην πορώδη δομή του ανοδικού ηλεκτροδίου ($2,50 < y < 2,95$ mm) για τα δύο μείγματα με ακραίες συστάσεις, από τις τροφοδοσίες που εξετάστηκαν στο κεφάλαιο αυτό, το μείγμα της ατμό-αναμόρφωσης του CH_4 ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O} = 30/0/70$ % κ.ό.) και το ισομοριακό μείγμα βιοαερίου ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O} = 45/45/10$ % κ.ό.). Φαίνεται ότι το ενδεχόμενο για το σχηματισμό άνθρακα είναι μεγαλύτερο στη διεπιφάνεια ανόδου/αέριας φάσης ($y = 2,50$ mm) και για τα δύο μείγματα. Αυτή η εκτίμηση μπορεί να αποδοθεί στην μείωση του μοριακού κλάσματος του CH_4 , από την επιφάνεια της ανόδου ($y = 2,50$ mm) έως τη διεπιφάνεια ανόδου/ηλεκτρολύτη ($y = 2,95$ mm), παρόλο το γεγονός ότι το CO_2 έχει την ίδια συμπεριφορά (Σχήμα 7.4α).



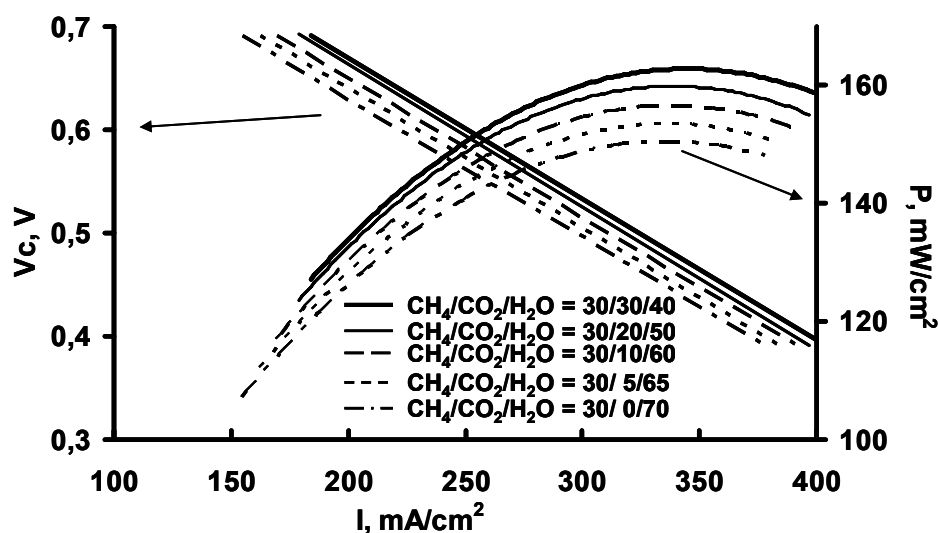
Σχήμα 7.11. Εκτίμηση των παραμέτρων α και β κατά μήκος της κυψέλης καυσίμου.

Με βάση τα παραπάνω, το Σχήμα 7.11 δείχνει ότι οι τιμές της παραμέτρου β (η οποία αντιστοιχεί στην κινητήριο δύναμη για εναπόθεση άνθρακα μέσω της πυρόλυσης του CH_4) είναι χαμηλότερες από τη μονάδα και για τα δύο μείγματα γεγονός που σημαίνει ότι ευνοείται θερμοδυναμικά η προς τα δεξιά αντίδραση 7.1. Όμως, οι αντίστοιχες τιμές για την παράμετρο α είναι αρκετά μεγάλες ώστε να παρεμποδίσουν το σχηματισμό άνθρακα (αποτροπή μέσω της αντίστροφης αντίδρασης Boudouard) και να οδηγήσουν στις τιμές για τη γ όπως παρουσιάστηκαν στο Σχήμα 7.10. Επιπλέον, οι τιμές της β αυξάνουν με το γ (από την επιφάνεια της ανόδου έως τη διεπιφάνεια ανόδου/ηλεκτρολύτη) καθώς το μοριακό κλάσμα του CH_4 μειώνεται στην ίδια κατεύθυνση (Σχήμα 7.4α), ενώ οι τιμές της α ακολουθούν αντίθετη τάση.

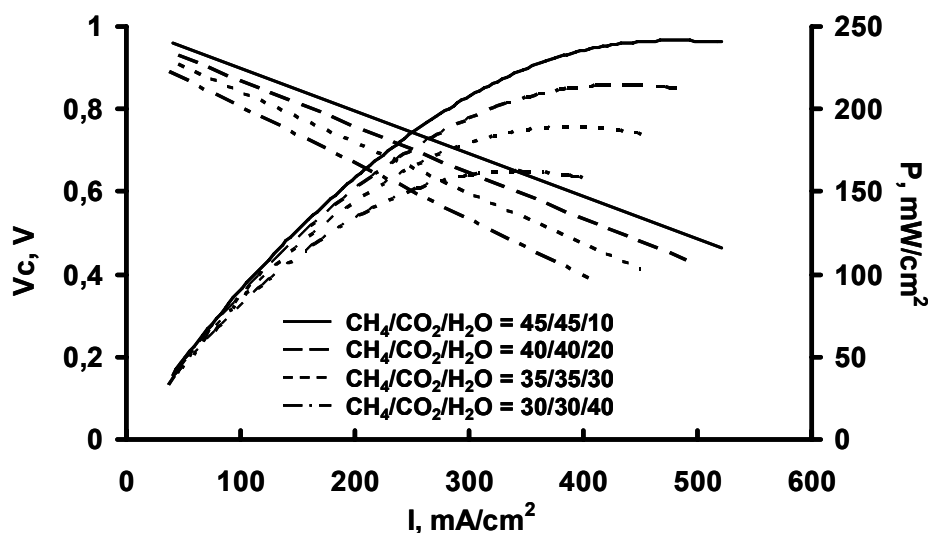
7.3.4 Απόδοση της κυψέλης SOFC

Τέλος, στο Σχήμα 7.12 απεικονίζεται η τυπική καμπύλη δυναμικού-πυκνότητας ρεύματος-πυκνότητας ισχύος (I-P-V) για μείγματα βιοαερίου/ατμού με σταθερή ποσότητα CH_4 στο μείγμα τροφοδοσίας. Παρατηρείται ότι με την αντικατάσταση του ατμού από το CO_2 επιτυγχάνονται υψηλότερες τιμές δυναμικού λειτουργίας για την ίδια πυκνότητα ρεύματος και συνεπώς υψηλότερες τιμές πυκνότητας ισχύος, οι οποίες μεγιστοποιούνται καθώς το μείγμα τείνει να γίνει ισομοριακό ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O} =$

30/30/40 % κ.ό.). Οι Yentekakis et al. [7,8], μελέτησαν έναν αριθμό ξηρών μειγμάτων βιοαερίου (απουσία ατμού στην είσοδο) σε κυψέλες καυσίμου SOFC υψηλής και ενδιάμεσης θερμοκρασίας και διαπίστωσαν ότι οι υψηλότερες πυκνότητες ισχύος επιτυγχάνονται στην περίπτωση των ισομοριακών μειγμάτων βιοαερίου. Η συμπεριφορά αυτή σχετίζεται με το γεγονός ότι ο ρυθμός της εσωτερικής αναμόρφωσης του CH_4 με CO_2 μεγιστοποιείται για τις συγκεντρώσεις αυτές [8]. Κινητικές μελέτες της ξηρής αναμόρφωσης CH_4 σε κεραμικές ανόδους Ni-YSZ αποδεικνύουν την ανταγωνιστική ρόφηση του CH_4 και του CO_2 στην επιφάνεια Ni, οδηγώντας σε μέγιστους ρυθμούς για ισομοριακά μείγματα CH_4/CO_2 [7]. Σύμφωνα με το Σχήμα 7.12 η αύξηση της αναλογίας CH_4/CO_2 από 30/30 σε 30/10 – που αντιστοιχεί σε πλούσιο και σε φτωχό μείγμα βιοαερίου, για σταθερή ποσότητα CH_4 μειώνει την πυκνότητα ισχύος κατά περίπου 6%, επίσης σε συμφωνία με τους Yentekakis et al. [7]. Ο μέγιστος ρυθμός κατανάλωσης του CH_4 οδηγεί σε αυξημένη παραγωγή H_2 και CO , τα οποία αναμένεται να ενισχύσουν αντίστοιχα τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις και συνεπώς την παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια [8]. Επίσης, από την καμπύλη V-I-P του Σχήματος 7.13 φαίνεται ότι για την περίπτωση των ισομοριακών μειγμάτων η αύξηση του CH_4 προκαλεί σημαντική αύξηση της πυκνότητας ισχύος και συγκεκριμένα αύξηση του CH_4 από 30 σε 45% έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ισχύος κατά περίπου 50%.



Σχήμα 7.12. Καμπύλες δυναμικού - ρεύματος - ισχύος για μείγματα βιοαερίου/ατμού.



Σχήμα 7.13. Καμπύλες δυναμικού - ρεύματος - ισχύος για ισομοριακά μείγματα βιοαερίου/ατμού.

7.4 Συμπεράσματα

Στο παρόν κεφάλαιο, πραγματοποιήθηκε η επίλυση των εξισώσεων μεταφοράς μάζας, θερμότητας και ορμής σε συνδυασμό με τις κινητικές των χημικών και ηλεκτροχημικών αντιδράσεων σε μια κυψέλη καυσίμου SOFC η οποία τροφοδοτήθηκε με μείγματα βιοαερίου/ατμού. Τα προφίλ των χημικών ειδών, της θερμοκρασίας και του παραγόμενου ρεύματος χρησιμοποιήθηκαν υποστηρικτικά για τη μελέτη κρίσιμων φαινομένων όπως οι αναπτυσσόμενες θερμικές τάσεις και η πιθανότητα εναπόθεσης άνθρακα. Αναφορικά με την τοπική μεταβολή της θερμοκρασίας, προβλέφθηκαν μέγιστες τιμές της τάξης των 11 – 12 K/cm, μέσα στο πρώτο εκατοστό από την είσοδο. Οι τιμές αυτές δεν επηρεάστηκαν σημαντικά από την αναλογία H_2O/CO_2 και φαίνεται να είναι ελαφρώς υψηλότερες από το όριο ασφαλείας των 10 K/cm [19]. Παρόλο που η υπέρβαση αυτή δεν είναι μεγάλη, θεωρείται ότι η εξέταση κι άλλων λειτουργικών παραμέτρων, όπως η θερμοκρασία του μείγματος τροφοδοσίας και η ογκομετρική παροχή, που επηρεάζουν άμεσα τις θερμοκρασιακές διακυμάνσεις, είναι απαραίτητη. Στο σημείο αυτό επισημαίνεται ότι αναφορικά με τον έλεγχο της πτώσης της θερμοκρασίας στην είσοδο της κυψέλης προτείνονται όσα διατυπώθηκαν στην Παράγραφο 6.4.

Από την άλλη πλευρά, η εναπόθεση άνθρακα δεν ευνοείται θερμοδυναμικά για τους εξεταζόμενους λόγους μειγμάτων $CH_4/CO_2/H_2O$ και για τις συγκεκριμένες

συνθήκες λειτουργίας. Εντούτοις, η ανάλυση που διεξήχθηκε βασίζεται σε θερμοδυναμικούς υπολογισμούς και θεωρείται ότι μια αναλυτική κινητική μελέτη που θα λαμβάνει υπόψη και τις κινητικές των αντιδράσεων σχηματισμού/αποτροπής δημιουργίας άνθρακα θα δώσει μια πιο ακριβή εικόνα. Τέλος, σύμφωνα με τις καμπύλες δυναμικού-ρεύματος-ισχύος παρατηρήθηκε ότι για την εξεταζόμενη κυψέλη καυσίμου τα ισομοριακά μείγματα βιοαερίου μεγιστοποιούν την παραγόμενη πυκνότητα ισχύος, παρόλο που αυξημένοι λόγοι CH_4/CO_2 , οι οποίοι μειώνουν το ενδεχόμενο για εναπόθεση άνθρακα, επηρεάζουν ελάχιστα την απόδοση. Αντίθετα, η διάλυση του μείγματος βιοαερίου με ατμό οδηγεί σε σημαντικές απώλειες τάσης και ισχύος.

7.5 Βιβλιογραφία

- [1] Energy for the Future: Renewable sources of Energy, White Paper for a Community Strategy and Action Plan COM(97)599 final (26/11/97), Annex I http://ec.europa.eu/energy/library/599fi_en.pdf.
- [2] J. Van herle, Y. Membrez, O. Bucheli, Biogas as a fuel source for SOFC co-generators, *Journal of Power Sources* 127 (2004) 300-312.
- [3] J. Van herle, F. Marechal, S. Leuenberger, M. Membrez, O. Bucheli, D. Favrat, Process flow model of solid oxide fuel cell system supplied with sewage biogas, *Journal of Power Sources* 131 (2004) 127-141.
- [4] C.G. Vayenas, S.I. Bebelis, I.V. Yentekakis, S.N. Neophytides, Electrocatalysis and Electrochemical Reactors, in: P.J. Gellings, H.J.M. Bouwmeester (Eds.), *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*, CRC Press, Inc., USA, pp. 445–480 (Chapter 13) (1997) ISBN: 0-8493-8956-9.
- [5] S.C. Singhal and K. Kendall, *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, Elsevier Ltd. Oxford, UK (2003) ISBN: 1856173879.
- [6] D.J. Moon, J.W. Ryu, Electrocatalytic reforming of carbon dioxide by methane in SOFC system, *Catalysis Today* 87 (2003) 255-264.
- [7] I.V. Yentekakis, Open- and closed-circuit study of an intermediate temperature SOFC directly fueled with simulated biogas mixtures, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 422–425.

- [8] I.V. Yentekakis, T. Papadam, G. Goula, Electricity production from wastewater treatment via a novel biogas-SOFC aided process, *Solid State Ionics* 179 (2008) 1521–1525.
- [9] J. Staniforth and K. Kendall, Cannock landfill gas powering a small tubular solid oxide fuel cell - a case study, *Journal of Power Sources* 86 (2000) 401-403.
- [10] Y. Shiratori, T. Oshima, K. Sasaki, Feasibility of direct-biogas SOFC, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 6316-6321.
- [11] P. Piroonlerkgul, S. Assabumrungrat, A.A. Adesina, N. Laosiripojana, Performance of biogas-fed solid oxide fuel cell systems integrated with membrane module for CO₂ removal, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 48 (2009) 672-682.
- [12] S. Baron, N. Brandon, A. Atkinson, B. Steele, R. Rudkin, The impact of wood-derived gasification gases on Ni-CGO anodes in intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 126 (2004) 58-66.
- [13] J. Holm-Nielsen, The future of biogas in Europe: Visions and Targets to 2020, *European Biogas Workshop - The Future of Biogas in Europe III*, Esbjerg-Denmark, 14-16 June 2007.
- [14] J. Staniforth and K. Kendall, Biogas powering a small tubular solid oxide fuel cell, *Journal of Power Sources* 71 (1998) 275–277.
- [15] J. Van Herle, F. Marechal, S. Leuenberger, D. Favrat. Energy balance model of a SOFC cogenerator operated with biogas. *Journal of Power Sources* 118 (2003) 375–383.
- [16] S. Assabumrungrat, N. Laosiripojana, P. Piroonlerkgul, Determination of the boundary of carbon formation for dry reforming of methane in a solid oxide fuel cell, *Journal of Power Sources* 159 (2006) 1274–1282.
- [17] P. Piroonlerkgul, S. Assabumrungrat, N. Laosiripojana, A.A. Adesina, Selection of appropriate fuel processor for biogas-fuelled SOFC system, *Chemical Engineering Journal* 140 (2008) 341–351.
- [18] P.A. Ramakrishna, S. Yang, C.H. Sohn, Innovative design to improve the power density of a solid oxide fuel cell, *Journal of Power Sources* 158 (2006) 378-384.
- [19] L. Lim, D. Chadwick, L. Kershenbaum, Achieving autothermal operation in

internally reformed Solid Oxide Fuel Cells: Simulation studies, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 9609-9618.

- [20] C. Lin, T. Chen, Y. Chyou, L. Chiang, Thermal stress analysis of a planar SOFC stack, *Journal of Power Sources* 164 (2007) 238-251.

8 Συμπεράσματα – Προτάσεις

8.1 Συμπεράσματα

Η αύξηση της ενεργειακής ζήτησης τα τελευταία χρόνια και η εκτεταμένη χρήση των συμβατικών καυσίμων έχουν ως αποτέλεσμα υψηλά επίπεδα εκπομπών CO₂ και τη γενικότερη περιβαλλοντική επιβάρυνση. Με γνώμονα την κάλυψη των ενεργειακών απαιτήσεων (εξασφαλίζοντας την ασφάλεια του ενεργειακού εφοδιασμού των χωρών) με την ελάχιστη δυνατή υποβάθμιση του περιβάλλοντος, η ΕΕ πρωτοστατεί εκδίδοντας την οδηγία 20-20-20 (20% μείωση των αερίων του θερμοκηπίου – 20% εξοικονόμηση ενέργειας – 20% αύξηση του μεριδίου των ΑΠΕ στο ενεργειακό ισοζύγιο).

Για την αποτελεσματική ικανοποίηση των στόχων της ΕΕ και την ορθολογική αξιοποίηση των διαθέσιμων ενεργειακών πόρων προτείνεται η χρήση των κυψελών καυσίμου. Οι κυψέλες καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις άμεσης μετατροπής της χημικής ενέργειας του καυσίμου σε ηλεκτρική, επιτυγχάνοντας υψηλότερες αποδόσεις σε σχέση με τις συμβατικές θερμικές μηχανές. Συμπλέοντας έτσι με την ενεργειακή Ευρωπαϊκή πολιτική, οι κυψέλες καυσίμου αναμένεται να συνεισφέρουν στη μείωση των αερίων του θερμοκηπίου και στην εξοικονόμηση ενέργειας.

Το πλέον συνηθισμένο καύσιμο τροφοδοσίας των κυψελών καυσίμου είναι το υδρογόνο με βασικό πλεονέκτημα τις μηδενικές εκπομπές CO₂, όταν αυτό προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές. Όμως, το υδρογόνο, δε βρίσκεται ελεύθερο στη φύση και η

παραγωγή, αποθήκευση και μεταφορά του δεν έχουν αναπτυχθεί προς το παρόν επαρκώς ώστε να είναι ασφαλείς και οικονομικά συμφέρουσες. Παράλληλα, δεν υφίστανται έως σήμερα οι υποδομές που θα υποστηρίξουν την ευρεία χρήση του υδρογόνου. Συνεπώς, για τη βιωσιμότητα της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου και την επιτάχυνση της εμπορευματοποίησης τους προτείνεται η χρήση καυσίμων πέραν του υδρογόνου όπως το εμπορικά διαθέσιμο φυσικό αέριο αλλά και τα βιοκαύσιμα, η χρήση των οποίων οδηγεί σε παραγωγή ενέργειας με μηδενικό ανθρακικό αποτύπωμα. Έτσι, επιτυγχάνεται τόσο η μείωση των αερίων του θερμοκηπίου όσο και η αύξηση του ποσοστού των ΑΠΕ στο ενεργειακό ισοζύγιο.

Αν και στην πλειοψηφία των κυψελών καυσίμου η παρουσία CO στο ρεύμα τροφοδοσίας αποτελεί δηλητήριο για τους καταλύτες τους π.χ. στις κυψέλες καυσίμου PEM, η τροφοδοσία καυσίμων διαφορετικών του υδρογόνου, όπως οι υδρογονάνθρακες, το αέριο σύνθεσης και το CO είναι εφικτή στα SOFCs λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας τους. Παρόλα αυτά, είναι δυνατό να δημιουργηθούν προβλήματα εξαιτίας της εναπόθεσης άνθρακα στο ηλεκτρόδιο της ανόδου που θα οδηγήσουν στη βαθμιαία υποβάθμιση της λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου.

Λαμβάνοντας υπόψη το σημαντικό ρόλο που δύνανται να διαδραματίσουν οι κυψέλες καυσίμου στα σύγχρονα ενεργειακά ζητήματα, στην παρούσα διδακτορική διατριβή αναπτύχθηκε ένα υπολογιστικό μοντέλο για τη διερεύνηση της απόδοσης μιας κυψέλης καυσίμου στερεού οξειδίου σε διάφορες συνθήκες λειτουργίας και με χρήση διαφορετικών καυσίμων. Ειδικότερα, μελετήθηκαν τα φαινόμενα μεταφοράς (μεταφορά ορμής, θερμότητας, μάζας και φορτίου) που λαμβάνουν χώρα στην κυψέλη καυσίμου και εξετάστηκε η επίδραση των διαφόρων λειτουργικών παραμέτρων όπως η σύσταση του καυσίμου και το επιβαλλόμενο δυναμικό τόσο στην κατανομή των χημικών ειδών και στο θερμοκρασιακό προφίλ όσο και στο παραγόμενο ρεύμα. Παράλληλα, μέσω θερμοδυναμικής μελέτης έγινε προσπάθεια να εκτιμηθεί το ενδεχόμενο εναπόθεσης άνθρακα στο ηλεκτρόδιο της ανόδου.

Στις προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν παράλληλα με τις τροφοδοσίες του υδρογόνου και του μεθανίου εξετάστηκε συμπληρωματικά και η τροφοδοσία του βιοαερίου, η οποία προς το παρόν μελετάται μόνο θερμοδυναμικά στην τρέχουσα βιβλιογραφία. Επιπρόσθετα, στην παρούσα εργασία θεωρήθηκε ότι η ηλεκτροοξείδωση του CO λαμβάνει χώρα στην άνοδο παράλληλα με την καύση του H₂. Οι

ηλεκτροχημικές αυτές αντιδράσεις θεωρήθηκε ότι πραγματοποιούνται στην τριεπιφάνεια αέριας φάσης / καταλύτη / ηλεκτρολύτη και δεν ορίστηκαν ως συνοριακή συνθήκη σε μια επιφάνεια όπως είναι η συνήθης πρακτική. Τέλος, επισημαίνεται ότι η επίλυση σε τρεις διαστάσεις των συζευγμένων εξισώσεων που περιγράφουν τα φαινόμενα μεταφοράς λαμβάνοντας υπόψη το σύνολο των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται στην κυψέλη καυσίμου, οδηγώντας έτσι σε ολοκληρωμένη περιγραφή της συμπεριφοράς μιας κυψέλης καυσίμου τύπου SOFC αποτελεί σημαντική συνεισφορά της παρούσας διατριβής.

Αναλυτικότερα, αφού παρουσιάστηκε αναλυτικά το μοντέλο που δημιουργήθηκε (μαθηματικό υπόβαθρο, συνοριακές συνθήκες, παραδοχές κτλ.) στο Κεφάλαιο 3, πραγματοποιήθηκε η σύγκριση του με πειραματικά αποτελέσματα που διατίθενται στη διεθνή βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 4). Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν οι πειραματικές μετρήσεις των Suwanwarangkul et al. [1] που διεξήχθησαν σε μια μοναδιαία κυψέλη καυσίμου τύπου SOFC σε μορφή δισκίου (κυψέλη καυσίμου SOFC γεωμετρίας button cell). Το μοντέλο εφαρμόστηκε σε μια κυψέλη καυσίμου δύο διαστάσεων και εξετάστηκαν οι καμπύλες δυναμικού – πυκνότητας ρεύματος που προέκυψαν από τις προσομοιώσεις αλλά και από τα αντίστοιχα πειραματικά αποτελέσματα. Διαπιστώθηκε ότι και για τις τρεις τροφοδοσίες που εξετάστηκαν, σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, τα αποτελέσματα της προσομοίωσης πιστοποιούνται από τα αντίστοιχα πειραματικά. Όμως για υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος, οι καμπύλες των προσομοιώσεων, ενώ είναι σχεδόν ταυτόσημες με τα πειραματικά αποτελέσματα για τις τροφοδοσίες του υδρογόνου και του αερίου σύνθεσης, φαίνεται να υπερβαίνουν ελαφρώς τις πειραματικές μετρήσεις δυναμικού – πυκνότητας ρεύματος για την τροφοδοσία του CO. Θεωρήθηκε ότι οι αποκλίσεις αυτές πιθανό να οφείλονται στην κινητική της ηλεκτρο-οξειδωσης του CO, για την οποία οι σχετικές βιβλιογραφικές εκτιμήσεις είναι λίγες και σε αρχικό στάδιο, ενώ πιθανώς να οφείλονται και στην εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια της ανόδου της πειραματικής κυψέλης, κάτι που δεν λήφθηκε υπόψη κατά την προσομοίωση. Παρόλα αυτά, λαμβάνοντας υπόψη τεχνικές δυσκολίες στην προσπάθεια απόκτησης των καμπυλών δυναμικού – πυκνότητας ρεύματος από τα αντίστοιχα σχήματα των Suwanwarangkul et al. [1], θεωρήθηκε ότι οι αποκλίσεις αυτές, καθώς είναι σχετικά μικρές, δεν είναι ιδιαίτερα σημαντικές οπότε το προτεινόμενο μοντέλο μπορεί να προβλέψει ικανοποιητικά τις πειραματικές μετρήσεις.

Επιπρόσθετα, για την κατανόηση της συμπεριφοράς της πειραματικής κυψέλης καυσίμου μελετάται περαιτέρω στο ίδιο κεφάλαιο (Κεφάλαιο 4) η τροφοδοσία του αερίου σύνθεσης και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης που αφορούν στη θερμοκρασιακή κατανομή στο ηλεκτροχημικό κελί αλλά και στην κατανομή των κλασμάτων μάζας των διαφόρων χημικών ειδών, τα οποία επηρεάζονται τόσο από τα φαινόμενα μεταφοράς όσο και από τις ομογενείς και ετερογενείς διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην κυψέλη καυσίμου. Σημειώνεται ότι οι συνθήκες λειτουργίας καθώς και η σύσταση του μείγματος τροφοδοσίας της προσομοίωσης ταυτίζονται με τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα των Suwanwarangkul et al. [1]. Διαπιστώθηκε τέλος ότι η αντίδραση μετατόπισης της ισορροπίας του υδραερίου διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στις κατανομές τόσο της θερμοκρασίας όσο και των χημικών ειδών και δεν πρέπει να αγνοείται.

Το μοντέλο που αναπτύχθηκε και πιστοποιήθηκε επαρκώς με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα των Suwanwarangkul et al. [1] εφαρμόστηκε σε μια τρισδιάστατη κυψέλη καυσίμου τύπου SOFC επίπεδης γεωμετρίας τροφοδοτούμενη με διάφορα συμβατικά καύσιμα και βιοκαύσιμα για τη μελέτη των διαφόρων φαινομένων που λαμβάνουν χώρα και τον υπολογισμό της συνολικής απόδοσης. Κατά την άμεση τροφοδοσία με υψηλής καθαρότητας μείγμα υδρογόνου (99% κ.ό. H_2 / 1% κ.ό. H_2O) και μείγμα μονοξειδίου του άνθρακα (99% κ.ό. CO και 1% κ.ό. CO_2), παρατηρήθηκε ότι και για τις δύο τροφοδοσίες οι χωρικές κατανομές των εμπλεκόμενων χημικών ειδών αν και επηρεάζονται από φαινόμενα διάχυσης και συναγωγής, καθορίζονται κατά κύριο λόγο από τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Καθώς το οξειδωτικό μέσο (O_2) βρίσκεται σε περίσσεια στο θάλαμο της καθόδου, τα ηλεκτρο-ενεργά είδη, δηλαδή το H_2 και το CO και η διαθεσιμότητά τους (επαρκής παροχή καυσίμου μείγματος) είναι αυτά από τα οποία εξαρτάται και η τελική παραγωγή ρεύματος στην κυψέλη καυσίμου. Επίσης, σε συμφωνία με πειραματικές μετρήσεις που διατίθενται στη βιβλιογραφία, παρατηρήθηκε ότι η κατανάλωση του υδρογόνου είναι μεγαλύτερη από αυτή του μονοξειδίου του άνθρακα στις ίδιες συνθήκες λειτουργίας (όμοια παροχή, θερμοκρασία εισόδου των καυσίμων και δυναμικό λειτουργίας) καθώς ο ρυθμός της ηλεκτροχημικής οξείδωσης του CO στο ηλεκτρόδιο της ανόδου είναι χαμηλότερος από τον αντίστοιχο του υδρογόνου.

Κατά την τροφοδοσία με αέριο σύνθεσης (η σύσταση του οποίου είναι η ίδια που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα των Suwanwarangkul et al.), και σε αντιστοιχία

με τα συμπεράσματα που προέκυψαν κατά τη μελέτη της μοναδιαίας κυψέλης καυσίμου σε μορφή δισκίου (Κεφάλαιο 4), παρατηρήθηκε ότι η αντίδραση μετατόπισης της ισορροπίας του υδραερίου είναι ιδιαίτερα σημαντική στην κατανομή των χημικών ειδών και κατ' επέκταση στην απόδοση της κυψέλης καυσίμου. Παράλληλα, διαπιστώθηκε ότι η αύξηση του CO στο μείγμα εισόδου του αερίου σύνθεσης οδηγεί σε θέρμανση της διάταξης ανόδου/ηλεκτρολύτη/καθόδου, λόγω ενίσχυσης της εξώθερμης ηλεκτρο-οξειδωσης του CO, δεδομένου ότι η ενθαλπία καύσης του είναι υψηλότερη συγκριτικά με αυτή του υδρογόνου.

Αναφορικά με την απόδοση της κυψέλης καυσίμου και συγκρίνοντας τα διαφορετικά μείγματα που εξετάστηκαν, σημειώνεται ότι κατά την τροφοδοσία μειγμάτων υψηλής καθαρότητας σε υδρογόνο παρατηρούνται οι υψηλότερες τιμές της πυκνότητας ισχύος για τις ίδιες συνθήκες λειτουργίας στην είσοδο του SOFC. Επιπρόσθετα, για τις τροφοδοσίες του αερίου σύνθεσης διαπιστώθηκε ότι η σταδιακή αντικατάσταση του H₂ από το CO περιορίσε μόνο μερικώς την παραγόμενη πυκνότητα ισχύος. Συνεπώς, διαπιστώθηκε ότι είναι δυνατή η χρήση καυσίμων που προέρχονται από την αναμόρφωση των υδρογονανθράκων ή και ακόμα από την αεριοποίηση της βιομάζας (μειγμάτων H₂, H₂O, CO, CO₂ και N₂), στις κυψέλες καυσίμου τύπου SOFC με ικανοποιητικές αποδόσεις.

Αξιοποιώντας τη δυνατότητα για εσωτερική αναμόρφωση στις κυψέλες καυσίμου τύπου SOFC, στη συνέχεια της διδακτορικής διατριβής εξετάστηκε μια κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου η οποία τροφοδοτείται με μείγμα μεθανίου και υδρατμών σε διάφορες αναλογίες. Καθώς η ατμο-αναμόρφωση του μεθανίου είναι πιο γρήγορη από τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, η κατανάλωση του CH₄ και των υδρατμών πραγματοποιήθηκε στην είσοδο της κυψέλης καυσίμου. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι η αύξηση του μεθανίου στο μείγμα εισόδου έχει ως αποτέλεσμα την αυξημένη παραγωγή των ηλεκτρο-ενεργών ειδών, CO και H₂, η ηλεκτροχημική οξειδωση των οποίων οδήγησε τελικά σε υψηλότερη παραγωγή ισχύος.

Όσον αφορά στη μετάδοση θερμότητας, διαπιστώθηκε ότι στις κυψέλες καυσίμου εσωτερικής αναμόρφωσης, κρίσιμο φαινόμενο είναι η ψύξη της κυψέλης λόγω των ισχυρά ενδόθερμων αντιδράσεων ιδιαίτερα στην είσοδο της κυψέλης όπου επικρατεί η ατμο-αναμόρφωση του μεθανίου έναντι των εξώθερμων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Το φαινόμενο αυτό περιορίστηκε κατά τη λειτουργία της κυψέλης σε χαμηλά δυναμικά, δηλαδή σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος. Επίσης, η χρήση

χαμηλών δυναμικών οδήγησε σε θέρμανση της κυψέλης καυσίμου προς την έξοδο της, όμως αυτές οι κλίσεις θερμοκρασίας στην περιοχή αυτή ήταν πιο ομαλές. Αξίζει να επισημανθεί ότι η ψύξη στην είσοδο περιορίστηκε από τη χρήση αραιών μειγμάτων CH_4 τα οποία όμως ελάττωσαν την πυκνότητα ισχύος και μετατόπισαν τη μέγιστη ισχύ σε χαμηλότερα δυναμικά. Η θερμοκρασία της κυψέλης καυσίμου διατηρήθηκε σε υψηλά επίπεδα και περιορίστηκαν οι θερμοκρασιακές διακυμάνσεις σε όλο το μήκος του ηλεκτροχημικού κελιού.

Λαμβάνοντας υπόψη ότι ένα από τα βασικότερα προβλήματα των κυψελών καυσίμου τύπου SOFC είναι η εναπόθεση άνθρακα στο ανοδικό ηλεκτρόδιο, πραγματοποιήθηκε θερμοδυναμική μελέτη ώστε να εκτιμηθεί εάν ευνοείται ή παρεμποδίζεται θερμοδυναμικά η εναπόθεση άνθρακα. Για τις αναλογίες μεθανίου/ατμού που εξετάστηκαν βρέθηκε ότι είναι θερμοδυναμικά πιθανή η εναπόθεση άνθρακα στην άνοδο, αλλά περιορίστηκε μόνο στην περιοχή της εισόδου της κυψέλης καυσίμου. Επιπλέον, η αύξηση της συγκέντρωσης των υδρατμών στην τροφοδοσία είχε θετικά αποτελέσματα για την αποτροπή σχηματισμού άνθρακα. Εξετάζοντας περαιτέρω την εναπόθεση άνθρακα στο εσωτερικό πλέον του ανοδικού ηλεκτροδίου, διαπιστώθηκε ότι ευνοείται ο σχηματισμός άνθρακα στη διεπιφάνεια ανόδου/ηλεκτρολύτη καθώς μειώνεται η συγκέντρωση των υδρατμών. Επιπρόσθετα, για τις συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου, αποδείχθηκε ότι ο αποτρεπτικός ρόλος της αντίστροφης αντίδρασης Boudouard για το σχηματισμό άνθρακα ήταν ιδιαίτερα σημαντικός. Γενικά, στα SOFCs εσωτερικής αναμόρφωσης σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα, για την αποφυγή απενεργοποίησης του καταλύτη προτείνεται η λειτουργία της κυψέλης καυσίμου σε χαμηλά δυναμικά.

Στο τελευταίο κεφάλαιο, θεωρώντας ιδιαίτερα σημαντική τη συμβολή των βιοκαυσίμων στο ενεργειακό ισοζύγιο, επιχειρήθηκε η προσομοίωση μιας κυψέλης καυσίμου με τροφοδοσία μειγμάτων βιοαερίου/υδρατμών. Υπολογίζοντας τις συγκεντρώσεις των χημικών ειδών, τις θερμοκρασιακές διακυμάνσεις και την παραγόμενη πυκνότητα ρεύματος, μελετήθηκαν οι θέσεις όπου αναπτύσσονται οι θερμικές τάσεις, εκτιμήθηκε το ενδεχόμενο για εναπόθεση άνθρακα στο ηλεκτρόδιο της ανόδου και υπολογίστηκε η συνολική απόδοση. Σε αντιστοιχία με το προηγούμενο κεφάλαιο, παρατηρήθηκε πτώση της θερμοκρασίας στην είσοδο της κυψέλης καυσίμου εξαιτίας της ενδόθερμης ατμο-αναμόρφωσης του μεθανίου. Δεδομένου ότι οι κλίσεις της θερμοκρασίας είναι ενδεικτικές για την ανάπτυξη

θερμικών τάσεων, στις προσομοιώσεις οι μέγιστες τιμές κλίσης της θερμοκρασίας που μετρήθηκαν κυμάνθηκαν μεταξύ 10-12 K/cm και εμφανίστηκαν στα πρώτα εκατοστά της κυψέλης καυσίμου. Παρατηρήθηκε επίσης ότι οι τιμές αυτές δεν επηρεάστηκαν σημαντικά από την αναλογία H_2O/CO_2 .

Με βάση τη θερμοδυναμική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε βρέθηκε ότι στις συγκεκριμένες λειτουργικές συνθήκες και για τους εξεταζόμενους λόγους μειγμάτων $CH_4/CO_2/H_2O$ δεν ευνοείται η εναπόθεση άνθρακα στην άνοδο. Για τη δεδομένη κυψέλη καυσίμου και για τα εξεταζόμενα μείγματα βιοαερίου βρέθηκε ότι και σε αυτή την περίπτωση η αντίδραση Boudouard συμβάλλει στην αποφυγή σχηματισμού άνθρακα. Μελετώντας τις καμπύλες δυναμικού λειτουργίας – πυκνότητας ρεύματος – πυκνότητας ισχύος (V-I-P), διαπιστώθηκε ότι για το ισο-μοριακό μείγμα βιοαερίου μεγιστοποιήθηκε η παραγόμενη πυκνότητα ισχύος, γεγονός το οποίο βρίσκεται σε συμφωνία με πειραματικές μετρήσεις. Επιπρόσθετα, παρατηρήθηκε ότι η αραίωση του μείγματος βιοαερίου με υδρατμούς οδήγησε σε μείωση της πυκνότητας ισχύος.

Συνολικά, από τις προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή διαπιστώθηκε ότι το καύσιμο τροφοδοσίας διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στη λειτουργία και απόδοση της κυψέλης καυσίμου. Εκτός από το πιο συνηθισμένο καύσιμο των κυψελών καυσίμου, το υδρογόνο, εξετάστηκαν πιο εμπορικά καύσιμα όπως το φυσικό αέριο αλλά και ανανεώσιμες τροφοδοσίες όπως το βιοαέριο και βρέθηκε ότι η χρήση τους στα SOFCs είναι εφικτή με ικανοποιητικές αποδόσεις. Οι μελέτες προσομοίωσης που πραγματοποιήθηκαν δύνανται να συμβάλλουν στον αποτελεσματικότερο σχεδιασμό των κυψελών καυσίμου καθώς αποκτώνται πληροφορίες για την παραγόμενη πυκνότητα ισχύος με τα διάφορα μείγματα τροφοδοσίας. Παράλληλα, καθορίζονται οι θερμοκρασιακές κλίσεις που είναι κρίσιμες για τη μηχανική αντοχή των υλικών και ευθύνονται για την αστοχία του συστήματος της κυψέλης καυσίμου. Επιπρόσθετα, εντοπίζεται το δυναμικό λειτουργίας όπου επιτυγχάνεται η μέγιστη πυκνότητα ισχύος, ανάλογα με το καύσιμο που χρησιμοποιείται. Κατά την τροφοδοσία μειγμάτων πέρα από το H_2 , η λειτουργία της κυψέλης καυσίμου περιγράφεται από ένα πολύπλοκο δίκτυο φυσικοχημικών και ηλεκτροχημικών δράσεων που περιλαμβάνει αντιδράσεις στην αέρια φάση, στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και στην ενεργή ηλεκτροχημική ζώνη. Έτσι, μέσω του μοντέλου που αναπτύχθηκε μπορεί να επιτευχθεί καλύτερη προσομοίωση της πραγματικής λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου.

Ειδικότερα, διαπιστώνοντας την ύπαρξη θερμοκρασιακών διακυμάνσεων στο ηλεκτροχημικό κελί, κατά την άμεση τροφοδοσία μειγμάτων πέραν του υδρογόνου, θεωρείται ότι οι μαθηματικές προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν μπόρεσαν να τις ποσοτικοποιήσουν, να εντοπίσουν τις θέσεις τους και να προτείνουν τρόπους για τον περιορισμό τους. Βρέθηκε ότι οι θερμοκρασιακές μεταβολές στο εσωτερικό της κυψέλης καυσίμου, οι οποίες σχετίζονται άμεσα με τη θερμική αντοχή και συμβατότητα των χρησιμοποιούμενων υλικών καθώς επίσης και με τις απαιτήσεις σε ψύξη, ήταν πιο έντονες στην είσοδο του ανοδικού θαλάμου λόγω της ενδοθερμικότητας των αντιδράσεων αναμόρφωσης.

Επίπρόσθετα, η παραγόμενη ισχύς σαφώς εξαρτάται από την περιεκτικότητα σε καύσιμο, αλλά το τελικό αποτέλεσμα επηρεάζεται σημαντικά από την κινητική και ισορροπία των επιμέρους αντιδράσεων. Για την αποφυγή εναποθέσεων άνθρακα στην επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου, το οποίο πειραματικά έχει αποδειχθεί ότι οδηγεί στη βαθμιαία υποβάθμιση της απόδοσης της κυψέλης καυσίμου, βρέθηκε ότι ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στην αναλογία καυσίμου προς οξειδωτικό σε όλη την επιφάνεια της ανόδου. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι η ταυτόχρονη μελέτη των φαινομένων μεταφοράς και των αντιδράσεων (καταλυτικών, ηλεκτρο-καταλυτικών και αντιδράσεων στην αέρια φάση) καθώς και η πραγματοποίηση των προσομοιώσεων συνεκτιμώντας την επίδραση των τριών διαστάσεων, οδήγησε σε λεπτομερή περιγραφή της λειτουργίας των κυψελών καυσίμου τύπου SOFC και σε βαθύτερη κατανόηση των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα.

8.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Μολονότι καταβάλλονται σημαντικές προσπάθειες τα τελευταία χρόνια ώστε να μελετηθούν οι κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου, ακόμη υπάρχουν πολλά πεδία που χρήζουν ιδιαίτερης προσοχής και περαιτέρω έρευνας. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκαν ορισμένες μόνο από τις ελλείψεις που διαπιστώθηκαν στη διεθνή βιβλιογραφία. Στην κατεύθυνση αυτή, παρακάτω παρουσιάζονται προτάσεις για μελλοντική έρευνα στο ευρύ αυτό πεδίο.

Πρώτα απ' όλα, προτείνεται η μελέτη μη συμβατικών τροφοδοσιών όπως η μεθανόλη και ο στερεός άνθρακας (direct coal). Στα SOFCs ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που αντιμετωπίζεται κατά την άμεση τροφοδοσία

καύσιμων που εμπεριέχουν άνθρακα είναι η εναπόθεση του στα ηλεκτρόδια και η απενεργοποίηση του καταλύτη. Στη λύση αυτού του προβλήματος αναμένεται να συμβάλλει ουσιαστικά η μαθηματική προσομοίωση με την εισαγωγή των κατάλληλων αντιδράσεων σχηματισμού άνθρακα (αντίδραση Boudouard και αντίδραση πυρόλυσης του μεθανίου), την ένταξη της ηλεκροξειδωσής του στο μοντέλο και τη διεξαγωγή λεπτομερούς κινητικής μελέτης αλλά και η περαιτέρω ανάπτυξη δυναμικών μοντέλων.

Επιπρόσθετα, σημαντικό ρόλο στην απόδοση και τη συμπεριφορά μιας κυψέλης καυσίμου διαδραματίζουν το είδος, τα γεωμετρικά μεγέθη, τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη καθώς και ο καταλύτης που χρησιμοποιείται, ο οποίος προωθεί ή όχι την ηλεκτροχημική καύση του CO παράλληλα με αυτή του H₂ και πιθανό να παρουσιάζει ανοχή σε θειούχες ενώσεις. Συνεπώς, προτείνεται η εξέταση νέων υλικών που θα οδηγούν σε βελτιωμένες αποδόσεις.

Παράλληλα, εκτός από τη μελέτη συμβατικών γεωμετριών στα SOFCs (επίπεδη και κυλινδρική), η προσομοίωση μοναδιαίων κυψελών καυσίμου ή και συστοιχιών τους με καινοτόμες γεωμετρίες αναμένεται ότι θα έχει θετικά αποτελέσματα στην εξέλιξη αυτών των συγκεκριμένων ηλεκτροχημικών διατάξεων. Επιπρόσθετα, κατανοώντας τη σημαντικότητα των θερμοκρασιακών μεταβολών στην κυψέλη καυσίμου, για τη δημιουργία ενός ακριβέστερου θερμικού μοντέλου προτείνεται η εισαγωγή της ακτινοβολίας και η μελέτη των επιδράσεων της.

8.3 Βιβλιογραφία

- [1] R. Suwanwarangkul, E. Croiset, E. Entchev, S. Charojrochkul, M.D. Pritzker, M.W. Fowler, P.L. Douglas, S. Chewathanakup and H. Mahaudom, Experimental and modelling study of solid oxide fuel cell operating with syngas fuel, *Journal of Power Sources* 37 (1994) 3323–3341.

9 Λίστα συμβόλων

Λατινικοί χαρακτήρες

a_a	ανοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου [-]
a_c	καθοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου [-]
a'_{ij}	εκθέτες συγκεντρώσεων της προς τα δεξιά αντίδρασης (εξ. 3.13) [-]
a''_{ij}	εκθέτες συγκεντρώσεων της προς τα αριστερά αντίδρασης (εξ. 3.13) [-]
a'_{ij}	στοιχειομετρικός συντελεστής του χημικού είδους i της προς τα δεξιά αντίδρασης j (εξ. 3.15) [-]
a''_{ij}	στοιχειομετρικός συντελεστής του χημικού είδους i της προς τα αριστερά αντίδρασης j (εξ. 3.15) [-]
a_{i_e}	εκθέτης των συγκεντρώσεων αναφορικά με τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις (εξ. 3.50) [-]
A	προ-εκθετική σταθερά της εξίσωσης Arrhenius (εξ. 3.14) [οι μονάδες εξαρτώνται από τους εκθέτες των συγκεντρώσεων]
A/V	αναλογία επιφάνειας προς όγκο [m^{-1}]
$[A/V]_{eff}$	αναλογία ειδικής καταλυτικής επιφάνειας προς τον όγκο [m^{-1}]
A_e	επιφάνεια μιας πλευράς e του υπολογιστικού όγκου (κελιού) [m^2]

B_i	χημικό σύμβολο του χημικού είδους i που συμμετέχει στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις [-]
b_{ij}''	στοιχειομετρικός συντελεστής ηλεκτροχημικών αντιδράσεων για τα προϊόντα [-]
b_{ij}'	στοιχειομετρικός συντελεστής ηλεκτροχημικών αντιδράσεων για τα αντιδρώντα [-]
C_i	μοριακή συγκέντρωση του χημικού είδους i [$mol\ m^{-3}$]
$C_{i,w}$	μοριακή συγκέντρωση του αντιδρώντος χημικού είδους i στη διεπιφάνεια στερεού - αέριας φάσης των πόρων [$mol\ m^{-3}$]
$C_{i,ref}$	μοριακή συγκέντρωση του χημικού είδους i στην κατάσταση αναφοράς στην είσοδο [$mol\ m^{-3}$]
D_i	συντελεστής διάχυσης μάζας του χημικού είδους i στο μείγμα [$m^2\ s^{-1}$]
$D_{i,eff}$	ειδικός συντελεστής διάχυσης μάζας του χημικού είδους i [$m^2\ s^{-1}$]
$D_{i,Kn}$	συντελεστής διάχυσης Knudsen [$m^2\ s^{-1}$]
d_p	μέση διάμετρος των πόρων [m]
E_a	ενέργεια ενεργοποίησης [$Jmol^{-1}$]
E^0	ιδανικό πρότυπο δυναμικό στους 289K [V]
F	σταθερά Faraday, 96485,309 [$Cmol^{-1}$]
ΔG^0	μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs στους 298 K [$kJmol^{-1}$]
HHV	ανώτερη θερμογόνο δύναμη [$kJmol^{-1}$]
ΔH_{rxn}^o	ενθαλπία σχηματισμού μιας αντίδρασης [$kJmol^{-1}$]
h_i	ενθαλπία χημικού είδους i [Jkg^{-1}]
h	συνολική ενθαλπία του ρευστού [Jkg^{-1}]
h_s	ενθαλπία της στερεάς φάσης του πορώδους μέσου [Jkg^{-1}]

I	ρεύμα [A]
\underline{I}	μοναδιαίος πίνακας [-]
i	πυκνότητα ρεύματος [$A m^{-2}$]
\underline{i}	πυκνότητα ρεύματος [$A m^{-2}$]
\underline{i}_F	πυκνότητας ρεύματος για την ιοντική φάση [$A m^{-2}$]
\underline{i}_S	πυκνότητας ρεύματος για την ηλεκτρονιακή φάση [$A m^{-2}$]
\underline{J}_i	μαζική ροή του χημικού είδους i [$kgm^{-2}s^{-1}$]
j_T	ρεύμα μεταφοράς [$A m^{-3}$]
j_0	πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής [$A m^{-2}$]
j_0^{anodic}	πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής της ανοδικής αντίδρασης [$A m^{-3}$]
$j_0^{cathodic}$	πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής της καθοδικής αντίδρασης [$A m^{-3}$]
Kn	αριθμός Knudsen [-]
k	θερμική αγωγιμότητα μείγματος [$Wm^{-1}K^{-1}$]
k_i	ατομική θερμική αγωγιμότητα του αέριου χημικού είδους i [$Wm^{-1}K^{-1}$]
k_{eff}	ειδική θερμική αγωγιμότητα του μείγματος [$Wm^{-1}K^{-1}$]
k_F	θερμική αγωγιμότητα των πόρων [$Wm^{-1}K^{-1}$]
k_S	θερμική αγωγιμότητα της στερεάς φάση του πορώδους μέσου [$Wm^{-1}K^{-1}$]
k_f	κινητική σταθερά της προς τα δεξιά (forward) αντίδρασης [οι μονάδες εξαρτώνται από τους εκθέτες των συγκεντρώσεων]
k_r	κινητική σταθερά της προς τα αριστερά (reverse) αντίδρασης [οι μονάδες εξαρτώνται από τους εκθέτες των συγκεντρώσεων]
M_i	μοριακό βάρος του χημικού είδους i [kg/mol]
N	αριθμός των k αέριων χημικών ειδών στο σύστημα [-]

N_{el}	αριθμός των αέριων χημικών ειδών που συμμετέχουν στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις [-]
N_g	αριθμός των i αέριων χημικών ειδών στο σύστημα [-]
N_{rxn}	αριθμός των χημικών αντιδράσεων στο σύστημα [-]
\underline{n}	μοναδιαίο διάνυσμα κάθετο σε επιφάνεια [-]
P	πίεση [Pa]
q_j	ρυθμός εξέλιξης της χημικής αντίδρασης j [$mol\ m^{-3}s^{-1}$]
\underline{q}	ροή θερμότητας [$Jm^{-2}s^{-1}$]
R	παγκόσμια σταθερά αερίων, 8,314 [$Jmol^{-1}K^{-1}$]
\dot{r}_i	ογκομετρικός ρυθμός παραγωγής χημικού είδους i [$mol\ m^{-3}s^{-1}$]
\dot{S}_j	ρυθμός της επιφανειακής αντίδρασης j [$mol\ m^{-2}s^{-1}$]
Sc	αριθμός Schmidt [-]
t	χρόνος [s]
T	θερμοκρασία [K]
T_F	θερμοκρασία ρευστού στους πόρους του πορώδους υλικού [K]
T_S	θερμοκρασία στερεού τμήματος του πορώδους υλικού [K]
T^*	αδιάστατη θερμοκρασία [-]
\underline{U}	ταχύτητα [ms^{-1}]
\tilde{U}	μέση ταχύτητα [ms^{-1}]
\underline{u}_g	ταχύτητα Darcy [ms^{-1}]
Uf_{H_2}	συντελεστής χρησιμοποίησης του υδρογόνου [%]
Uf_{O_2}	συντελεστής χρησιμοποίησης του οξυγόνου [%]
Vc	δυναμικό λειτουργίας κυψέλης καυσίμου [V]

v_{ij}'	στοιχειομετρικός συντελεστής του χημικού είδους i της προς τα δεξιά αντίδρασης j [-]
v_{ij}''	στοιχειομετρικός συντελεστής του χημικού είδους i της προς τα αριστερά αντίδρασης j [-]
v_{ij}	συντελεστής σύμφωνα με την εξ. 3.11 [-]
Y_i	κλάσμα μάζας του i χημικού είδους [-]
Y_k	κλάσμα μάζας του k χημικού είδους [-]
$Y_{i,w}$	κλάσμα μάζας του χημικού είδους i στη διεπιφάνεια στερεού - ρευστού [-]
$Y_{i,p}$	κλάσμα μάζας του i χημικού είδους στους πόρους [-]
x	άξονας των x [-]
y	άξονας των y [-]
z	άξονας των z [-]

Ελληνικοί χαρακτήρες

δ	μήκος διάχυσης [m]
ε	πορώδες [-]
ε_c	χαρακτηριστική ενέργεια Lennard-Jones [K]
η	υπέρταση [V]
θ	υπολογιστικός όγκος ελέγχου
κ	διαπερατότητα [m^2]
κ_B	σταθερά Boltzmann, $1,38 \cdot 10^{-23}$ [JK^{-1}]
λ	μέση ελεύθερη διαδρομή των αερίων [m]
Λ_i	χημικό σύμβολο του χημικού είδους i που συμμετέχει στις αντιδράσεις στην αέρια φάση [-]
μ	δυναμικό ιξώδες μείγματος [$kgm^{-1}s^{-1}$]

μ_i	δυναμικό ιξώδες χημικού είδους i [$kgm^{-1}s^{-1}$]
μ_k	δυναμικό ιξώδες χημικού είδους k [$kgm^{-1}s^{-1}$]
ρ	πυκνότητα (μάζας) του μείγματος [kgm^{-3}]
ρ_s	πυκνότητα στερεής φάσης του πορώδους μέσου [kgm^{-3}]
ρ_w	πυκνότητα της αέρια φάσης στη διεπιφάνεια στερεού – ρευστού [kgm^{-3}]
σ	ηλεκτρική αγωγιμότητα [$\Omega^{-1}m^{-1}$]
σ_F	ηλεκτρική αγωγιμότητα της ιοντικής φάσης [$\Omega^{-1}m^{-1}$]
σ_s	ηλεκτρική αγωγιμότητα της στερεάς φάσης [$\Omega^{-1}m^{-1}$]
σ_i	χαρακτηριστική διάμετρος του μορίου [Angstroms]
τ	δεδαλώδες [-]
$\underline{\underline{\tau}}$	τανυστής διατμητικών τάσεων [Nm^{-2}]
Φ_{ik}	παράμετρος Chapman-Enskog [-]
φ_F	ιοντικό δυναμικό στους πόρους [V]
φ_s	ηλεκτρονιακό δυναμικό της στερεά φάση του πορώδους μέσου [V]
$\dot{\omega}_i$	μαζικός ρυθμός παραγωγής/καταστροφής του χημικού είδους i [$kgm^{-3}s^{-1}$]
Ω_μ	πιθανότητα προσκόλλησης (collision integral) [-]
Ω_κ	πιθανότητα προσκόλλησης (collision integral) [-]

Εκθέτης

a_{i_e}	εκθέτης ηλεκτροχημικών συγκεντρώσεων (εξ. 3.50) [-]
γ_α	εκθέτης θερμοκρασίας (εξ. 3.14) [-]
γ_β	εκθέτης πίεσης (εξ. 3.14) [-]
θ	προγενέστερο χρόνο [-]

Δείκτης

<i>atm</i>	ατμοσφαιρική πίεση ($101,35 \times 10^5$ Pa) [-]
<i>e</i>	πλευρά υπολογιστικού όγκου [-]
<i>i</i>	χημικό είδος <i>i</i> [-]
<i>j</i>	αντίδραση <i>j</i> [-]
<i>k</i>	χημικό είδος <i>k</i> [-]
<i>m</i>	αριθμός ατόμων υδρογόνου στο καύσιμο $C_n H_m O_p$ [-]
<i>n</i>	αριθμός των ατόμων άνθρακα στο καύσιμο $C_n H_m O_p$ [-]
<i>p</i>	αριθμός ατόμων οξυγόνου στο καύσιμο $C_n H_m O_p$ [-]